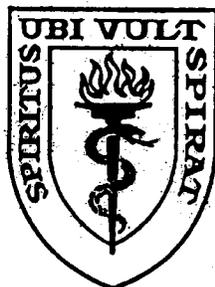


**UNIVERSIDAD PERUANA CAYETANO HEREDIA**  
**ESCUELA PERUANA DE POST GRADO VICTOR ALZAMORA CASTRO**



**EVALUACION Y ESTANDARIZACION DEL ANALISIS POR  
ACTIVACION NEUTRONICA SEGUN EL METODO DEL  
k-sub GERO EN EL REACTOR NUCLEAR RP-10.**

**ESTUDIO PRELIMINAR EMPLEANDO IRRADIACIONES CORTAS**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
CON MENCION EN QUIMICA**

**Eduardo Haroldo Montoya Rossi**

**LIMA - PERU**  
**1995**

El que suscribe, Asesor de la presente tesis  
deja constancia que han revisado y corregido  
la misma, habiendo realizado el interesado las  
modificaciones correspondientes.

Profesor Juan Jimenez Bendezú., MC.

## AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo no hubiese sido posible sin el valioso apoyo de las siguientes personas e instituciones a las que deseo agradecer sinceramente:

Al MSc. Juan Jimenez Bendezú, Profesor principal de química de la UPCH, maestro y amigo, por su gran paciencia y ayuda como asesor de este trabajo.

A la Inj. Blanca Torres y al Bach. Pablo Mendoza que colaboraron conmigo en la realización y/o repetición de varios de los experimentos.

A la Dra. Marina A. Vasconcellos, y a todo el personal de la División de Radioquímica del IPEN de Brasil, por las facilidades brindadas para el uso del programa VISPENB.

Al Dr. Marcos Cohen de la CNEA de Argentina, por la discusión de diversos aspectos del trabajo.

Al Dr. Richard Olivier de la Universidad de Grenoble, Quien facilitó algunos de los materiales de referencia analizados.

Al Lic. Ricardo Espinosa, Maestro y amigo, ex-investigador del IPEN de Perú y hoy químico dedicado a la industria de la cerveza, Quien facilito una parte importante de la literatura científica citada.

Al Lic. Pedro Rosales, Químico investigador del IVIC de Venezuela por haber facilitado algunos de los artículos publicados recientemente sobre el tema.

Al Organismo Internacional de Energía Atómica de las Naciones Unidas, por haber financiado parcialmente esta investigación, mediante el Contrato de Investigación No. 7744 /RB.

A la Universidad Peruana Cayetano Heredia por las facilidades brindadas durante mi preparación académica en al Escuela de Post Grado Victor Alzamora Castro.

Al Instituto Peruano de Energía Nuclear y a su excelente personal científico y técnico por las facilidades y el interés puestos en este trabajo de investigación.

A mis padres, esposa e hijos

## INDICE

INTRODUCCION-----	01
<u>PARTE TEORICA</u>	
ASPECTOS GENERALES DEL ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA-----	06
EL PROBLEMA DE LA TASA DE REACCION POR NUCLEO-----	09
LA CONVENCION DE HÖGDAHL-----	09
LA CONVENCION DE WESTCOTT-----	13
LA CONVENCION DE STOUGHTON Y HALPERIN-----	14
LA CONVENCION DE BLAAUW - BODE - DE BRUIN-----	16
EL METODO DEL k-SUB-CERO ( $k_0$ )-----	18
DETERMINACION DE LOS VALORES DE $f$ , $\alpha$ -----	27
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
MATERIAL Y METODOS-----	31
Muestras analizadas y estándares utilizados-----	31
Irradiación y contaje-----	33
Calibración de los detectores en eficiencia-----	34
Constantes nucleares-----	34
Procesamiento matemático de los espectros gamma-----	34
Procedimientos de cálculo-----	36
Tratamiento estadístico de datos-----	39
RESULTADOS-----	40
<u>DISCUSION</u>	
Convenciones utilizadas para la tasa de reacción por núcleo---	47
Determinación de los parámetros de la posición de irradiación-	49
Precisión y exactitud de los resultados obtenidos-----	50
Exactitud y precisión elemento por elemento-----	52
Tópicos pendientes de investigación-----	57
Figuras-----	59
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS-----	65
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS-----	67
APENDICES-----	75

## RESUMEN

Se ha estandarizado una posición de irradiación del reactor nuclear RP-10 para el uso del análisis por activación neutrónica según el método del  $k$  sub cero, empleando la convención de Högdahl y se ha evaluado el comportamiento de dicho método respecto a la exactitud y precisión de los resultados obtenidos en el análisis multielemental cuantitativo de diversos materiales certificados de referencia. Para comprobar que el método analítico se encuentra totalmente bajo control estadístico, se ha empleado el método de Heydorn. Se ha constatado que el método es exacto, preciso y confiable para la determinación de aluminio, antimonio, arsénico, bromo, calcio, cloro, cobre, magnesio, manganeso, sodio, titanio, vanadio, zinc y otros elementos. También se discuten, en relación al uso de las constantes  $k$  sub cero, los diversos formalismos empleados para calcular la integral de la tasa de reacción por núcleo en la ecuación de activación.

## INTRODUCCION

El análisis por activación neutrónica es una técnica para la determinación de la composición química elemental, que consiste en la inducción de radiactividad artificial en la muestra, mediante irradiación con neutrones, y en la medición de dicha radiactividad. Esta técnica fue descubierta en Dinamarca por GEORGE von HEVESY y HILDE LEVI (29), quienes publicaron su primer trabajo en 1936. Con el desarrollo de los reactores nucleares de investigación en la segunda mitad de la década de 1940 y de la espectrometría gamma con detectores de yoduro de sodio a comienzos de los años cincuenta, se empezó a desarrollar la teoría y las posibilidades de la técnica para la determinación de elementos traza en muestras diversas. La invención y perfeccionamiento de los detectores semiconductores de alta resolución, durante la década de 1960 y comienzos de los años setenta, hizo posible el análisis instrumental simultáneo de hasta treinta o más elementos químicos. Finalmente los recientes avances en automatización y computación durante las décadas de 1970 y 1980, han hecho posible emplear el análisis por activación neutrónica instrumental, en forma masiva, en estudios de investigación aplicada que involucran grandes números de muestras.

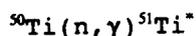
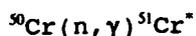
Actualmente el análisis por activación neutrónica instrumental está considerado como un campo relativamente maduro y las innovaciones en metodología son pocas en número. Sin embargo en la revisión bienal de la revista Analytical Chemistry de 1992, el Prof. EHMANN et al (21) señalan que el número de publicaciones sobre el tema es aproximadamente 50 % mayor que el correspondiente al bienio 1989 - 1990, principalmente debido al creciente número de aplicaciones de la técnica.

Entre las características más importantes del análisis por activación neutrónica tenemos las siguientes (50):

- a) Gran variedad de elementos analizables: Alrededor del 70 % de los

elementos naturales tiene propiedades nucleares adecuadas para el análisis por activación neutrónica.

**b) Capacidad de análisis multielemental simultáneo:** La irradiación de la muestra y la espectrometría gamma son procesos analíticos inherentemente multiisotópicos. Los componentes de un espectro y son linealmente aditivos. Además, el decaimiento radiactivo añade la dimensión del tiempo, el cual actúa muchas veces reemplazando las separaciones químicas para resolver componentes que de otra manera se interferirían. Este resulta ser, por ejemplo, el caso de la determinación de cromo y titanio mediante las reacciones



Los dos isótopos radiactivos emiten fotones  $\gamma$  de 320 keV, pero el período de semidesintegración del  $^{51}\text{Ti}$  es de solo 6 minutos mientras el del  $^{51}\text{Cr}$  es de 27 días. Esta gran diferencia permite incluso el análisis simultáneo de ambos elementos (48).

**c) Ausencia casi total de posibilidades de contaminación de la muestra o pérdidas del analito durante la determinación:** La manipulación de la muestra antes de la irradiación es mínima. En general no se requiere ninguna descomposición por fusión o mediante ataque por ácidos como en la mayoría de métodos químicos instrumentales; en consecuencia, no se necesita hacer determinaciones en blanco para corregir los resultados por la presencia de impurezas en los reactivos. Tampoco se sufre por los problemas de pérdidas por volatilización, adsorción, u otras causas inherentes a la etapa de descomposición.

**d) Gran sensibilidad y amplio rango dinámico de trabajo:** En general, se pueden determinar adecuadamente concentraciones que varían entre milésimas de ppm y 100 %. Por otra parte es posible analizar muestras con masas que varíen entre fracciones de miligramo y kilogramos.

e) **Complementariedad respecto a otros métodos:** Existen varios elementos difíciles de analizar mediante métodos químicos pero fácilmente analizables utilizando reacciones nucleares de transmutación, y viceversa. Por otra parte la naturaleza de los errores a los cuales se encuentran sujetos los métodos nucleares es diferente de la de los métodos químicos. Esta propiedad permite la verificación de los resultados para un gran número de elementos, mediante el uso paralelo de los dos tipos de técnicas.

f) **Finalmente, la capacidad multielemental combinada con la sensibilidad y especificidad constituyen una enorme ventaja cuando la cantidad de muestra disponible es pequeña por diversas razones:** Material arqueológico o artístico, minerales separados de la matriz silicatada en muestras geológicas de investigación, muestras de tejidos biológicos, evidencia forense, etc. En muchos de estos casos una valiosa ventaja adicional consiste en que a menudo la alícuota analizada no es destruida y puede conservarse o utilizarse para otros fines o estudios.

En el Perú, el análisis por activación neutrónica se empezó a cultivar sistemáticamente en el año 1978, con la entrada en operación del reactor RP-CERO (RPO), de 1 watio de potencia, donado por Argentina. En esta pequeña facilidad crítica, a la que se sumó un generador de neutrones de 14 MeV en 1982, el primer grupo peruano de investigadores, liderados por Ricardo Espinosa y Aurelio Arbildo, trabajó por espacio de diez años, principalmente en la formación de personal y en la ejecución de pequeños trabajos de investigación, varios de los cuales son de un notable nivel (4-6,24,25). Con la entrada en operación del reactor nuclear RP10, de 10 MW de potencia, a mediados de 1989, el país accedió a la oportunidad de poner en marcha la técnica en toda su potencialidad y aplicarla a diversas investigaciones de interés para la comunidad científica nacional, tales como la determinación de elementos nutrientes y tóxicos en alimentos, análisis multielemental de muestras geológicas, minerales, arqueológicas, ambientales, etc.

Hasta el momento nuestro laboratorio ha venido trabajando exclusivamente con el método comparativo clásico, obteniendo muy buenos resultados, incluso en rondas internacionales de control de calidad analítica (52,53). Sin embargo, tal como lo han expresado STEGNAR et al en una publicación reciente (46); "La creciente demanda de análisis multielementales ha incrementado la necesidad de un método absoluto. Desafortunadamente, esto requiere un conjunto arbitrariamente seleccionado de valores de constantes nucleares, introduciendo así las correspondientes incertidumbres en los resultados". Una situación intermedia entre los métodos absoluto y comparativo, son los métodos denominados "monoestándar", descubierto por GIRARDI (1,27) y "biestándar" (22), a partir de los cuales emerge y evoluciona el método del  $k_0$ -sub-cero ( $k_0$ ).

Este último método se ha venido desarrollando en el período 1975 - 1991, principalmente en el "Institute for Nuclear Sciences" de la "Rijksuniversiteit" de Ghent - Bélgica. Por sus características particulares, el método del  $k_0$  ha sido clasificado por diferentes investigadores como absoluto (46), monoestándar (42), o triestándar (10). En todo caso, lo cierto es que surge como una excelente alternativa, que combina las ventajas inherentes a los métodos absoluto y comparativo, eliminando al mismo tiempo varias desventajas importantes de cada uno. En la actualidad el método se ha puesto en marcha y viene operando en laboratorios analíticos de Bélgica (13-20,32,33,40,43,54, 55), Hungría (42), Holanda (9,10,14), Alemania (23), Portugal (26), Eslovenia (31,34,45,46) y otros. Existe también un importante número de laboratorios (1-3,35-38,41,44,58) que emplea una forma diferente del método monoestándar, la cual sin embargo está relacionada estrechamente con el método del  $k_0$ .

En Sud América, el Perú ha empezado a explorar las posibilidades del método del  $k_0$  desde fines de 1992, mediante el desarrollo de la presente tesis, la misma que consiste en un estudio preliminar teórico-experimental, orientado a demostrar la viabilidad y conveniencia del citado método en

nuestro laboratorio, así como a establecer un protocolo analítico tentativo, aplicable al análisis multielemental cuantitativo de muestras diversas, empleando irradiaciones cortas. En el estudio teórico se intenta investigar hasta qué punto las diversas formulaciones de los métodos monoestándar y biestándar podrían ser adecuadamente unificadas y compatibilizadas para propósitos de comparación y estandarización, mediante el empleo de los factores  $k_0$ .

## ASPECTOS TEORICOS GENERALES DEL ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

La ecuación fundamental del análisis por activación neutrónica se puede expresar, de una manera un tanto general, como

$$A_0 = \frac{0,6023 am}{M} \left[ \int_0^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv \right] B \quad (1)$$

Donde  $A_0$  es la actividad obtenida al final de la irradiación,  $M$  es el peso atómico del elemento de interés,  $a$  es la abundancia isotópica del isótopo progenitor,  $m$  la masa del elemento analizado presente en la muestra,  $v$  la velocidad del neutrón incidente,  $\sigma$  la sección eficaz de captura del isótopo a activar,  $\phi$  el flujo neutrónico con que se irradia la muestra expresado en neutrones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  y  $B$  se denomina factor de saturación el cual es una función del tiempo de irradiación  $t_i$  y viene dado por:

$$B = 1 - e^{-\lambda \cdot t_i} \quad (2)$$

La ecuación 1 muestra que existe una relación de proporcionalidad directa entre la actividad obtenida al final de la irradiación ( $A_0$ ) y la masa,  $m$ , del elemento químico de interés presente en la muestra, y es la base del método absoluto de análisis por activación neutrónica. La constante de decaimiento  $\lambda$ , el peso atómico  $M$ , y la abundancia isotópica  $a$ , son constantes naturales, de las cuales las dos primeras se conocen con bastante exactitud, pero aún hay considerable incertidumbre sobre los valores de  $a$  para varios isótopos. La actividad obtenida al final de la irradiación  $A_0$ , y el tiempo de irradiación  $t_i$ , son parámetros que se miden experimentalmente con exactitud y precisión adecuadas para el trabajo cuantitativo. El factor más difícil de manejar y evaluar en la ecuación de activación, es la integral que representa la tasa de reacción por núcleo. Tanto que durante las casi seis décadas de existencia del análisis por activación neutrónica, se ha preferido generalmente el uso del método comparativo, que consiste en la irradiación simultánea y prácticamente en la misma posición, de la muestra y un estándar o patrón que

contiene cantidades exactamente conocidas de cada uno de los elementos que interesa analizar. Bajo tales condiciones se puede escribir dos veces la expresión 1 para cada elemento: una ecuación para la muestra y otra para el estándar. Después de dividir miembro a miembro ambas ecuaciones, se obtiene una relación directa entre las actividades a tiempo de decaimiento cero y las masas del elemento de interés presentes en la muestra y el patrón, de modo que

$$m_x = m_p \cdot \frac{(A_0)_x}{(A_0)_p} \quad (3)$$

donde los subíndices  $x$ ,  $p$ , se refieren a la muestra y al estándar, respectivamente. Aunque el método comparativo es intrínsecamente exacto, se vuelve impráctico para el análisis multielemental de grandes números de muestras, debido a la necesidad de preparar y medir grandes números de patrones multielementales. Según SIMONITS et al (42) estas operaciones consumen gran cantidad de tiempo y pueden introducir diversas fuentes de error. Además el análisis cuantitativo de elementos que pudieran aparecer inesperadamente en la muestra no resulta posible por que no se habría preparado el estándar necesario. Por otra parte el uso de materiales certificados de referencia como estándares multielementales no es una buena solución debido a su alto costo, limitada disponibilidad, y sobre todo, a la limitada exactitud y precisión de los valores certificados de los contenidos para diversos elementos. Por estas razones los métodos monoestándar, y en particular el método del  $k$ , están ganando popularidad en los últimos años.

La actividad a tiempo de decaimiento cero para un radioisótopo que decae con un esquema simple de desintegración, en presencia de una actividad mucho mayor debida a radioisótopos que decaen con períodos de semidesintegración largos comparados con el tiempo de contaje, viene expresada por la ecuación

$$A_0 = \frac{P \cdot D \cdot C \cdot H}{\eta \cdot h} \quad (4)$$

Donde  $P$  es el área neta del fotopico examinado, expresada usualmente como

número de cuentas acumuladas;  $h$  es la abundancia absoluta del rayo  $\gamma$  y medido, en fotones emitidos por desintegración, siendo una constante natural del radioisótopo;  $\eta$  es la eficiencia del detector a la energía del fotón considerado y  $D$ ,  $C$ ,  $H$ , son factores de corrección que tienen en cuenta las pérdidas de cuentas debidas al decaimiento del radioisótopo entre el final de la irradiación y el inicio del contaje, al decaimiento durante el contaje y al tiempo muerto del espectrómetro gamma, respectivamente. Dichos factores se expresan mediante las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned}
 D &= e^{\lambda \cdot t_d} \\
 C &= \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda \cdot t_v}} \\
 H &= \frac{(1 - e^{-\lambda \cdot t_v})}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_r})} \cdot \frac{t_r}{t_v}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

En estas ecuaciones  $t_d$  es el tiempo de decaimiento,  $t_v$  el tiempo vivo de contaje,  $t_r$  el tiempo real de contaje y los otros símbolos conservan sus significados.

La eficiencia  $\eta$  se determina para cada energía de interés, calibrando el detector con una fuente patrón polienergética que emita fotones  $\gamma$  de intensidades  $h$  exactamente conocidas. En cada caso  $\eta$  se calcula según la ecuación

$$\eta_i = \frac{P_i \cdot D_p \cdot C_p}{A_{o_p} \cdot h_i} = \frac{\frac{P_i}{t_v} \cdot D_p}{A_{o_p} \cdot h_i}
 \tag{6}$$

Finalmente, con los datos  $(E_i, \eta_i)$  se construye una curva de calibración empleando una ecuación de regresión adecuada (ver apéndice 1.2).

## EL PROBLEMA DE LA TASA DE REACCION POR NUCLEO

De acuerdo con ERDTMANN (22), no se dispone de descripciones teóricas exactas de  $\sigma(v)$ ,  $\Phi(v)$  por medio de funciones analíticas integrables. Así para evaluar la integral de la ecuación(1) se han establecido algunas convenciones basadas en propiedades de  $\sigma(v)$  y  $\Phi(v)$ , determinadas en forma experimental, y que correctamente empleadas dan resultados aceptablemente exactos. Las convenciones más utilizadas en análisis por activación neutrónica mediante los métodos absolutos y monoestándar, son la de WESTCOTT (49,56), la de HÖGDAHL (30), y la de STOUGHTON y HALPERIN (47). Las dos últimas son relativamente más simples que la de WESTCOTT, pero menos rigurosas y de aplicación más restringida, aunque apropiadamente utilizadas dan muy buenos resultados. Recientemente BLAAUW et al (9), han publicado una convención alternativa que reclaman particularmente apropiada para el método de estandarización  $k_0$ . Esta última convención es algo más exacta que la de HÖGDAHL, a la par que más sencilla desde el punto de vista matemático y experimental, y por último de aplicación algo más amplia.

### LA CONVENCION DE HÖGDAHL.

Para todos aquellos isótopos que se comportan idealmente frente a los neutrones con energías entre cero y aproximadamente 1 eV, HÖGDAHL (30) propuso una convención relativamente sencilla, que da resultados correctos donde es aplicable, y que ha sido extensamente utilizada por el grupo de investigadores que desarrolló originalmente el método del  $k_0$ . Esta convención se basa en el hecho experimental de que si se irradia una muestra cualquiera dentro de una cápsula de cadmio de 1,00 mm de espesor de pared, la cápsula absorberá completamente los neutrones de energías inferiores a  $E_{Cd} = 0,55$  eV (subcádmicos), dejando pasar libremente a los de energías superiores (epicádmicos). Siguiendo la revisión y adaptación de BLAAUW et al (9), en la convención de Högdahl se separa la integral de la tasa de reacción por núcleo

en dos partes:

$$\int_0^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv = \int_0^{v_{Cd}} \sigma(v) \phi(v) dv + \int_{v_{Cd}}^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv \quad (7)$$

Es decir, una tasa de reacción para neutrones subcádmicos y otra para epicádmicos. En la ecuación 7 y siguientes  $v_{Cd}$  es la velocidad neutrónica correspondiente a la energía de corte de cadmio  $E_{Cd}$ . Dado que se considera comportamiento ideal dentro de los límites de la primera integral del segundo miembro de la ecuación 7, se puede escribir para dicha integral,

$$\int_0^{v_{Cd}} \sigma(v) \phi(v) dv = \sigma_0 v_0 \int_0^{v_{Cd}} n(v) dv \quad (8)$$

Se define ahora el flujo subcádmico convencional,  $\phi_s$ , mediante

$$\phi_s = v_0 \int_0^{v_{Cd}} n(v) dv \quad (9)$$

Lo que permite expresar la tasa de reacción por núcleo para neutrones subcádmicos como

$$R_{subcádmico} = \int_0^{v_{Cd}} \sigma(v) \phi(v) dv = \sigma_0 \phi_s \quad (10)$$

Usualmente se prefiere expresar la integral de la tasa de reacción para neutrones epicádmicos en términos de la energía cinética de los neutrones:

$$\int_{v_{Cd}}^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE \quad (11)$$

Según DE CORTE (citado en la ref. 9) a partir de  $E = 0,35$  eV el espectro de flujo neutrónico se puede describir por la ecuación

$$\phi_o(E) = \frac{\phi(E_{ref}) E_{ref}^{1+\alpha}}{E^{1+\alpha}} \quad (12)$$

donde convencionalmente para la energía de referencia  $E_{ref}$  se toma el valor de 1,00 eV y el exponente  $\alpha$  describe el grado de no idealidad del espectro epitérmico. Utilizando esta expresión en la ecuación 11 se obtiene:

$$\int_{E_{ca}}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \int_{E_{ca}}^{\infty} \sigma(E) \frac{\phi(E_{ref}) E_{ref}^{1+\alpha}}{E^{1+\alpha}} dE \quad (13)$$

Se define el flujo epicádmico convencional,  $\phi_o$ , en  $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , como:

$$\phi_o = \phi(E_{ref}) \cdot E_{ref} \quad (14)$$

Se define la integral de resonancia  $I_o$ , como:

$$I_o(\alpha) = \int_{E_{ca}}^{\infty} \sigma(E) \frac{E_{ref}^{\alpha}}{E^{1+\alpha}} dE \quad (15)$$

Empleando las ecuaciones 14 y 15, la tasa de reacción por núcleo para neutrones epicádmicos, queda expresada como:

$$\int_{E_{ca}}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = I_o(\alpha) \cdot \phi_o \quad (16)$$

De esta manera se expresa, finalmente, la tasa de reacción por núcleo en la forma conocida:

$$\frac{R}{N} = \phi_o \cdot \sigma_o + \phi_o \cdot I_o(\alpha) \quad (17)$$

En general, las tablas publicadas sobre constantes nucleares para diversos isótopos, contienen valores de  $\sigma_o$  e  $I_o(0)$ . Según DE CORTE et al (19), la relación entre  $I_o(0)$  e  $I_o(\alpha)$  viene dada por:

$$I_o(\alpha) = E_{ref}^{\alpha} \left[ \frac{I_o(0) - 0,429 \sigma_o}{E_r^{\alpha}} + \frac{0,429 \sigma_o}{(1+2\alpha) E_{ca}^{\alpha}} \right] \quad (18)$$

donde  $\hat{E}_r$ , recibe el nombre de energía efectiva de resonancia y es una propiedad de cada isótopo irradiado. El concepto de energía efectiva de resonancia fue introducido en el análisis por activación neutrónica según el método del  $k_0$  por MOENS et al (40). De acuerdo con DE CORTE et al (18),  $\hat{E}_r$  es la energía de un pico de resonancia virtual que da la misma respuesta de activación  $(n, \gamma)$  que las resonancias reales del isótopo considerado. Según los autores citados la energía efectiva de resonancia viene definida por

$$\left(\frac{\hat{E}_r}{E_{ref}}\right)^{-\alpha} = \frac{I'_o(\alpha)}{I'_o(0)} \quad (19)$$

Donde  $E_{ref}=1,00$  eV (33) es la energía de referencia,  $I'_o(\alpha)$  es la integral de resonancia "pura" o "reducida", que expresa la contribución aislada de los picos de resonancia a la tasa de reacción  $(n, \gamma)$ , y viene definida por:

$$I'_o(\alpha) = \int_{E_{ca}}^{\infty} \left\{ \sigma(E) - \frac{\sigma_o V_o}{V} \right\} \frac{E_{ref}^{\alpha}}{E^{1+\alpha}} dE \quad (20)$$

Finalmente para el cálculo de la tasa de reacción por núcleo, según la convención de Högdahl mediante la ecuación 17, y considerando la no idealidad de la distribución del flujo neutrónico epitérmico, se necesita conocer tres propiedades nucleares del isótopo a irradiar ( $\sigma_o$ ,  $I_o(0)$ ,  $\hat{E}_r$ ) y tres parámetros de la posición de irradiación ( $\phi_o$ ,  $\phi_r$ ,  $\alpha$ ). Los valores de  $\sigma_o$ ,  $I_o(0)$  y  $\hat{E}_r$ , han sido determinados experimentalmente para casi todos los isótopos de interés (16,17,40). Para algunos isótopos como el  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ ,  $^{96}\text{Zr}$ ,  $^{197}\text{Au}$  y otros, los valores disponibles de  $\sigma_o$ ,  $I_o(0)$  y  $\hat{E}_r$ , son de elevada precisión y lo suficientemente exactos como para permitir una adecuada determinación de  $\phi_o$ ,  $\phi_r$  y  $\alpha$ .

### LA CONVENCION DE WESTCOTT

La convención o formalismo de Westcott es un método para calcular la tasa de reacción, a partir de características del espectro y del valor de la sección eficaz para el proceso considerado. Fue propuesta en 1958 por C. H. WESTCOTT et al (49,56). Es un modelo detallista y bastante riguroso que se aplica para el caso de espectros neutrónicos "bien termalizados", es decir  $[\Phi_i/\Phi_e] \gg 1$ . Su principal ventaja es que no requiere que los isótopos sigan la ley  $\sigma(v) \propto (1/v)$  en ninguna porción del dominio de energía del espectro neutrónico. Esta convención también ha sido utilizada frecuentemente por varios especialistas en análisis por activación neutrónica según el método del monoestándar (1-3,35-38,41,58). Según este formalismo, el flujo neutrónico a la energía  $E$  es el resultado de la contribución aditiva de las componentes térmica y epitérmica y se puede expresar por

$$\phi(E) = \phi_t \frac{E}{(kT)^2} e^{-\frac{E}{kT}} + \phi_e \frac{\Delta(E/kT)}{E} \quad (21)$$

En la ecuación 21,  $\Delta(E/kT)$  es la función de empalme entre el flujo térmico o maxwelliano y el flujo epitérmico. La integral de resonancia se define mediante la ecuación

$$I = \int_0^{\infty} \sigma(E) \Delta\left(\frac{E}{kT}\right) \frac{dE}{E} \quad (22)$$

y se desdobra artificialmente en

$$I = I' + \int_{\mu kT}^{\infty} \frac{g(T) \sigma_0 v_0}{v} \frac{dE}{v} \quad (23)$$

Donde  $I'$  es la integral de resonancia "pura" o "reducida", mientras que la integral remanente expresa la sección eficaz de captura proporcional a  $(1/v)$ , para el espectro neutrónico a partir de la energía  $\mu kT$ . A su vez la tasa de reacción por núcleo viene dada por

$$\frac{R}{N} = \phi_w \cdot \delta \quad (24)$$

Donde:

$$\delta = \sigma_o [g(T) + I s_o \sqrt{T/T_o}], \quad (25)$$

es la sección eficaz efectiva, o de Westcott, y su sentido físico es el de una probabilidad de captura neutrónica, promediada para el espectro real con que se irradia el isótopo de interés.  $g(T)$  es un factor de corrección introducido por Westcott para corregir cualquier desviación de  $\sigma(v)$  respecto a la proporcionalidad a  $(1/v)$ , y viene dado por

$$g(T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{T/T_o} \frac{1}{\sigma_o} \int_0^{\infty} \sigma(E) \left(\frac{E}{kT}\right) e^{-\frac{E}{kT}} \frac{dE}{kT} \quad (26)$$

El parámetro  $r$  se denomina índice espectral de Westcott, es una medida de la intensidad relativa de la componente epitérmica del espectro neutrónico y viene dado por

$$r = \frac{\lambda}{1 + \lambda b} \quad (27)$$

donde  $\lambda = \phi_c / \phi$ , y  $b = 4 / (\mu\pi)^{1/2}$ , mientras que  $s_o$  es igual a

$$s_o = \frac{2I'}{\sqrt{\pi} \sigma_o} \quad (28)$$

Finalmente  $\phi_w$  es el flujo neutrónico de Westcott y viene dado por

$$\phi_w = \phi_o \cdot (1 + \lambda b) \quad (29)$$

#### LA CONVENCION DE STOUGHTON Y HALPERIN

Esta convención fue publicada por sus autores en el año 1959. Es bastante más sencilla que la de Westcott y según algunos investigadores es más exacta que la de Högdahl (1,42). Por su forma resulta en una posición ecléctica respecto a las antes mencionadas.

Siguiendo a los autores (47), "En un reactor nuclear, la tasa de reacción por átomo para una sustancia a alta dilución o en muy pequeña cantidad, incluyendo las reacciones térmicas y epitérmicas (pero no las rápidas), está dada por":

$$\frac{R}{N} = \phi_t g(T) \sigma_o + \phi_e I'_o = \phi_t \sigma_t + \phi_e I_o \quad (30)$$

Donde

$$\begin{aligned} \sigma_t &= g(T) \sigma_o + \frac{\phi_e}{\phi_t} \int_{5E_m}^{E_c} \sigma(E) \frac{dE}{E} \\ &= g(T) \sigma_o + \frac{\phi_e}{\phi_t} (I'_o - I_o) \end{aligned} \quad (31)$$

En las ecuaciones 30 y 31  $\phi$ , es el flujo térmico convencional,  $g(T)$  es el factor de corrección de Westcott para la posible no idealidad de  $\sigma_o$ ,  $E_m$  es la energía correspondiente a la velocidad modal de la distribución maxwelliana,  $E_m = kT$ , y  $E_c$  es la energía de corte de cadmio, usualmente 0,55 eV. En todas sus ecuaciones, los autores suponen que "el flujo de resonancia varía proporcionalmente a  $(1/E)$ , comportamiento ideal, a partir de  $5E_m$  y se anula antes de esta energía". Es importante notar que la integral de resonancia, en las ecuaciones 30 y 31, está definida y repartida de manera diferente a como se hace en la convención de Westcott o en la convención de Högdahl (ecuaciones 20 y 23 respectivamente).

Stoughton y Halperin definen una sección eficaz efectiva según la ecuación siguiente:

$$\frac{R}{N} = \phi_t \cdot \sigma_{ef} \quad (32)$$

Donde

$$\sigma_{ef} = g(T) \sigma_o + \frac{\phi_e}{\phi_t} I'_o = \sigma_t + \frac{\phi_e}{\phi_t} I_o \quad (33)$$

Así el valor exacto de  $\sigma_{ef}$  depende de la posición de la muestra irradiada

respecto al núcleo del reactor. El límite inferior de  $\sigma_r$  es  $g(T)\sigma_o$ , alcanzable cuando  $(\Phi_c/\Phi_o) \ll 1$ . Es decir, en posiciones de irradiación bien termalizadas.

#### LA CONVENCION DE BLAAUW - BODE - DE BRUIN

Propuesta en el año 1991 (9), especialmente para ser usada en análisis por activación según el método del  $k_o$ , es el trabajo más reciente sobre cálculo de tasa de reacción para procesos  $(n, \gamma)$ . Permite trabajar con reacciones para las cuales el factor de Westcott  $g(T)$  es diferente de la unidad, siempre que no haya picos de resonancia antes de 0,35 eV.

Según esta convención la tasa de reacción por núcleo se desdobra de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{R}{N} &= \int_0^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv \\ &= \int_0^{\infty} \frac{\sigma_o v_o}{v} \phi(v) dv + \int_0^{\infty} \left[ \sigma(v) - \frac{\sigma_o v_o}{v} \right] \phi(v) dv \end{aligned} \quad (34)$$

Esto significa que las secciones eficaces, y no el espectro neutrónico, se dividen en dos partes. La primera corresponde al comportamiento ideal y la segunda solo a los picos de resonancia.

Se define el flujo convencional total como,

$$\phi_{tot} = v_o \int_0^{\infty} n(v) dv \quad (35)$$

Utilizando la ecuación 35 la tasa de reacción por núcleo toma la forma:

$$\frac{R}{N} = \sigma_o \phi_{tot} + \int_0^{\infty} \left[ \sigma(v) - \frac{\sigma_o v_o}{v} \right] \phi(v) dv \quad (36)$$

Si en la integral de la ecuación 36 el integrando es cero hasta la energía de 0,35 eV, como es el caso para las reacciones  $(n, \gamma)$  que no tienen resonancias antes o alrededor de 0,35 eV, se puede utilizar el flujo epitérmico de la ecuación 12 en vez de  $\Phi(v)$  en la citada integral. A continuación se define una integral de resonancia pura "alternativa",  $I''_o(\alpha)$ , mediante la siguiente ecuación:

$$I''_o(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} \left[ \sigma(E) - \frac{\sigma_o V_o}{V} \right] \frac{E_{ref}^{\alpha}}{E^{1+\alpha}} dE \quad (37)$$

Con esto la ecuación 36 se reduce a la siguiente forma familiar:

$$\frac{R}{N} = \sigma_o \cdot \Phi_{tot} + I''_o(\alpha) \cdot \Phi_{epi} \quad (38)$$

donde el flujo epitérmico convencional es el definido por la ecuación 14.

Tal como lo han reconocido los autores, esta convención es una variante de la de Högdahl. En efecto, las ecuaciones 17 y 38 son exactamente equivalentes ya que indican solo diferentes formas de separar en dos partes la integral de la tasa de reacción por núcleo. Por lo tanto se cumple que

$$\Phi_s \cdot \sigma_o + I_o \cdot \Phi_{epi} = \Phi_{tot} \cdot \sigma_o + I''_o \cdot \Phi_{epi} \quad (39)$$

Utilizando esta convención, la relación entre  $I''_o(\alpha)$  e  $I''_o(0)$  viene dada directamente por la definición de energía efectiva de resonancia. Es decir:

$$\left\{ \frac{\hat{E}_r}{E_{ref}} \right\}^{-\alpha} = \frac{I''_o(\alpha)}{I''_o(0)} \quad (40)$$

De las ecuaciones 20 y 37 se deduce inmediatamente que  $I''_o(\alpha)$  es idéntica a  $I'_o(\alpha)$  para las reacciones  $(n, \gamma)$  sin resonancias entre 0,35 eV y 0,55 eV. Por otra parte, para todos aquellos núclidos tales que  $g(T)=1$ , la relación entre  $I''_o(0)$  y los valores de  $I_o(0)$  disponibles en tablas, viene dada por la ecuación 41.

$$I''_o(0) = I_o(0) - 0,429\sigma_o \quad (41)$$

#### EL METODO DEL k-SUB-CERO ( $k_o$ ).

El método del  $k_o$  fue propuesto por primera vez en 1975, por A. SIMONITS, F. DE CORTE y J. HOSTE (42), como un procedimiento que combina la simplicidad experimental del método absoluto con la exactitud del método comparativo. Aunque inicialmente los citados autores utilizaron la convención de Stoughton y Halperin, en trabajos posteriores han venido prefiriendo la convención de Högdahl (14-20). Sin embargo en sus publicaciones mas recientes (13), se inclinan por el uso de la convención de Westcott, por ser más general y rigurosa.

En sus diferentes variedades o formulaciones el método del  $k_o$  ha sido aplicado al análisis por activación neutrónica con separación radioquímica (55), análisis por activación neutrónica instrumental con neutrones epitérmicos (20), así como a casos de reacciones ( $n, \gamma$ ) que presentan esquemas complicados de activación - decaimiento (16). También se ha estudiado las interferencias debidas a reacciones umbral y a la fisión del uranio, eventualmente presente en las muestras, en el análisis por activación mediante reacciones ( $n, \gamma$ ) (54).

Para deducir la ecuación fundamental del método del  $k_o$ , empleando la convención de Högdahl se puede empezar combinando las ecuaciones 1, 4 y 17, para expresar la actividad a tiempo de decaimiento cero, de un isótopo cualquiera irradiado durante el tiempo  $t_i$ , por la siguiente ecuación:

$$\frac{PCDH}{\eta h} = 0,6023 \frac{ma}{M} [\phi_s \sigma_o + \phi_o I_o(\alpha)] B \quad (42)$$

Si se divide ambos miembros de la ecuación 42 entre  $\phi_s \sigma_o$ , dicha expresión puede escribirse en la forma siguiente:

$$\frac{1}{\Phi_o \sigma_o} \cdot \frac{PCDH}{\eta h} = 0,6023 \frac{ma}{M} FB \quad (43)$$

donde:

$$f = \frac{\phi_s}{\phi_o} \quad (44)$$

$$Q_o(\alpha) = \frac{I_o(\alpha)}{\sigma_o} \quad (45)$$

$$F = f + Q_o(\alpha) \quad (46)$$

Si se irradia simultáneamente, y prácticamente en la misma posición, una muestra problema de masa  $W$  y una masa exactamente conocida,  $m^*$ , de un elemento utilizado como patrón, entonces la ecuación 43, escrita para el patrón y para el  $i$ -ésimo elemento presente en la muestra es, respectivamente:

$$\frac{1}{\Phi_o \sigma_o^*} \cdot \frac{P^* C^* D^* H^*}{\eta^* h^*} = 0,6023 \frac{m^* a^*}{M^*} F^* B^* \quad (47)$$

$$\frac{1}{\Phi_o \sigma_{o,i}} \cdot \frac{P_i C_i D_i H_i}{\eta_i h_i} = 0,6023 \frac{m_i a_i}{M_i} F_i B_i \quad (48)$$

Combinando estas dos ecuaciones resulta que la masa del  $i$ -ésimo elemento presente en la muestra se puede calcular según la ecuación siguiente:

$$m_i = \frac{m^*}{k_o} \cdot \frac{P_i}{P^*} \cdot \frac{\eta^*}{\eta_i} \cdot \frac{F^*}{F_i} \cdot \frac{B^*}{B_i} \cdot \frac{C_i}{C^*} \cdot \frac{D_i}{D^*} \cdot \frac{H_i}{H^*} \quad (49)$$

Donde:

$$k_o = \frac{M^* a_i h_i \sigma_{o,i}}{M_i a^* h^* \sigma_o^*} \quad (50)$$

La expresión 49 es la ecuación fundamental del método del  $k_o$ , empleando la

convención de Högdahl. Según la ecuación 50,  $k_0$  es una verdadera constante natural compuesta y puede ser calculada a partir de los valores de sus componentes. Con esto el método sería casi absoluto. Sin embargo, para varios isótopos existe aún una incertidumbre inaceptable en los valores de  $a$ ,  $h$  y/o  $\sigma_0$ . Por esta razón se ha preferido, en general, la medición experimental de las constantes  $k_0$ , la cual ha sido realizada por diferentes investigadores, en diferentes reactores, con diferentes métodos de tratamiento matemático de datos de espectros  $\gamma$ , etc. (22,40). Así para 91 isótopos de interés, se han obtenido valores recomendados con una incertidumbre inferior a  $\pm 2\%$ , y para otros 21 isótopos, valores tentativos con una incertidumbre estimada  $< \pm 5\%$ . En una publicación reciente (14), DE CORTE et al han dado valores tentativos para 10 isótopos más, cuatro de los cuales se desvían seriamente del comportamiento ideal.

Los parámetros  $f$ ,  $\alpha$  son propiedades de la posición de irradiación utilizada, y pueden ser determinados experimentalmente, con exactitud y precisión adecuadas, mediante métodos que se describen en el acápite siguiente.  $Q_0(\alpha)$  es una propiedad de cada isótopo irradiado, definida por la ecuación 45 y puede ser determinada calculando primero  $I_0(\alpha)$  mediante la ecuación 18. El factor  $(\eta^*/\eta_i)$  revela que solo se necesita calibrar en eficiencia relativa el detector utilizado, de modo que la incertidumbre en la actividad absoluta de la fuente y de calibración no causa error.

Los factores  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $H$ , así como la masa del patrón, se pueden determinar, en general, con bastante exactitud, mientras que la precisión de  $P^*$  y  $P_i$  dependen del valor de las áreas de los fotopicos y del fondo sobre el cual emergen.

Según la ecuación 49, el método del  $k_0$  es en principio un método monoestándar. Convencionalmente se ha adoptado al Au como patrón definitivo, y los valores de  $k_0$  disponibles para diversos isótopos, se han determinado experimentalmente con respecto al oro, o han sido convertidos y expresados con

respecto a este elemento.

En el trabajo original de SIMONITS et al (42) se menciona que en el caso de la convención de Stoughton y Halperin, la tasa de reacción por núcleo viene dada por:

$$\frac{R}{N} = \Phi_m \sigma_m + \Phi_e I'_o \quad (51)$$

donde  $\Phi_m$  simboliza al flujo convencional  $\Phi$ , de la ecuación 30 y  $\sigma_m = g\sigma_o$ .  $\Phi_e$ ,  $I'_o$  mantienen los significados que tienen en la ecuación 30.

A partir de la ecuación 51, se dice que en este caso la constante  $k_o$  vendría dada por:

$$k_o = \frac{M^*}{M_i} \frac{a_i}{a^*} \frac{h_i}{h^*} \frac{\sigma_{o,i}}{\sigma_o^*} \frac{g_i}{g^*} \quad (52)$$

Dado que la filosofía del método del  $k_o$  es hacer que dichas constantes sean universalmente independientes de las propiedades de la posición de irradiación, parece preferible desarrollar la deducción de modo análogo al caso de la convención de Högdahl, lo que lleva a la expresión:

$$m_i = \frac{m^*}{k_o} \frac{P_i}{P^*} \frac{\eta^*}{\eta_i} \frac{g^*}{g_i} \frac{F_s^*}{F_{s_i}} \frac{B^*}{B_i} \frac{C_i}{C^*} \frac{D_i}{D^*} \frac{H_i}{H^*} \quad (53)$$

Donde  $k_o$  obedece a la ecuación 50 y  $Q'_o(\alpha)$ ,  $f$ ,  $F_i$ , vienen definidas por

$$Q'_o(\alpha) = \frac{I'_o(\alpha)}{g_o \sigma_o} \quad (54)$$

$$f = \frac{\Phi_m}{\Phi_e} \quad (55)$$

$$F_s = f + Q_0^s(\alpha) \quad (56)$$

Para el caso de isótopos con  $g(T) = 1$ , las ecuaciones 49 y 53 resultan ser equivalentes.

Según ERDTMANN (22), el método del  $k_0$  fue desarrollado independientemente en 1973 por KIM y BORN (3), empleando la convención de Westcott. En realidad el formalismo de Kim y Born contiene todos los componentes de la constante  $k_0$ , pero no se la agrupa e identifica explícitamente como tal. En una revisión publicada en 1981 (36) KIM escribe para el cálculo de la masa del  $i$ -ésimo elemento presente en la muestra:

$$m_i = m^* \frac{A_i}{A^*} \frac{R_s R_d}{C_1 C_2 C_3 C_4} \quad (57)$$

donde  $(A_i/A^*)$  es la relación de razones de contaje para los fotopicos del elemento problema y el estándar, y además:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{a_i M^*}{a^* M_i} , & C_2 &= \frac{h_i}{h^*} , \\ C_3 &= \frac{\eta_i}{\eta^*} , & C_4 &= \frac{\delta_i}{\delta^*} , \end{aligned} \quad (58)$$

$$R_s = \frac{(1 - e^{-\lambda^* t_{irr}})}{(1 - e^{-\lambda_i t_{irr}})} , \quad R_d = \frac{e^{-\lambda^* t_d}}{e^{-\lambda_i t_d}}$$

Desarrollando  $C_4$  mediante la aplicación de la ecuación 25 y multiplicando  $(C_1 \cdot C_2 \cdot C_4)$ , resulta que:

$$C_1 C_2 C_4 = k_0 \frac{g(T)_{i+rs_{o,i}} \sqrt{\frac{T}{T_o}}}{g(T)^* + rs_o^* \sqrt{\frac{T}{T_o}}} \quad (59)$$

De manera que se puede expresar la ecuación 57 en términos de la constante  $k_0$ , en la forma siguiente:

$$m_i = m^* \frac{A_i R_s R_d}{A^* K_o C_3} \frac{g(T)^* + I S_o^* \sqrt{\frac{T}{T_o}}}{g(T)_i + I S_{o,i} \sqrt{\frac{T}{T_o}}} \quad (60)$$

Según MOENS et al (40), para todos aquellos isótopos tales que  $g(T)=1$ , se puede demostrar matemáticamente la equivalencia entre las ecuaciones 60 y 49.

Es interesante notar que en su publicación de 1975, SIMONITS et al (42) citan el artículo de KIM y BORN de 1973 (3). Así mismo en la revisión de 1981 KIM (36) cita el trabajo de Simonits de 1975. Ambos reconocen que, en cierto sentido, sus respectivos trabajos son equivalentes.

Si se utiliza la reciente convención de BLAAUW et al (9), la ecuación fundamental del método del  $k_o$  queda escrita como:

$$m_i = \frac{m^* P_i \eta^*}{K_o P^* \eta_i} \left[ \frac{f' + Q'_o(\alpha)^*}{f' + Q'_{o,i}(\alpha)} \right] \frac{B^* C_i D_i H_i}{B_i C^* D^* H^*} \quad (61)$$

Donde  $f'$  y  $Q'_o(\alpha)$  vienen definidas, a partir de la ecuación 38, por

$$f' = \frac{\phi_{tot}}{\phi_{opi}}, \quad (62)$$

$$Q'_o(\alpha) = \frac{I''_o(\alpha)}{\sigma_o}$$

Es muy importante notar que una comparación entre las ecuaciones 61 y 49 muestra que

$$\frac{f + Q_o(\alpha)^*}{f + Q_o(\alpha)_i} = \frac{f' + Q'_o(\alpha)^*}{f' + Q'_o(\alpha)_i}, \quad (63)$$

a pesar de la diferencia de convenciones utilizadas.

En una publicación reciente (44) L. A. SMAKHTIN et al, del Instituto Karpov de fisicoquímica en Obninsk (Ex URSS), proponen una modificación del método biestándar para hacerlo fácilmente aplicable a detectores de germanio

con diferentes eficiencias. En el método biestándar se acostumbra expresar las tasas de contaje específicas de interés, normalizadas a tiempo de irradiación infinito y tiempo de decaimiento cero, a través de una combinación lineal de las tasas de contaje específicas normalizadas de los patrones empleados. Es decir:

$$A_i = \alpha'_i A_{p1} + \beta'_i A_{p2} \quad (64)$$

Donde por definición  $A_i$  es igual a

$$A_i = \frac{P_i C_i D_i H_i}{B_i m_i} \quad (65)$$

Este método es bastante independiente de las características del reactor o facilidad de irradiación utilizadas, toda vez que implícitamente tiene en cuenta la contribución de los neutrones térmicos y epitérmicos, aunque no necesariamente considera la desviación de la idealidad del espectro epitérmico. Sin embargo los coeficientes de la ecuación 64 son funciones del detector y geometría de medición empleados, de manera que si éstos son cambiados es necesario volver a determinar  $\alpha'$  y  $\beta'$ .

Según Smakhtin *et al*, los coeficientes  $\alpha'$  y  $\beta'$  de la ecuación 64 pueden ser expresados como el producto de dos cofactores. El primer cofactor es una función de las características nucleares de los isótopos formados a partir de los isótopos progenitores de los elementos de interés en las muestras y patrones. El segundo cofactor es una función de las características del detector y geometría de medición utilizados. En consecuencia proponen que

$$\alpha'_i = \alpha_i \frac{\eta_i}{\eta_{p1}}, \quad \beta'_i = \beta_i \frac{\eta_i}{\eta_{p2}}, \quad (66)$$

con lo que la ecuación 64 se expresa en la forma siguiente:

$$A_i = \alpha_i \frac{\eta_i}{\eta_{p1}} A_{p1} + \beta_i \frac{\eta_i}{\eta_{p2}} A_{p2} \quad (67)$$

La ecuación 67 es perfectamente compatible con el método del  $k_0$ . Para demostrarlo se puede comenzar reordenando la ecuación 49 y escribiendo para los patrones  $p1$  y  $p2$ , cuyas masas, por definición, son exactamente conocidas:

$$\frac{A_{p1}^{\circ}}{A_{p2}^{\circ}} = \frac{1}{k_{o(p2,p1)}} \cdot \frac{\eta_{p1}}{\eta_{p2}} \cdot \frac{f+Q_o(\alpha)_{p1}}{f+Q_o(\alpha)_{p2}} \quad (68)$$

donde  $A^{\circ}$  es la tasa de contaje específica normalizada a tiempo de irradiación infinito y tiempo de decaimiento cero,  $k_{o(p2,p1)}$  es la constante  $k_o$  del patrón  $p2$  con respecto al patrón  $p1$ , y los demás símbolos conservan su significado habitual. Despejando  $f$  de la ecuación 68 se obtiene:

$$f = \frac{k_{o_{p2,p1}} Q_o(\alpha)_{p2} A_{p1}^{\circ} - Q_o(\alpha)_{p1} A_{p2}^{\circ} \left( \frac{\eta_{p1}}{\eta_{p2}} \right)}{A_{p2}^{\circ} \left( \frac{\eta_{p1}}{\eta_{p2}} \right) - k_{o_{p2,p1}} A_{p1}^{\circ}} \quad (69)$$

Empleando la ecuación 69 se puede hallar las sumas  $[f+Q_o(\alpha)_{p1}]$ ,  $[f+Q_o(\alpha)_i]$  para el  $i$ -ésimo isótopo en la muestra. El cociente de ambas sumas es:

$$\frac{f+Q_o(\alpha)_{p1}}{f+Q_o(\alpha)_i} = \frac{(k_{o_{p2,p1}} A_{p1}^{\circ} [Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_{p2}]) / (k_{o_{p2,p1}} A_{p1}^{\circ} [Q_o(\alpha)_i - Q_o(\alpha)_{p2}] + A_{p2}^{\circ} \frac{\eta_{p1}}{\eta_{p2}} [Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_i])}{\quad} \quad (70)$$

Por otra parte la ecuación 68, escrita para el  $i$ -ésimo núclido de interés con respecto al patrón  $p1$  es:

$$\frac{A_{p1}^{\circ}}{A_i^{\circ}} = \frac{1}{k_{o(i,p1)}} \cdot \frac{\eta_{p1}}{\eta_i} \cdot \frac{f+Q_o(\alpha)_{p1}}{f+Q_o(\alpha)_i} \quad (71)$$

Con esto se obtiene la forma buscada de la ecuación de Smakhtin en términos de la constante  $k_o$ , combinando las ecuaciones 70 y 71. El resultado es:

$$A_i^{\circ} = \left\{ k_{o(i,p1)} \frac{Q_o(\alpha)_i - Q_o(\alpha)_{p2}}{Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_{p2}} \frac{\eta_i A_{p1}^{\circ}}{\eta_{p1}} \right\} + \left\{ k_{o(i,p2)} \frac{Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_i}{Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_{p2}} \frac{\eta_i A_{p2}^{\circ}}{\eta_{p2}} \right\} \quad (72)$$

Donde evidentemente:

$$\alpha_i = k_{o(i,p1)} \frac{Q_o(\alpha)_i - Q_o(\alpha)_{p2}}{Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_{p2}} \quad (73)$$

$$\beta_i = k_{o(i,p2)} \frac{Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_i}{Q_o(\alpha)_{p1} - Q_o(\alpha)_{p2}} \quad (74)$$

Finalmente, la fórmula para calcular la masa del analito,  $m_i$ , según el método de Smakhtin, se obtiene combinando la ecuación 65 con las ecuaciones 72 a 74. Es decir:

$$m_i = \frac{(PCDH/B)_i}{\alpha_i \frac{\eta_i}{\eta_{p1}} \left( \frac{PCDH}{Bm} \right)_{p1} + \beta_i \frac{\eta_i}{\eta_{p2}} \left( \frac{PCDH}{Bm} \right)_{p2}} \quad (75)$$

De todo lo dicho, se puede inferir que el método del  $k_o$  logra la simplificación del procedimiento experimental, a costa de la complicación de los cálculos para obtener los resultados analíticos. Sin embargo esto no representa un problema mayor, ya que los cálculos pueden ser ejecutados con gran rapidez por una computadora personal y el método completo es totalmente automatizable.

Otro hecho importante que se desprende de este acápite es que aún cuando se utilicen diversas convenciones para calcular la tasa de reacción por núcleo, el método del  $k_o$  actúa como un eje unificador de las diversas variedades del método monoestándar de análisis por activación neutrónica; especialmente en el caso de los isótopos que se comportan idealmente frente a los neutrones térmicos ( $g(T)=1$ ). Según MOENS et al (40), de aproximadamente 100 isótopos de interés en AAN solo cuatro isótopos se desvían del comportamiento ideal. A saber:  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{168}\text{Yb}$ ,  $^{176}\text{Lu}$  y  $^{171}\text{Ir}$ . Para estos resulta indispensable el uso de las convenciones de Westcott o Stoughton - Halperin.

**DETERMINACION DE LOS VALORES DE  $f$ ,  $\alpha$ :**

Las diferentes formulaciones del método del  $k_0$  comparten con el método absoluto la necesidad de conocer los valores de algunos parámetros de la posición de irradiación, tal como se aprecia en la tabla 1.

Tabla 1: Formulaciones del método de estandarización  $k_0$  y parámetros de la posición de irradiación que deben ser conocidos.

CONVENCION	PARAMETROS NECESARIOS
SMAKHTIN	$\alpha$
HØGDAHL	$f, \alpha$
BLAAUW	$f', \alpha$
STOUGHTON - HALPERIN	$f, \alpha, T$
WESTCOTT	$r, T, (\alpha)$

Es interesante notar que la formulación biestándar requiere solamente el conocimiento de  $\alpha$ . En el otro extremo, los formalismos de Westcott y Stoughton - Halperin tienen en cuenta la temperatura neutrónica, la cual parece ser un parámetro bastante difícil de medir (13,14).

Existen varios métodos para la determinación de  $f$ , los cuales han sido revisados por SIMONITS et al. en 1976 (43). Un método sencillo consiste en irradiar, conjuntamente con la muestra, dos monitores o patrones, tales que sus valores de  $Q_0$  guarden entre si la mayor diferencia posible. En este caso  $f$  se puede determinar mediante la ecuación 76, la misma que se deduce fácilmente a partir de la ecuación 49. Es decir:

$$f = \frac{k_{o(p2,p1)} Q_o(\alpha)_{p2} - Q_o(\alpha)_{p1} A_r \eta_r}{A_r \eta_r - k_{o(p2,p1)}} \quad (76)$$

Donde  $(A, \eta_r)$  es la relación de actividades específicas normalizadas, a tiempo de decaimiento cero y tiempo de irradiación infinito, y  $\eta_r$  es la relación de eficiencias del detector para ambos monitores. Estas cantidades vienen dadas por:

$$\eta_r = \frac{\eta_{p1}}{\eta_{p2}}, \quad A_r = \frac{A_{p2}^0}{A_{p1}^0} \quad (77)$$

Para estudiar la influencia de la incertidumbre en la actividad relativa sobre los valores de  $f$ , de acuerdo con SIMONITS et al (43), la ecuación 76 puede ser escrita en la forma general:

$$f = f(x_1, x_2, \dots) \quad (78)$$

Según la teoría de propagación de errores (19), se define el factor de propagación de error,  $Z(x_j)$ , como:

$$Z_f(x_j) = \left| \frac{(\partial f / f)}{(\partial x_j / x_j)} \right| = \left| \frac{x_j}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \right| \quad (79)$$

Es decir, en este caso, como la magnitud del error relativo en  $f$  causado por el error relativo asociado a la variable  $x_j$ . La aplicación de la ecuación 79 a la ecuación 76 da:

$$\left| \frac{A_r}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial A_r} \right) \right| = \left| \frac{k_0}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial k_0} \right) \right| = \left| -\frac{\eta_r}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial \eta_r} \right) \right| = \frac{(f + Q_0(\alpha)_{p1}) (f + Q_0(\alpha)_{p2})}{f \cdot |Q_0(\alpha)_{p2} - Q_0(\alpha)_{p1}|} > 1 \quad (80)$$

$$\left| -\frac{Q_0(\alpha)_{p1}}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial Q_0(\alpha)_{p1}} \right) \right| = \frac{Q_0(\alpha)_{p1} (f + Q_0(\alpha)_{p2})}{f \cdot |Q_0(\alpha)_{p2} - Q_0(\alpha)_{p1}|} > 1 \quad (81)$$

$$\left| \frac{Q_0(\alpha)_{p2}}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial Q_0(\alpha)_{p2}} \right) \right| = \frac{Q_0(\alpha)_{p2} (f + Q_0(\alpha)_{p1})}{f \cdot |Q_0(\alpha)_{p2} - Q_0(\alpha)_{p1}|} > 1 \quad (82)$$

Las ecuaciones 80 a 82 indican que el valor de  $|Q_o(\alpha)_{p2} - Q_o(\alpha)_{p1}|$  es crítico para la precisión. Las incertidumbres en los valores de  $k_o$  y  $Q_o(0)$ , tomados de tablas (16), afectan a los resultados en forma sistemática. Los valores de  $A$ , y  $\eta$ , se determinan a partir de los datos experimentales y son la causa de la dispersión estadística en los valores de  $f$ .

Para la determinación de  $\alpha$  también existen varios métodos, los cuales han sido revisados por DE CORTE et al en una extensa y excelente publicación (19). Utilizando el método de tres monitores desnudos (19) y la convención de BLAAUW (9), el valor de  $\alpha$  se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$(c-d)Q'_o(0)_1 \left\{ \frac{\bar{E}_{r,1}}{E_{ref}} \right\}^{-\alpha} - cQ'_o(0)_2 \left\{ \frac{\bar{E}_{r,2}}{E_{ref}} \right\}^{-\alpha} + dQ'_o(0)_3 \left\{ \frac{\bar{E}_{r,3}}{E_{ref}} \right\}^{-\alpha} = 0 \quad (83)$$

donde los factores  $c$ ,  $d$  vienen definidos por:

$$c = \frac{1}{1 - \frac{A_2^o k_{o,1} \eta_1}{A_1^o k_{o,2} \eta_2}} \quad (84)$$

$$d = \frac{1}{1 - \frac{A_3^o k_{o,1} \eta_1}{A_1^o k_{o,3} \eta_3}} \quad (85)$$

Las expresiones 83 a 85 son prácticamente idénticas a las propuestas por DE CORTE et al (19) empleando la convención de Högdahl. La única diferencia se encuentra en la definición de  $Q'_o(\alpha)$ .

Usualmente las tablas de constantes nucleares contienen valores de  $\sigma_o$ ,  $I_o$  y  $\hat{E}_o$ . Seleccionando para las mediciones isótopos con  $g(T)=1$ , puede calcularse  $I''_o(0)$  mediante la ecuación 41, luego los valores de  $Q'_o(0)$

mediante la ecuación 62, y finalmente, teniendo en cuenta que los valores de  $c$ ,  $d$  se obtienen de las mediciones experimentales de la actividad inducida durante la irradiación, la única incógnita en la ecuación 83 es justamente  $\alpha$ . El cálculo se lleva a cabo por aproximaciones sucesivas, empleando para el estimado inicial el criterio de que  $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$  (32), hasta alcanzar una precisión compatible con la de las mediciones experimentales.

El análisis de error de este método ha sido realizado detenidamente por DE CORTE et al (19), expresando los factores de propagación de error de la ecuación 83 en la forma

$$Z_{\alpha}(x_j) = \left| \frac{x_j}{\alpha} \left( \frac{\partial F}{\partial x_j} / \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right) \right| \quad (86)$$

donde:

$$F(\alpha, x_1, x_2, \dots) = 0 \quad (87)$$

Sin entrar en detalles, los resultados del análisis realizado por los citados investigadores indican que el método adolece de factores de propagación de error bastante altos, especialmente para valores muy pequeños de  $\alpha$ . Sin embargo, de acuerdo con los autores, el método debe ser aceptado ya que es la única alternativa simple para medir los valores de  $\alpha$  con un grado de exactitud adecuado para el trabajo cuantitativo. Finalmente, de acuerdo con DE CORTE et al (19), los mejores isótopos disponibles para efectuar la medición de  $\alpha$  por el método de tres monitores desnudos son el  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{94}\text{Zr}$  y  $^{96}\text{Zr}$ . Vale decir que el procedimiento experimental consiste en irradiar, en forma simultánea y prácticamente en la misma posición, cantidades apropiadas y exactamente conocidas de los dos elementos, midiendo luego las razones de contaje específicas normalizadas con la mayor exactitud y precisión posibles. Si el experimento se repite varias veces se puede obtener un valor medio confiable y una buena estimación de la desviación estándar.

## PARTE EXPERIMENTAL

### MATERIAL Y METODOS

**Muestras Analizadas y Estándares Utilizados.**- Se analizó por cuadruplicado o triplicado los materiales de referencia NRCC-DOLT-1 "*Dogfish liver*" y NRCC-PACS-1 "*Marine Sediment*" del "*National Research Council of Canada*", "*BASALT-BR*" y "*BASALT-BEN*" producidos por el "*Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques*" (CRPG) y el "*International Working Group*" (IGW), con sede en Francia, así como el concentrado de plomo "819-C" de la fenecida empresa estatal MINPECO. Se considera pertinente hacer las siguientes precisiones sobre cada material analizado:

I) El concentrado de plomo 819 C de MINPECO fue remitido al IPEN a fines de Diciembre de 1989 como parte de un ejercicio de calidad analítica de nuestros laboratorios. En tal oportunidad se hicieron determinaciones por cuadruplicado, mediante análisis por activación neutrónica instrumental comparativo, espectrofotometría de absorción atómica y polarografía, y los resultados se reportaron el 11 de Enero de 1990. Los valores considerados "verdaderos" por MINPECO y que figuran en las tablas 7 y 8, fueron proporcionados al IPEN posteriormente, sin ninguna información respecto a la incertidumbre de dichos valores. Toda la información documentaria referente al citado ejercicio se encuentra en el archivo de la División de Química de la DGPDT - IPEN.

II) El sedimento marino NRCC-PACS-1 fue analizado en 1990 por diversos laboratorios de Latinoamérica, como parte de un ejercicio regional de intercomparación, auspiciado por el Organismo Internacional de Energía Atómica, en el marco de los *ACUERDOS REGIONALES DE COOPERACION PARA LA PROMOCION Y DESARROLLO DE LA CIENCIA Y TECNOLOGIA NUCLEARES EN AMERICA LATINA - TECNICAS ANALITICAS NUCLEARES (ARCAL IV)*. En el mismo marco se analizó entre 1991 y 1993, el material de referencia NRCC-DOLT-1 "*dogfish liver*". Los

valores certificados y sus incertidumbres para un nivel de confianza del 95 %, se tomaron de la publicación de CORTES et al (12).

III) Las muestras de roca basáltica BR y BE-N fueron obtenidas gracias a una fina cortesía del Dr. Richard Olivier, del Centro Nuclear de Grenoble. Se obtuvo también la página 06 del apéndice 1 de la publicación especial de 1989 del *Journal Geostandards Newsletter*, conteniendo los valores recomendados de las concentraciones para los diversos elementos en los citados materiales, pero sin ninguna información sobre el grado de incertidumbre de dichos valores.

Todos los resultados están expresados en base seca, habiéndose determinado el contenido de humedad mediante el método clásico de pérdida de peso a 105 C. Como estándar de comparación se utilizó alícuotas de  $0,3520 \pm 0,0065$  ml de una solución mixta en medio HCl 1M conteniendo  $39699 \pm 9$  ppm de Na, como NaCl, y  $99,545 \pm 0,0097$  ppm de Au depositadas, mediante una micropipeta Eppendorf, en pastillas de celulosa ultrapura en polvo y evaporadas bajo lámpara infrarroja. De este modo se preparó un lote de 100 estándares de comparación, cada uno conteniendo  $13974 \pm 260$   $\mu\text{g}$  de Na y  $35,04 \pm 0,65$   $\mu\text{g}$  de Au. En otra versión se preparó un lote de patrones conteniendo únicamente  $35,04 \pm 0,65$   $\mu\text{g}$  de Au, los cuales se usaron para la primera serie de análisis (Octubre de 1993) de las muestras de roca basáltica BR y BEN. Para la determinación de los parámetros  $f$ ,  $\alpha$  se utilizó un estándar conteniendo  $11,93 \pm 0,22$   $\mu\text{g}$  de Au, preparado de manera análoga a la anteriormente descrita, y pequeñas espirales de alambre de zirconio de 0,25 mm de diámetro, de pureza especial exento de hafnio, y con masas de alrededor de 50 mg, las cuales se midieron con precisión de 0,00003 g. Los reactivos empleados fueron de calidad para análisis y tanto la balanza analítica como el material volumétrico empleado fueron cuidadosamente calibrados. Las incertidumbres en los valores de los estándares están reportadas para un nivel de confianza de 99 %. Las muestras y estándares se colocaron en pequeñas cápsulas de polietileno del tipo ideado por COHEN (11), que permiten realizar

la irradiación y conteo con una geometría discoidal definida de 9,0 mm de diámetro y alrededor de 2 mm de altura, así como la manipulación fácil y precisa de las fuentes radiactivas. Para investigar la influencia de la posición relativa de irradiación entre estándares y muestras se irradió, durante 10 segundos, 07 pares de estándares preparados de manera análoga a la descrita pero conteniendo, cada uno de ellos,  $74,4 \pm 0,9 \mu\text{g}$  de Au. Cada patrón fue contado después de 20 horas de decaimiento, para el  $^{198}\text{Au}$ . Luego de las mediciones se determinó la actividad relativa mediante la ecuación

$$A_{rel} = \frac{(PCDH/B)_x}{(PCDH/B)_p} \quad (88)$$

donde los subíndices  $x, p$  se refieren a las posiciones de irradiación ocupadas normalmente por muestras y estándares respectivamente. En el caso de la determinación de los parámetros  $f, \alpha$  se colocó una espiral de Zr y un patrón de Au en celulosa en el mismo envase de polietileno. La determinación de  $f$  se efectuó por el método de dos monitores desnudos (43), empleando Zr como monitor bi-isotópico. Para la determinación de  $\alpha$  se utilizó el método de tres monitores desnudos (19).

**Irradiación y Contaje.**- Cada muestra, con masas entre 0,15 y 0,35 g, se irradió conjuntamente con un estándar de Au o de Au - Na, empleando un sistema neumático de transferencia de muestras, terminado en un cabezal de irradiación colocado verticalmente en la posición B2 de la grilla del núcleo del reactor nuclear RP10. Las irradiaciones se efectuaron con el reactor operando a 10 MW de potencia, a un flujo térmico nominal de  $1,6 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Los esquemas de irradiación, decaimiento y conteo se indican en la tabla 2. Los conteos se efectuaron mediante un detector de germanio hiperpuro CANBERRA GC1518 con una eficiencia relativa de 15 % y una resolución de 1,85 keV para el fotopico de 1332,5 keV del  $^{60}\text{Co}$ . Para el análisis de los materiales geológicos se utilizó también un detector de germanio hiperpuro ORTEC mod. GEM-25195-p, con eficiencia relativa de 25 % y 2,0 keV de resolución para el fotopico a 1332,5 keV del  $^{60}\text{Co}$ . Cada detector se usó acoplado a un amplificador espectroscópico,

Canberra, modelos 2020 y ORTEC modelo 672 respectivamente, y a un analizador multicanal Canberra serie 85 provisto de un ADC/MR modelo 8524. Para todos los contajes la distancia muestra-detector se mantuvo  $\geq 8,00$  cm con la finalidad de evitar pérdidas por autocoincidencias  $\gamma$ - $\gamma$ . Así mismo cada muestra y su respectivo patrón se contaron a la misma distancia, dentro de una incertidumbre  $< \pm 0,05$  cm. En todos los casos el tiempo muerto se mantuvo  $\leq 15$  %. Finalmente el analizador multicanal trabajó conectado, vía puerto serial, a una computadora PC compatible 386-SX, en la cual se efectuó el procesamiento matemático de los espectros, así como los cálculos de las concentraciones. Para la adquisición de los espectros se utilizó el programa AGNES desarrollado en TURBO PASCAL, en el Centro Nuclear RACSO, por el Ing. H. VASQUEZ (57) .

**Calibración de los Detectores en Eficiencia.**- Cada detector de germanio fue calibrado en eficiencia relativa para el rango de energías entre 244,7 keV y 2754,0 keV, empleando una ecuación de regresión lineal de la forma (36):

$$\ln(100\eta) = m \cdot \ln(E_\gamma) + b \quad (89)$$

Para el rango de energías entre 247,8 keV y 1408,0 keV se utilizó una fuente patrón de  $^{152}\text{Eu}$  con una actividad inicial de  $(360,3 \pm 7,2)$  kBq certificada para el 01 de Julio de 1984, mientras que para extender el rango hasta 2754,0 keV se recurrió a una calibración relativa mediante una fuente de  $^{24}\text{Na}$  preparada en el laboratorio. La ecuación 89 se utilizó para el cálculo de las eficiencias relativas del detector entre 320,0 keV y 3084,5 keV.

**Constantes Nucleares.**- Los valores de las diversas constantes involucradas en el método del  $k_\alpha$  se tomaron de las recientes publicaciones de DE CORTE *et al* (16) y aparecen en la tabla 3.

**Procesamiento Matemático de los Espectros Gamma.**- La detección de los picos, así como el cálculo de las correspondientes intensidades e incertidumbres estadísticas asociadas, se llevó a cabo empleando una versión, modificada por

el tesista, del programa VISPENB desarrollado en Brasil por el Prof. D. PICOT del Centro Nuclear de Saclay - Francia, y cedido gentilmente por el Personal Científico de la División de Radioquímica del Centro Nuclear de São Paulo - Brasil. Las áreas netas de los fotopicos se determinaron por el método del área total:

$$P = \sum_{i=2}^{n-1} N_i - \frac{n-2}{2} (N_1 + N_n) \quad (90)$$

Donde  $N_i$  es el número de cuentas acumulado en el canal  $i$ -ésimo,  $N_1$ ,  $N_n$  son los números de cuentas acumulados en los canales inicial y final y  $n$  el número de canales que abarca el fotopico.

Tabla 2.- Esquemas Analíticos utilizados.

TIPO DE MUESTRA	TIEMPO DE IRRADIACION	TIEMPO NOMINAL DE DECAIMIENTO	TIEMPO VIVO DE CONTAJE	ELEMENTOS ANALIZADOS
GEOLOGICA	5 a 10 s	1000 s	600 s	Al, Cl, Mg, Mn, Na, Ti, V.
GEOLOGICA	90 s	180000 s	1800 s	As, Br, K, Na, Sb.
BIOLOGICA	60 s	250 s	600 s	Cl, K, Mg, Mn, Na.
819-C	180 s	170000 s	1800 s	As, Cu, Sb, Zn.

En los casos de fotopicos parcialmente interferidos, tales como el doblete del  $^{27}\text{Mg}$  -  $^{56}\text{Mn}$  a 843,7 y 846,8 keV respectivamente, se practicó una desconvolución numérica, con auxilio de la computadora, asumiendo que cada multiplete es el resultado de la contribución aditiva de fotopicos de forma perfectamente Gaussiana. Se evitó trabajar con multipletes cada vez que fue posible

Tabla 3: Valores de las Constantes Nucleares Utilizadas (16)

NUCLIDO FORMADO	ENERGIA (keV)	$T_{(1/2)}$	$\sigma_a$ (barns)	$L_c$ (barns)	$Q_c$	$\hat{E}$ (keV)	$k_a (Aa)$
Al-28	1779,0	2,24 m	0,226	0,16	0,74	11800	0,0175
V-52	1434,1	3,75 m	4,79	2,63	0,55	7230	0,196
Ti-51	320,0	5,76 m	0,171	0,115	0,67	63200	0,000374
Mg-27	843,8	9,46 m	0,0372	0,024	0,68	257000	0,000253
Mg-27	1014,4	9,46 m	0,0372	0,024	0,68	257000	0,0000980
Cl-38	1642,7	37,24 m	0,423	0,29	0,69	13700	0,00197
In-116m	1097,3	54,15 m	157	2638	16,8	1,56	1,6
Mn-56	846,8	2,58 h	13,2	13,9	1,053	468	0,496
Mn-56	1810,7	2,58 h	13,2	13,9	1,053	468	0,135
K-42	1524,7	12,36 h	1,45	1,41	0,97	2960	0,000946
Cu-64	511,0	12,70 h	4,28	4,88	1,14	1040	0,0344
Zn-69m	438,63	13,76 h	0,0699	0,223	3,19	590	0,000398
Na-24	1368,6	15,02 h	0,528	0,31	0,59	3380	0,0468
As-76	559,1	26,32 h	3,86	52,5	13,6	106	0,0497
Br-82	554,35	35,3 h	2,59	49,8	19,3	152	0,0238
Au-198	411,8	2,695 d	98,65	1550	15,71	5,65	1,000000
Sb-122	564,24	2,70 d	6,33	209	33	13,1	0,0438
Zr-95	724,2	64,02 d	0,053	0,268	5,05	6260	0,0000931
Zr-97	743,3	16,74 h	0,0213	5,28	248	338	0,0000129

### PROCEDIMIENTOS DE CALCULO

Aún cuando las ecuaciones necesarias para el cálculo de las diversas magnitudes de interés en el presente trabajo, a partir de los datos experimentales o constantes tomadas de tablas, se han ido presentando a lo

largo de la exposición teórica; resulta conveniente presentar sumariamente los procedimientos de cálculo utilizados. Para tal efecto se ha desagregado las magnitudes a determinar en los siguientes cinco grupos:

1) **Cálculo de Razones de Contaje.**- Las razones de contaje normalizadas a tiempo de decaimiento cero y tiempo de irradiación infinito se calcularon mediante la ecuación

$$R_o = \eta h A_o = \frac{PCDH}{B} \quad (91)$$

Donde  $P$  es el área neta del fotopico de interés, obtenida por la ecuación 90 o por desconvolución de picos de forma Gaussiana parcialmente interferidos. En ambos casos se efectuó los cálculos mediante la versión modificada del programa VISPENB. El factor de saturación  $B$  se calcula según la ecuación 2, y los factores  $C$ ,  $D$ ,  $H$  mediante las ecuaciones 5. En estas ecuaciones  $\lambda$  viene dada por

$$\lambda = \frac{0,6931}{t_{1/2}} \quad (92)$$

donde los períodos de semidesintegración  $t_{1/2}$ , así como todos los valores de las constantes utilizadas en los cálculos descritos en estos cinco grupos, se tomaron de la tabla 3. La razón de contaje específica, normalizada, se obtiene simplemente dividiendo el resultado de la ecuación 91 entre la masa del elemento o muestra de interés, según sea el caso. Con respecto al factor  $H$  es conveniente señalar que salvo en el caso de radioisótopos con  $t_{1/2}$  menor o igual que el tiempo de contaje, su valor es la unidad para todos los efectos prácticos.

2) **Cálculo de la eficiencia.**- La eficiencia  $\eta$  se determina a partir de la ecuación 6 si se trata de una fuente patrón o a partir de la ecuación 89, previa calibración del detector, si se trata de un fotopico problema.

3) **Cálculo de  $\alpha$ .**- Una vez determinadas las razones de contaje específicas normalizadas y las eficiencias para los fotopicos examinados de los tres isótopos empleados como monitores, se calcula primero los coeficientes  $c$ ,  $d$  mediante las ecuaciones 84 y 85, respectivamente. Paralelamente se calcula  $I''_o(0)$  mediante la ecuación 41. Luego  $Q'_o(0)$  mediante la ecuación 62 y finalmente se determina  $\alpha$  por aproximaciones sucesivas, empleando la ecuación 83.

4) **Cálculos empleando la convención de Högdahl.**- Para la determinación de  $f$  es necesario previamente conocer las razones de contaje específicas normalizadas y eficiencias para los fotopicos examinados de los dos isótopos empleados como monitores. Seguidamente se calculan  $A$ , y  $\eta$ , según las ecuaciones 77. Finalmente se halla  $f$  aplicando la ecuación 76. En dicha ecuación la constante  $k_{o(p2,p1)}$  viene dada por

$$k_{o(p2,p1)} = \frac{k_{o p2}}{k_{o p1}} \quad (93)$$

Para la determinación de la concentración del analito según la convención de Högdahl se determina primero la masa del analito  $m_i$  según la ecuación 49, previo cálculo de los factores  $F$ , ecuación 46, y de las razones de contaje normalizadas para el patrón y la muestra, según la ecuación 91. Finalmente se divide la masa del analito, en microgramos, entre la masa de la muestra, en gramos, para obtener el resultado en partes por millón (ppm).

5) **Cálculos Empleando la Ecuación de Smakhtin con la Convención de Blaauw.**- Para el cálculo de la concentración del analito, se requiere previamente conocer el valor de  $\alpha$ , la razón de contaje normalizada y la eficiencia para el fotopico del analito, así como las razones de contaje específicas normalizadas y eficiencias de los fotopicos de los patrones. Primeramente se calculan los coeficientes  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  según las ecuaciones 73 y 74, para lo cual se determina primero, sucesivamente,  $I''_o(0)$ ,  $I''_o(\alpha)$  y  $Q'_o(\alpha)$  según las ecuaciones 41, 39 y 62, respectivamente. Luego se calcula  $m_i$

aplicando la ecuación 75 y finalmente se calcula la concentración en ppm dividiendo  $m_i$ , en microgramos, entre la masa de la muestra en gramos.

#### **TRATAMIENTO ESTADISTICO DE DATOS**

Para cada magnitud de interés se calculó el valor promedio y desviación estándar correspondiente. Para determinar la existencia de diferencias significativas entre las posiciones de irradiación de estándares y muestras se aplicó la prueba  $t$  de Student para observaciones pareadas (39), bajo la hipótesis nula de que no existen diferencias. También se aplicó la prueba  $t$  a los promedios de los resultados analíticos obtenidos, con la finalidad de determinar la existencia de discrepancias significativas entre los dos métodos de cálculo empleados, así como entre los valores encontrados y los valores certificados, siempre bajo la hipótesis de que no existen diferencias. En este último caso se procedió según las recientes recomendaciones del NIST (51), ver apéndice 2.1, y se usó niveles de confianza del 90 %. Para todas las otras pruebas se utilizó un nivel de confianza del 95 %. En todos los casos se asumió que los valores obedecen a distribuciones normales, y se examinó la existencia de homogeneidad de varianzas mediante la prueba  $F$  de FISHER (39). Finalmente, para los elementos aluminio, manganeso, sodio, y titanio, se examinó si el método analítico estuvo bajo control estadístico mediante el método de HEYDORN (28), ver apéndice 3.1.

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la investigación se resumen en las tablas 4 a 18, así como en los apéndices 1 y 2. En el apéndice 1.1 se muestra un espectro gamma del sedimento marino certificado NRCC-PACS-1, irradiado durante 10 segundos y registrado durante 10 minutos, luego de casi 17 minutos de decaimiento. La presentación gráfica del espectro incluye una ampliación de la zona del doblete producido por los isótopos  $^{27}\text{Mg}$  y  $^{56}\text{Mn}$  a las energías de 843,7 y 846,8 keV respectivamente.

El apéndice 1.2 muestra, en forma tabular y gráfica, un ejemplo de la calibración en eficiencia de uno de los detectores de germanio hiperpuro que se utilizaron en el trabajo.

Los resultados obtenidos en la determinación del parámetro  $\alpha$ , mediante el método de tres monitores desnudos se muestran en la tabla 4. Así mismo el apéndice 1.3 contiene la hoja de cálculo respectiva. La tabla 5 muestra los valores obtenidos en las determinaciones del parámetro  $f$  mediante el método de dos monitores desnudos, empleando el par de isótopos  $^{90}\text{Zr} - ^{91}\text{Zr}$ . Los cálculos parciales aparecen en el apéndice 1.4 en formato de hoja de cálculo.

La tabla 6 contiene los resultados del experimento realizado para investigar la influencia de las posiciones relativas de irradiación de muestras y patrones, causada por posibles variaciones espaciales de flujo neutrónico dentro del envase de irradiación. Los cálculos de las razones de contaje específicas normalizadas se presentan en el apéndice 1.5. Las concentraciones analíticas obtenidas para los elementos determinados en las muestras analizadas se muestran en las tablas 7 a 18, y un ejemplo de cálculo se da en el apéndice 1.6. Finalmente, los apéndices 2 y 3 contienen la descripción y los resultados de las pruebas estadísticas efectuadas.

Tabla 4: Determinación de  $\alpha$  mediante el método de tres monitores desnudos.

REPLICA No:	$\alpha$	Promedio $\pm \sigma(n-1)$
1	-0,0260	- 0,024 $\pm$ 0,002
2	-0,0234	
3	-0,0227	
4	-0,0258	

Tabla 5: Determinación de f mediante el método de dos monitores desnudos.

Resultados empleando  $^{94}\text{Zr}$  -  $^{96}\text{Zr}$ .

REPLICA No:	f	Promedio $\pm \sigma(n-1)$
1	62,28	60,7 $\pm$ 1,1
2	59,65	
3	60,26	
4	60,43	

Tabla 6: Razones de contaje específicas normalizadas para pares de estándares irradiados simultáneamente.

REPLICA No:	POSICION CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA	POSICION CORRESPONDIENTE AL PATRON	ACTIVIDAD NORMALIZADA RELATIVA
1	11995378	12086800	0,99244
2	11130989	11094626	1,00328
3	11388433	11306765	1,00722
4	11157077	11360533	0,98209
5	12142309	12079695	1,00518
6	11403274	11304157	1,00877
7	10607811	10494316	1,01081
PROMEDIO ± $\sigma(n-1)$	11403610 ± 526702	11389556 ± 557654	1,001 ± 0,010

Tabla 7: AAN -  $k_0$  del Concentrado de Plomo 819-C (MINPECO)

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\hat{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta\%$
Cu (%)	0,274	0,272	0,279	0,271	0,274 ± 0,0036	0,29	- 5,5
Zn (%)	4,60	4,61	4,71	4,65	4,64 ± 0,05	4,74	- 2,1
As (%)	0,438	0,430	0,439	0,429	0,434 ± 0,005	0,49	- 11,4
Sb (%)	0,341	0,336	0,343	0,337	0,339 ± 0,0033	0,32	+ 5,9

Tabla 8: AAN -  $k_0$  del Concentrado de Plomo 819-C (MINPECO)  
Método Biestándar de Smakhtin con la Convención de Blaauw.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta\%$
Cu (%)	0,264	0,268	0,278	0,269	$0,270 \pm 0,006$	0,29	- 6,9
Zn (%)	4,470	4,560	4,701	4,628	$4,59 \pm 0,10$	4,74	- 3,2
As (%)	0,437	0,430	0,439	0,429	$0,434 \pm 0,005$	0,49	- 11,4
Sb (%)	0,351	0,340	0,344	0,338	$0,343 \pm 0,006$	0,32	+ 7,2

Tabla 9: AAN -  $k_0$  del Sedimento marino NRCC-PACS-1 (Irradiación de 90 s)  
Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta\%$
K (ppm)	12779	13331	12959	12265	$12834 \pm 443$	$12450 \pm 747$	+ 3,08
Na (ppm)	31125	32976	32102	32262	$32166 \pm 762$	$32650 \pm 816$	- 1,64
As (ppm)	190	186	183	179	$184 \pm 5$	$211 \pm 11$	-12,80
Br (ppm)	184	201	182	195	$190 \pm 9$	(184)	+ 3,26
Sb (ppm)	184	183	169	182	$180 \pm 7$	$171 \pm 14$	+ 5,26

Tabla 10: AAN -  $k_0$  del Sedimento marino NRCC-PACS-1 (Irradiación de 90 s)  
Método Biestándar de Smakhtin con la Convención de Blaauw.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta\%$
K (ppm)	12407	12789	12766	12086	$12512 \pm 334$	$12450 \pm 747$	+ 0,50
Na (ppm)	31155	31586	31606	31775	$31530 \pm 264$	$32650 \pm 816$	- 3,43
As (ppm)	190	185	182	179	$184 \pm 5$	$211 \pm 11$	- 12,8
Br (ppm)	186	203	183	196	$192 \pm 9$	(184)	+ 4,35
Sb (ppm)	188	190	171	184	$183 \pm 8$	$171 \pm 14$	+ 7,02

Tabla 11: AAN -  $k_0$  del Sedimento marino NRCC-PACS-1 (Irradiación de 10 s)

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Al (ppm)	64402	64420	65948	64923 $\pm$ 887	64750 $\pm$ 1166	+ 0,27
V (ppm)	134	132	135	134 $\pm$ 2	127 $\pm$ 5	+ 5,51
Ti (ppm)	4189	3894	4324	4136 $\pm$ 220	4215 $\pm$ 67	+ 1,87
Cl (ppm)	25051	24914	25280	25082 $\pm$ 185	23900 $\pm$ 908	+ 4,94
Mn (ppm)	471	468	461	467 $\pm$ 5	470 $\pm$ 12	- 0,64
Na (ppm)	32408	32448	33529	32795 $\pm$ 636	32650 $\pm$ 816	+ 0,44

Tabla 12: AAN -  $k_0$  del material certificado NRCC-DOLT-1 "Dogfish liver"

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Mg (ppm)	1095	975	1092	1019	1045 $\pm$ 59	1100 $\pm$ 143	- 5,00
Cl (ppm)	7633	7634	7614	7898	7695 $\pm$ 136	6880 $\pm$ 220	+ 11,84
Mn (ppm)	8,78	8,41	8,34	8,67	8,55 $\pm$ 0,21	8,72 $\pm$ 0,53	- 1,95
K (ppm)	10733	10455	9720	11084	10498 $\pm$ 579	10100 $\pm$ 1000	+ 3,94
Na (ppm)	7008	7107	6894	7313	7313 $\pm$ 178	7260 $\pm$ 726	- 2,48

Tabla 13: AAN -  $k_0$  del material certificado NRCC-DOLT-1 "Dogfish liver"

Método Biestándar de Smakhtin con la Convención de Blaauw.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Mg (ppm)	1071	963	1033	983	1012 $\pm$ 49	1100 $\pm$ 143	- 8,0
Cl (ppm)	7468	7539	7206	7614	7457 $\pm$ 177	6880 $\pm$ 220	+ 8,4
Mn (ppm)	8,60	8,30	7,91	8,36	8,29 $\pm$ 0,29	8,72 $\pm$ 0,53	- 4,9
K (ppm)	10507	10328	9213	10697	10186 $\pm$ 666	10100 $\pm$ 1000	- 0,8
Na (ppm)	6855	7018	6521	7048	6860 $\pm$ 242	7260 $\pm$ 726	- 5,5

Tabla 14: AAN -  $k_0$  de la muestra geológica "BASALT - BR". Oct. 93

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\hat{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Al (ppm)	54568	53476	54666	50931	53410 $\pm$ 1739	54000	-1,09
V (ppm)	263	258	257	248	256 $\pm$ 6	235	+8,94
Ti (ppm)	15174	16109	17274	16140	15674 $\pm$ 522	15600	+0,47
Mn (ppm)	1572	1541	1558	1476	1537 $\pm$ 42	1549	-0,77
Na (ppm)	23428	22825	23780	22702	23184 $\pm$ 508	22600	+2,58

Tabla 15: AAN -  $k_0$  de la muestra geológica "BASALT - BEN". Oct. 93

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\hat{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Al (ppm)	52922	57242	56367	52599	54782 $\pm$ 2366	53300	+2,78
V (ppm)	246	266	245	239	249 $\pm$ 12	235	+5,96
Ti (ppm)	15884	16390	14983	15756	15753 $\pm$ 582	15600	+0,98
Mn (ppm)	1529	1678	1606	1478	1573 $\pm$ 88	1549	+1,55
Na (ppm)	23007	25820	24591	23984	24350 $\pm$ 1177	23600	+3,18

Tabla 16: AAN -  $k_0$  de la muestra geológica "BASALT - BR". Feb. 94

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\hat{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Al (ppm)	53884	53771	56452	54519	54656 $\pm$ 1241	54000	+1,21
V (ppm)	249	251	259	248	252 $\pm$ 5	235	+7,23
Ti (ppm)	15240	16778	16588	16645	16313 $\pm$ 720	15600	+6,62
Mn (ppm)	1579	1605	1591	1591	1607 $\pm$ 32	1549	+3,74
Na (ppm)	23816	23919	24263	23760	23940 $\pm$ 226	22600	+5,93

Tabla 17: AAN -  $k_0$  de la muestra geológica "BASALT - BEN". Feb. 94

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Al (ppm)	56088	53525	55634	53512	54690 $\pm$ 1365	53300	+2,61
V (ppm)	254	253	246	248	250 $\pm$ 4	235	+6,38
Ti (ppm)	15695	17312	15600	15822	16107 $\pm$ 808	15600	+3,25
Mn (ppm)	1637	1598	1602	1567	1601 $\pm$ 29	1549	+3,36
Na (ppm)	24951	24812	24512	24588	24716 $\pm$ 202	23600	+4,73

Tabla 18: AAN -  $k_0$  de la muestra geológica "NRCC-PACS-1". Feb. 94

Método monoestándar.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	$\bar{y} \pm \sigma(n-1)$	V. Ref.	$\Delta \%$
Al (ppm)	64446	62193	64816	62558	63503 $\pm$ 1319	64750 $\pm$ 1166	-1,92
V (ppm)	135	136	129	123	131 $\pm$ 6	127 $\pm$ 5	+3,15
Ti (ppm)	3500	4095	3949	4105	3912 $\pm$ 284	4215 $\pm$ 67	-7,19
Cl (ppm)	24149	24659	24496	24561	24466 $\pm$ 222	23900 $\pm$ 908	+2,37
Mn (ppm)	457	451	466	475	462 $\pm$ 10	470 $\pm$ 12	-1,70
Na (ppm)	31757	32024	32459	32092	32083 $\pm$ 289	32650 $\pm$ 816	-1,74

**DISCUSION****CONVENCIONES UTILIZADAS PARA LA TASA DE REACCION POR NUCLEO:**

Según MOENS et al (40) se ha probado matemáticamente que para todos los isótopos a los cuales es aplicable la convención de Högdahl, se obtienen los mismos resultados ya sea que se utilice dicha convención o la de Westcott. La misma equivalencia debe existir, teóricamente, entre las convenciones de Högdahl y Stoughton - Halperin para tales isótopos. En este trabajo se ha evaluado el método del  $k_0$  clásico según la convención de Högdahl y se ha explorado una variante que consiste en la aplicación de las constantes  $k_0$  y de la convención de BLAAUW (9) al método biestándar según SMAKHTIN et al (44). La prueba  $t$  para pares aplicada a los resultados analíticos obtenidos mediante los dos formalismos, y que se presenta en el apéndice 2.4, muestra que en la mayoría de los casos no puede rechazarse ni aceptarse categóricamente la hipótesis de que ambos métodos son equivalentes. Así para los isótopos que cumplen con las condiciones de la convención de Högdahl, que son casi todos los de interés en análisis por activación neutrónica, es necesario investigar con mayor detenimiento, hasta qué punto los resultados experimentales obtenidos por la técnica monoestándar empleando el método de estandarización  $k_0$  son independientes del formalismo o convención utilizados para expresar la tasa de reacción por núcleo. Los resultados de tal investigación podrían constituir un paso importante hacia la estandarización universal del análisis por activación neutrónica instrumental.

Siempre en el caso de los isótopos que se ajustan a la convención de Högdahl, la aplicación de las constantes  $k_0$  al método biestándar tiene algunas características favorables que lo hacen seductoramente interesante y motivan una investigación más detallada. Por ejemplo, tal como se muestra en el apéndice 4, los factores de propagación de error para las áreas netas de los fotopicos de los estándares es  $\leq 1$  siempre que el valor de  $Q_0$  para el isótopo de interés sea intermedio respecto a los valores de  $Q_0$  para ambos estándares.

Además en el cálculo de las concentraciones analíticas predomina el estándar cuyo valor de  $Q_0(\alpha)$  es más próximo al del isótopo analizado. Otra característica favorable es el hecho de que no se necesita conocer el valor de la relación de flujo térmico a epitérmico,  $f$ , la cual según algunos investigadores (10) debería ser determinada para cada muestra que se irradia, cuando se emplea el método clásico del  $k_0$  según la convención de Högdahl, debido a posibles variaciones de  $f$  entre irradiaciones sucesivas. También es de esperar que si uno de los estándares posee un bajo valor de  $Q_0$  y un alto valor de la energía efectiva de resonancia  $\hat{E}_r$ , mientras el otro tiene un alto valor de  $Q_0$  y un bajo valor de  $\hat{E}_r$ , el método resulte menos sensible a la no idealidad del espectro epitérmico. Es decir, a los valores de  $\alpha$ . En este caso el resultado sería principalmente determinado por el comparador cuyos valores de  $Q_0$  y  $\hat{E}_r$  sean más próximos a los del isótopo analizado. De acuerdo con JOVANOVIC *et al* (32), esto reduciría el error causado en el caso de un eventual desconocimiento del valor de  $\alpha$ . Por otra parte parece interesante extender el método al uso de 03 ó 04 comparadores, apropiadamente seleccionados, empleando una formulación del tipo

$$A_i = \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \frac{\eta_i}{\eta_j} A_j \quad (94)$$

donde  $m$  es el número de comparadores utilizados y los otros símbolos utilizados conservan sus significados de la ecuación 67. Esta posibilidad será próximamente investigada en nuestro laboratorio.

Finalmente se debe mencionar que en el Centro Nuclear de Jülich - Alemania, el Profesor ERDTMANN (citado en la ref. 13) ha descrito recientemente una nueva variante del método del  $k_0$ ; en el cual el contenido de cada elemento en la muestra problema se calcula a partir de las tasas absolutas de decaimiento. Para tal propósito los factores  $k_0$ , usualmente referidos a líneas de emisión  $\gamma$ , se transforman en factores  $k_i$  referidos a núclidos, según la ecuación:

$$k_i = \frac{M^*}{N_A a^* h^* \sigma_o^*} \frac{\sum_j \frac{h_j}{k_{o,j}} \cdot w_j}{\sum_j w_j} \quad (95)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro, el asterisco se refiere al oro y  $j$  es un contador que indica las líneas  $\gamma$  de cada núcleo, siendo  $w_j$  un factor de ponderación igual a

$$w_j = \frac{10^4}{k_{ij}^2 (s_{k_{o,j}}^2 + s_{h_j}^2)} \quad (96)$$

donde  $s$  es la incertidumbre en porcentaje o coeficiente de variación. Esta nueva variante requiere conocer los valores absolutos de las intensidades de las líneas de emisión  $\gamma$ .

#### DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LA POSICION DE IRRADIACION:

Las tabla 4 muestra que se logró resultados experimentalmente consistentes en la determinación de los parámetros  $f$  y  $\alpha$ . La incertidumbre experimental expresada por  $\sigma(n-1)$  es aceptablemente pequeña toda vez que los factores de propagación de error (ver ec. 79) de estos parámetros en el resultado final son sensiblemente menores que la unidad. Así MOENS et al (40) han demostrado que el factor de propagación de  $\alpha$  es del orden de 0,1 o menor. Es decir que un error de 10 % en el valor promedio de  $\alpha$  conduciría a lo sumo a un error de 1 % en el resultado final.

Con respecto a las condiciones de irradiación es pertinente decir que para obtener resultados exactos en análisis por activación neutrónica comparativo o según el método monoestándar, incluido el método del  $k_o$ , se prefiere que la muestra y el estándar o comparador sean irradiados simultáneamente y con el mismo flujo neutrónico. Los resultados de la tabla 6 y el apéndice 2.3 indican que dicho requisito se satisface plenamente bajo las condiciones experimentales del presente trabajo.

**PRECISION Y EXACTITUD DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS:**

La figura 1 muestra, en forma de histograma, la distribución de frecuencias del coeficiente de variación o desviación estándar relativa porcentual definido por:

$$CV=100 \frac{S_{n-1}(Y)}{\bar{y}} \quad (97)$$

La representación abarca los valores de los 46 promedios de los resultados analíticos obtenidos para los elementos analizados en la presente investigación, empleando la convención de Högdahl. Es notable que el 97,82 % de los resultados promedio presenta coeficientes de variación menores o iguales que 6,00 %. Una revisión más detenida de los datos experimentales revela que los resultados que presentan mayores coeficientes de variación son los obtenidos empleando fotopicos con incertidumbres estadísticas intrínsecas  $\geq 5$  % en sus intensidades. De acuerdo con esto, sería posible mejorar la precisión en el análisis de algunos elementos optimizando los esquemas de irradiación, decaimiento y contaje.

Los resultados de la prueba de HEYDORN (28) aplicada a los elementos Al, Mn, Na, y Ti que se muestran en las figuras 3 al 6 y en el apéndice 3 indican que la precisión analítica se mantuvo bajo control estadístico durante el tiempo en que se desarrolló la investigación. Para la aplicación de dicha prueba se asumió que la precisión a priori viene dada por la suma en cuadratura de la varianza del volumen de la micropipeta empleada y de la varianza residual proveniente de otras fuentes: posición relativa de estándares y muestras durante la irradiación, diferencia de espesores entre estándares y muestras, fluctuaciones electrónicas de los instrumentos de medición, etc. La cual se estimó asignando arbitrariamente a dichas fuentes de variación, un coeficiente de variación global de 1 % (ver apéndice 3.1).

La figura 2 muestra en forma de histograma, las desviaciones

porcentuales entre los resultados promedio obtenidos y los valores certificados o referenciales. Es notable que la mayoría de los resultados (63,05 %) se agrupa en el intervalo  $\pm 4$  % y que el 91,31 % de los resultados concuerda con los valores certificados, de consenso o referenciales, dentro de  $\pm 8$  %. Este grado de exactitud es similar al obtenido por otros investigadores en el análisis de diversos materiales de referencia (45) mediante el método del  $k_0$ . Según MOENS *et al* (40) y DE CORTE *et al* (15), la incertidumbre sistemática intrínseca introducida por el uso del método de estandarización del  $k_0$ , es del orden de 3 a 4 %. Bajo las condiciones del presente trabajo, se puede concluir entonces que los procedimientos analíticos utilizados poseen en general grados de exactitud y precisión adecuados para la determinación cuantitativa de elementos menores y traza, pero no para la determinación de elementos mayores. En este aspecto el método comparativo todavía parece superior. Tal es así que recientemente D. A. BECKER *et al* (7,8), investigadores del NIST, han introducido el concepto de "*análisis por activación neutrónica de alta exactitud*". Esto constituye un reto para el método del  $k_0$ . Al momento de presentar esta tesis, continúan en nuestro laboratorio las investigaciones encaminadas a lograr resultados de alta precisión y exactitud mediante el empleo de esta última técnica.

Cuando se analiza materiales de referencia para evaluar la exactitud de un método analítico hay que tener en cuenta la propia incertidumbre de los valores certificados o de consenso. Desgraciadamente en algunos casos, como por ejemplo el de las rocas basálticas BR y BE-N, dicha información no se encuentra disponible.

Para los materiales de referencia NRCC-PACS-1 "*marine sediment*" y NRCC-DOLT-1 "*dogfish liver*"; la prueba *t* para la diferencia de medias, siguiendo las recomendaciones del NIST (ver apéndice 2.1) que tienen en cuenta la incertidumbre de los valores certificados, revela (ver apéndice 2.2) que en todos los casos el valor de discrepancia crítica ( $\Delta_c$ ) resulta menor que el límite de detección de discrepancias,  $\Delta_d$ . Según la publicación citada del NIST

(51), "esto ocurre porque el límite de detección se calcula para cumplir el requisito restrictivo de que la discrepancia estimada tenga una alta probabilidad  $(1-\beta)$  de exceder el valor crítico  $(\Delta_c)$  siempre y cuando el valor verdadero de la discrepancia sistemática se encuentre en el límite de detección  $(\Delta_d)$ . Una discrepancia verdadera algo menor que el límite de detección puede también ser detectada pero con una probabilidad  $(1-\beta)$  correspondientemente menor". Los datos del apéndice 2.2 revelan discrepancias sistemáticas solamente en los casos del arsénico para el sedimento marino PACS-1 y del cloro para la muestra DOLT-1. Puede verse además que valores relativamente altos de los límites de detección de discrepancias se deben a los relativamente grandes intervalos de incertidumbre  $U$  de los valores certificados, a la desviación estándar relativamente grande de los resultados analíticos y al pequeño número de réplicas efectuadas ( $n=3$  ó  $4$ ). La investigación definitiva de la posible existencia de discrepancias sistemáticas requiere entonces de una mejora de la precisión analítica, un aumento notable en el número de réplicas,  $n=25$ , (51) y sobre todo, del uso de materiales de referencia con pequeñas incertidumbres en los valores certificados.

#### **EXACTITUD Y PRECISION ELEMENTO POR ELEMENTO.**

Es ilustrativo examinar la exactitud y precisión obtenidas en el presente trabajo para cada elemento, teniendo en cuenta tanto las características particulares de los diversos materiales analizados, así como los resultados obtenidos en otros laboratorios, ya sea mediante análisis por activación neutrónica, o utilizando otras técnicas como la espectrofotometría de absorción atómica y polarografía:

**ALUMINIO:** Este elemento se determinó en los materiales geológicos: sedimento marino NRCC-PACS-1 y roca basáltica BR, BE-N. Todos los promedios

presentaron coeficientes de variación inferiores a 5 %. Esta precisión resulta bastante satisfactoria para un método analítico instrumental. Con respecto a la exactitud, el 95,65 % de los valores individuales concuerda con los valores certificados dentro de  $\pm 6$  %, y todos los promedios concuerdan dentro de un intervalo de  $\pm 3$  %. La determinación de aluminio en muestras geológicas requiere de una posición de irradiación bien termalizada y alejada del núcleo para evitar interferencias de reacciones umbral producidas por neutrones rápidos. Así mismo los tiempos de irradiación, decaimiento y contaje deben ser tales que se obtengan fotopicos con buena estadística de contaje, pero con un tiempo muerto aproximadamente constante durante la medición y preferiblemente menor que 10 %. Bajo tales condiciones será válida la ecuación 5 para el cálculo del factor de corrección  $H$ .

**ARSENICO:** Este elemento se determinó en el concentrado de plomo 819-C de MINPECO y en el sedimento marino NRCC-PACS-1. En ambos materiales los resultados son significativamente bajos, en casi 13 %, respecto a los valores certificados o de referencia, mientras la precisión es buena:  $CV \leq 3$  %. Para el concentrado de plomo 819-C, en 1990 nuestro laboratorio reportó a MINPECO el valor de  $0,46 \pm 0,01$  %, obtenido mediante análisis por activación neutrónica comparativo. Este valor es intermedio entre el considerado verdadero por MINPECO y el obtenido en el presente trabajo. Por otra parte el valor certificado para el sedimento marino es  $211 \pm 11$  ppm. Con respecto al valor de  $184 \pm 5$  ppm obtenido en el presente trabajo, es interesante notar que en el ejercicio de intercomparación de ARCAL IV (1990), dos laboratorios de la región reportaron resultados para arsénico, ambos mediante análisis por activación neutrónica instrumental comparativo (52). Los resultados obtenidos en dichos laboratorios,  $172 \pm 8$  ppm y  $180 \pm 10$  ppm están en franca concordancia con los aquí reportados. La conclusión es que el análisis de arsénico requiere de una investigación más detenida.

**BROMO:** Este elemento se determinó únicamente en el sedimento marino NRCC-PACS-1. No existe valor certificado, pero el resultado de  $190 \pm 9$  ppm es

concordante con el valor de  $184 \pm 9$  ppm, obtenido por otro laboratorio de la región mediante análisis por activación neutrónica instrumental comparativo (52).

**CLORO:** Este elemento, difícil de analizar en muestras sólidas insolubles en agua mediante técnicas químicas convencionales, se determinó en los materiales certificados del NRCC PACS-1 "*marine sediment*", y DOLT-1 "*dogfish liver*". Aunque la precisión es buena,  $CV \leq 2 \%$ , los valores obtenidos parecen ser sistemáticamente altos, hasta por un 12 % en el caso de la muestra biológica. La determinación de este importante elemento requiere más estudio.

**COBRE:** Este elemento se determinó únicamente en el concentrado de plomo 819-C de MINPECO. La precisión es muy buena,  $CV \leq 1,1 \%$ , aunque el resultado obtenido,  $0,274 \pm 0,0036 \%$ , es algo bajo respecto al valor de 0.29 % considerado verdadero por MINPECO. En el ejercicio de 1990 nuestro laboratorio obtuvo para el citado material, los valores de  $0,33 \pm 0,01 \%$  (polarografía),  $0,25 \pm 0,01 \%$  (espectrofotometría de absorción atómica) y  $0,30 \pm 0,01 \%$  (análisis por activación neutrónica comparativo).

**POTASIO:** Este elemento se determinó en los dos materiales certificados del NRCC. En ambos casos existe una excelente concordancia entre los resultados promedio obtenidos en este trabajo y los valores certificados. También en ambos casos es notable la incertidumbre relativamente grande de los valores certificados. Aunque la precisión obtenida es aceptable, puede ser mejorada mediante un contaje más largo (del orden de 3 a 10 horas) de las muestras irradiadas, después de un adecuado período de decaimiento, del orden de 10 a 24 horas.

**MAGNESIO:** En el presente trabajo se determinó magnesio únicamente en la muestra DOLT-1. Aunque se utilizó el fotopico a 843,7 keV que se encuentra fuertemente interferido por el fotopico del  $^{56}\text{Mn}$ , el valor obtenido de  $1045 \pm 56$  ppm concuerda satisfactoriamente con el valor certificado de  $1100 \pm 143$  ppm.

**MANGANESO:** Este elemento se determinó en los dos materiales certificados del NRCC y en las rocas basálticas BR y BE-N. Para todos los resultados promedio obtenidos, los coeficientes de variación son menores que 6,4 %. En consecuencia puede concluirse que la precisión es aceptable para el intervalo de concentraciones usualmente encontrado en rocas y muestras biológicas. Con respecto a la exactitud puede observarse que de un total de 27 resultados individuales, 19 coinciden con los valores certificados dentro de un margen de  $\pm 5 \%$  y la totalidad concuerda dentro de un margen de  $\pm 7 \%$ . Así pues la exactitud también es satisfactoria para este elemento.

**SODIO:** Este elemento se determinó en los materiales certificados del NRCC y en las rocas basálticas BR y BE-N. En todos los casos la precisión, expresada en términos del coeficiente de variación, es buena ( $CV \leq 5 \%$ ). Sin embargo la figura 5 indica que la muestra DOLT-1 contribuye a incrementar sensiblemente el parámetro  $T$  de la prueba de HEYDORN (28). Es posible que esto se deba a cierta falta de homogeneidad en dicho material de referencia, la cual no se ha considerado en el cálculo de la precisión a priori. En general, la exactitud obtenida también es satisfactoria, ya que de un total de 31 resultados individuales 26 concuerdan con los valores certificados dentro de un intervalo de  $\pm 5 \%$ , y la totalidad concuerda dentro de un intervalo de  $\pm 8 \%$ . Con excepción de un caso entre 08 ( $4 \%$  casi  $6 \%$ ) todos los promedios concuerdan con los valores certificados dentro de un intervalo de  $\pm 5 \%$ .

**ANTIMONIO:** Este elemento se determinó en el concentrado de plomo 819-C y en el sedimento marino NRCC-PACS-1. En ambos casos la precisión es muy buena, presentándose coeficientes de variación de  $1,16 \%$  y  $3,82 \%$  respectivamente. En el caso del sedimento marino, el valor de  $180 \pm 7$  ppm obtenido en el presente trabajo discrepa en  $+ 5,2 \%$  con el valor certificado de  $171 \pm 14$  ppm. Otros valores reportados por laboratorios de la región en el ejercicio de ARCAL IV de 1990 son:  $189 \pm 14$  ppm y  $166 \pm 8$  ppm mediante análisis por activación neutrónica comparativo (52) y  $190 \pm 30$  ppm mediante análisis por activación neutrónica según el método absoluto.

En el caso del concentrado de plomo 819-C llama la atención la considerable discrepancia entre el valor de  $0,339 \pm 0,0033$  % encontrado en este trabajo, y el valor de 0,44 % considerado verdadero por MINPECO. En el ejercicio realizado en 1990 para dicha compañía, nuestro laboratorio reportó el valor de  $0,32 \pm 0,01$  %, obtenido mediante análisis por activación neutrónica comparativo.

**TITANIO:** Este elemento se determinó en el sedimento marino NRCC-PACS-1 y en las rocas basálticas BR y BE-N. Los coeficientes de variación menores a 5 % en todos los casos y la concordancia entre los valores promedios reportados y los valores certificados, dentro de un margen de  $\pm 7$  % indican una precisión y exactitud apenas aceptables para la determinación de Ti.

**VANADIO:** Este elemento también se determinó en el sedimento marino NRCC-PACS-1 y en las rocas basálticas BR y BE-N. En todos los casos investigados la precisión obtenida es satisfactoria,  $CV \leq 5$  %, aunque los resultados promedio tienden a ser altos, hasta por 9 %, respecto a los valores certificados.

**ZINC:** Este elemento se determinó únicamente en el concentrado de plomo 819-C. El coeficiente de variación obtenido, de 1,1 %, indica un excelente grado de precisión, adecuado para la determinación de un elemento mayor. Sin embargo el valor promedio de  $4,64 \pm 0,05$  %, encontrado en el presente trabajo, es 2,1 % menor que el valor de 4,74 % considerado verdadero por MINPECO. En el ejercicio MINPECO de 1990, nuestro laboratorio reportó los valores de  $4,84 \pm 0,08$  % (polarografía),  $4,78 \pm 0,02$  % (espectrofotometría de absorción atómica) y  $4,28 \pm 0,01$  % (análisis por activación neutrónica comparativo).

Resumiendo los resultados de esta evaluación preliminar sobre cada uno de los 13 elementos analizados, puede concluirse que los 09 siguientes se han determinado con un grado de exactitud de  $\pm 5$  %: Al, Br, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sb y Zn. Otros dos elementos: Ti y V se han determinado con un grado de exactitud

de  $\pm 10 \%$ . Los casos del As y Cl tienen que estudiarse con detenimiento.

El hecho de que casi todos los resultados obtenidos en el concentrado de plomo muestren errores por defecto, podría estar indicando la presencia de fenómenos de autoatenuación de rayos gamma durante el contaje y/o autoabsorción de neutrones durante la irradiación. Este punto también requerirá de un estudio posterior más detenido.

#### **TOPICOS PENDIENTES DE INVESTIGACION:**

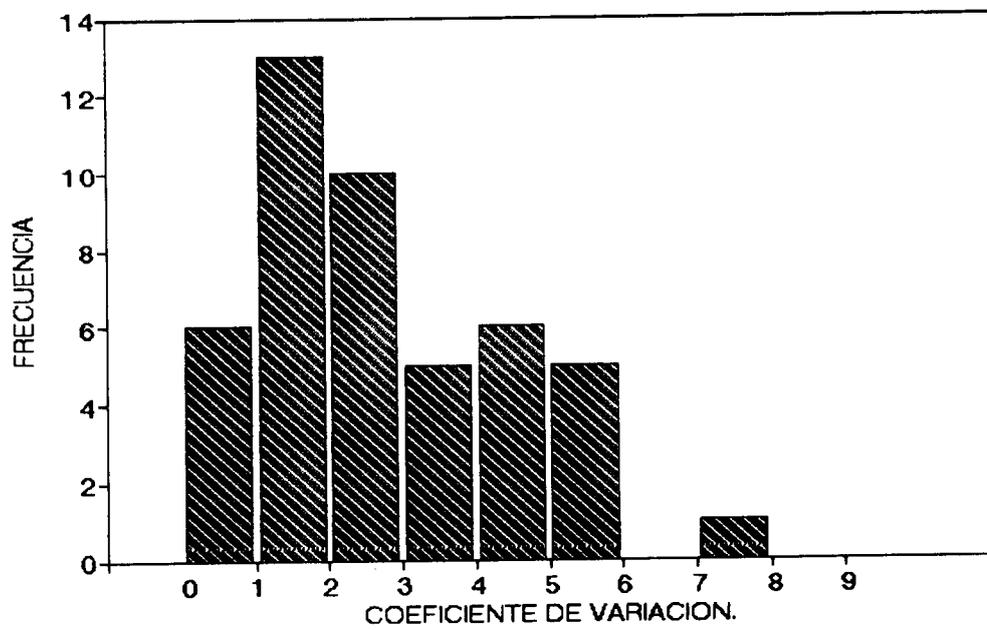
En esta evaluación preliminar del análisis por activación neutrónica según el método del  $k_0$ , el cual se viene poniendo en marcha en los laboratorios del centro nuclear RACSO en base a la literatura publicada sobre el tema, se ha elegido los elementos a determinar y las condiciones experimentales procurando eludir el mayor número de complicaciones teóricas y correcciones matemáticas que pudiesen afectar la precisión y exactitud de los resultados analíticos. Así por ejemplo se ha evitado trabajar con isótopos que presentan cadenas complejas de irradiación - decaimiento, se ha tenido cuidado de que la geometría de irradiación y contaje sea reproducible e idéntica para estándares y muestras, y se ha efectuado las mediciones a distancias muestra-detector relativamente grandes (sacrificando un tanto la sensibilidad) para evitar las correcciones por autocoincidencias gamma-gamma en el caso de radioisótopos que emiten en cascada dos o más fotones gamma.

Sin embargo, de acuerdo con DE CORTE *et al*(14), para que el análisis por activación neutrónica según el método del  $k_0$  pueda ser aprovechado como una herramienta analítica mayor, *"el método debiera ser flexible con respecto a la muestra analizada y a las condiciones de irradiación y contaje, introduciendo todas las correcciones prescritas y procedimientos de corrección. Estos están principalmente relacionados al contaje de fuentes*

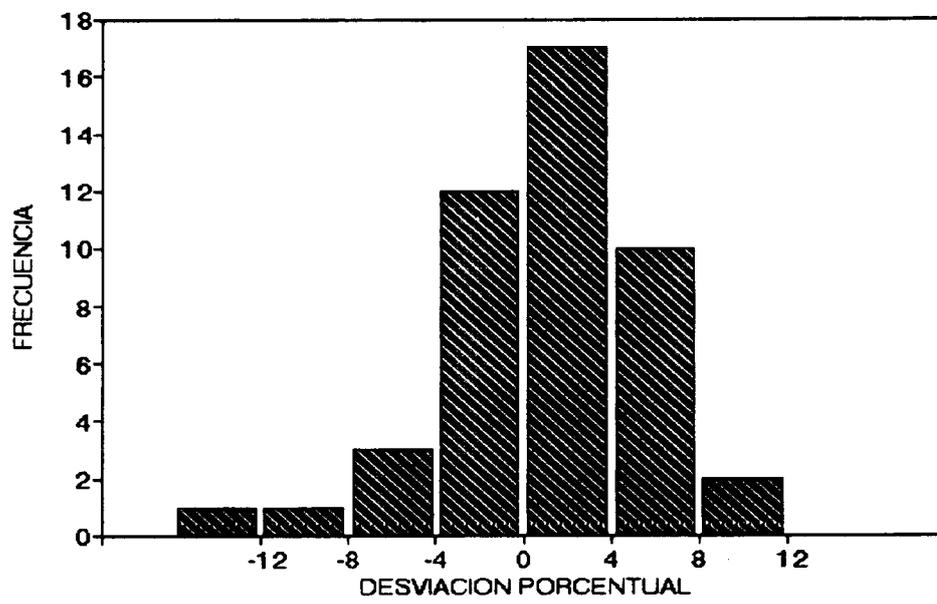
*extendidas cerca al detector de germanio, requiriendo la solución de problemas concernientes a la eficiencia de detección de picos, auto-atenuación gamma y auto-coincidencias verdaderas, y a la determinación de la razón de flujos térmico a epitérmico y de la distribución del flujo neutrónico epitérmico".* Se puede añadir a esta lista la determinación de los factores de autoatenuación de flujo neutrónico térmico y epitérmico, y su aplicación al análisis exacto de componentes mayores en metales y concentrados minerales. Se debe incluir también el caso de aquellos elementos cuyas secciones eficaces térmicas se desvían del comportamiento ideal.

Al momento de presentar esta tesis, continúan en los laboratorios del Centro Nuclear RACSO, las investigaciones encaminadas a lograr el dominio del método del  $k_0$  en toda su potencialidad, así como a contribuir a su perfeccionamiento. Se espera lograr algunas de estas metas en el lapso de los próximos dos años.

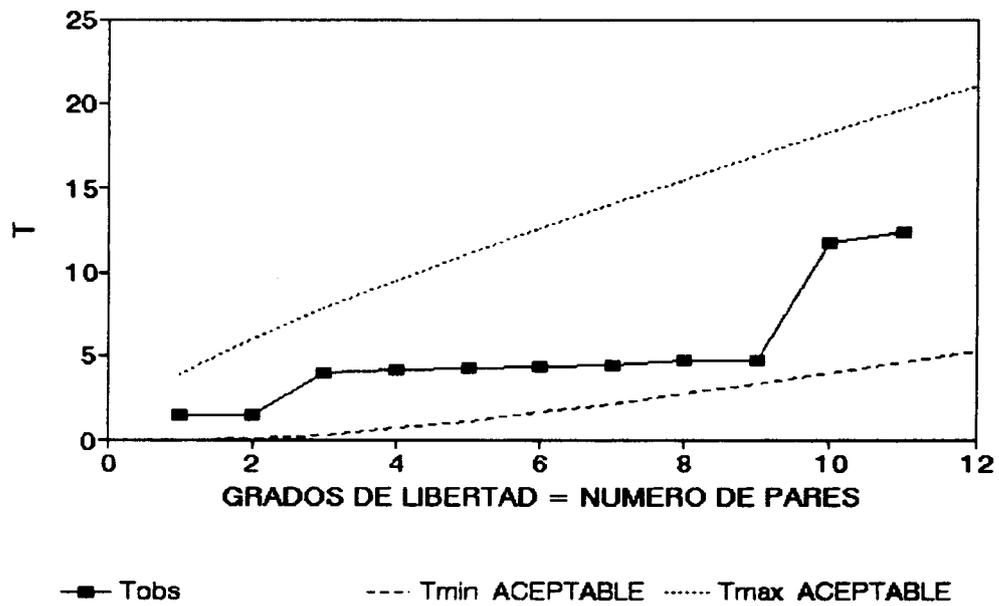
**FIGURA 1: PRECISION RELATIVA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.**



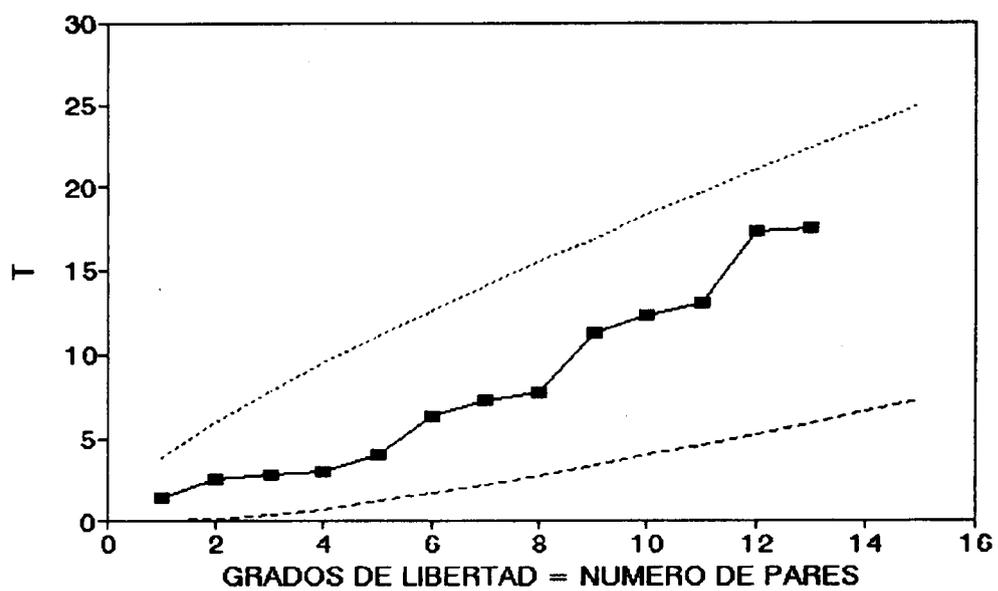
**FIGURA 2: RESULTADOS OBTENIDOS VERSUS VALORES DE REFERENCIA**



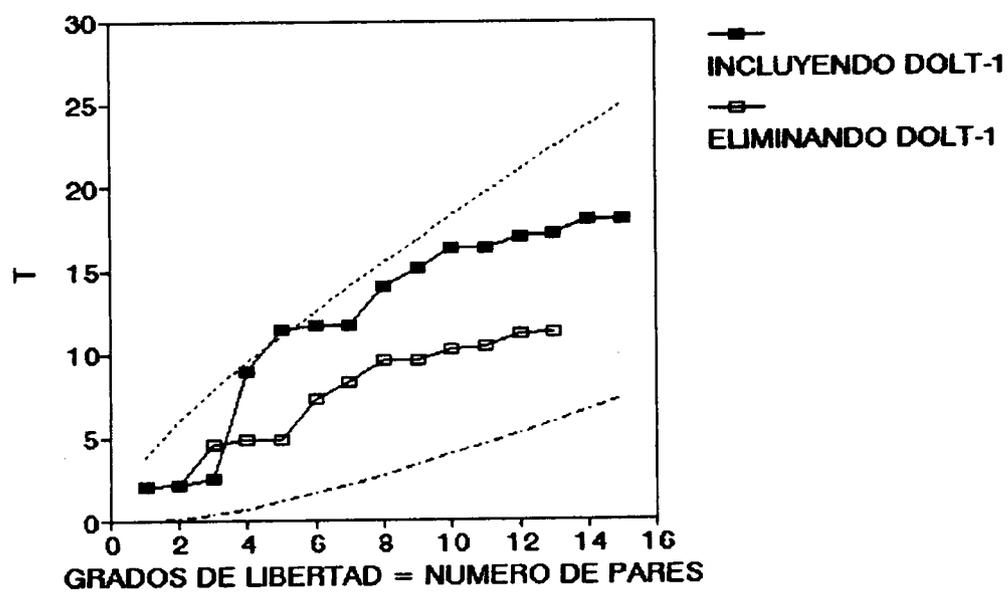
**FIGURA 3: TEST DE HEYDORN APLICADO A LA DETERMINACION DE ALUMINIO POR AANI-K<sub>0</sub>**



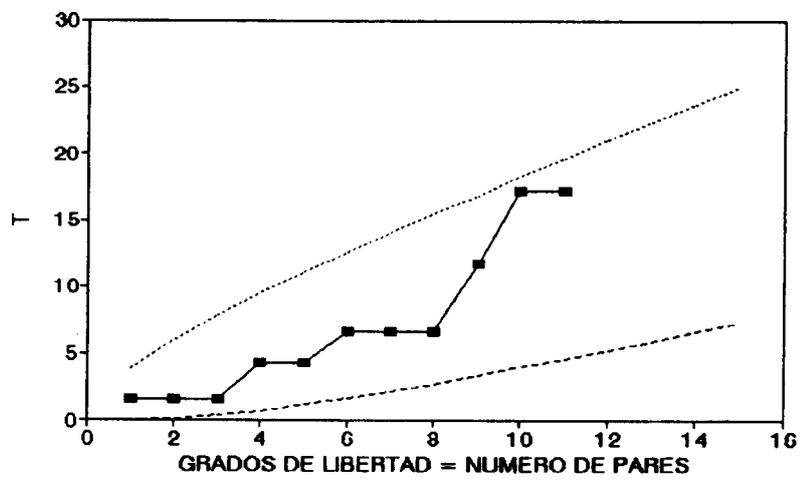
**FIGURA 4: TEST DE HEYDORN APLICADO A LA DETERMINACION DE  $M_n$  MEDIANTE AANI-ko**



**FIGURA 5: TEST DE HEYDORN APLICADO A LA DETERMINACION DE Na MEDIANTE AANI-ko**



**FIGURA 6: TEST DE HEYDORN APLICADO A LA DETERMINACION DE TI MEDIANTE AANI-ko**



**CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS:**

1) El Método de Estandarización  $k_0$ , Descubierta y desarrollado en Bélgica y otros países de Europa a partir de 1975, es intrínsecamente exacto y descansa sobre bases teóricas rigurosas. Así mismo es relativamente fácil de poner en marcha y operar: El procedimiento experimental es sencillo y la relativa complejidad de los cálculos analíticos se traslada del experimentador a la computadora que los ejecuta. Los resultados analíticos son reproducibles y se pueden mantener completamente bajo control estadístico.

2) El uso de los factores  $k_0$  es independiente de la elección del formalismo o convención utilizados para expresar la tasa de reacción  $(n, \gamma)$ .

3) En el presente trabajo se ha estudiado, puesto en marcha y evaluado el método de estandarización  $k_0$ , para el análisis por activación neutrónica instrumental multielemental de muestras diversas, en los laboratorios del Centro Nuclear RACSO, empleando irradiaciones cortas en el reactor nuclear RP-10. Para los elementos Al, Br, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sb y Zn se ha logrado una concordancia mejor o igual que  $\pm 5 \%$ , entre los resultados promedio obtenidos en esta investigación y los valores certificados o referenciales de los materiales analizados. Otros dos elementos, Ti y V, se han determinado con un grado de exactitud mejor o igual que  $\pm 10 \%$ . Los casos del As y Cl tienen que ser estudiados con mayor detenimiento. En general, para todos los elementos analizados se obtuvo coeficientes de variación menores o iguales a  $6 \%$ . La precisión y exactitud alcanzadas son adecuadas para la determinación de elementos menores y traza, pero deben ser mejoradas para poder aplicar el método a la determinación de elementos mayores.

4) Es necesario proseguir con la puesta en marcha del método en nuestro laboratorio, ampliando el número de elementos a ser analizados e introduciendo el uso de irradiaciones largas. Esto requerirá también estudiar e introducir

todas las correcciones prescritas en la literatura.

5) Es necesario continuar la investigación, detectando y eliminado o corrigiendo las diversas fuentes de error, para obtener resultados de alta precisión y exactitud, bajo permanente y total control estadístico de la calidad analítica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- (1) ALIAN, A; SANSONI, B; "Review on the Monostandard Method in Multielement Neutron Activation Analysis". INIS 18:001068. 1985
- (2) ALIAN, A; DJINGOVA, R.G; KRÖNER, B; SANSONI, B; "The Monostandard Method in Thermal Neutron Activation Analysis of Geological, Biological and Environmental Materials"; Fresenius Z. Anal. Chem. (1984) 319: 47-53
- (3) ALIAN, A; BORN, H.J.; KIM, J.I. "Thermal and Epithermal Neutron Activation Analysis using the Monostandard Method"; J. Radioanal. Chem. (1973) 15: 535-546.
- (4) ARBILDO, A. ESPINOSA R; POMA, C.; EYZAGUIRRE, J; HINOSTROZA, H; "Determinación de Oxígeno en Carbones empleando Análisis por Activación con Neutrones de 14 MeV"; Informe Nuclear (1988) 5(1): 67-78.
- (5) AVILA, J; "Cálculo de los Factores de Corrección para Mediciones de Flujos Neutrónicos isotrópicos con Detectores Activables Tipo Hojuelas"; Informe Nuclear (1987) 4(2): 41 - 51.
- (6) BEJARANO ROSA; "Determinación Simultánea de Nitrógeno y Fósforo en Cereales Empleando Análisis por Activación con Neutrones de 14 MeV"; Revista Peruana de Física (1992) IV(3): 59 - 68.
- (7) BECKER, D. A.; "Unique Quality Assurance Aspects of INAA for Reference Material Homogeneity and Certification"; Fresenius J. Anal. Chem. (1993) 345(2-4): 298 - 301.
- (8) BECKER, D. A.; GREENBERG, R. R.; STONE, S. F.; "The use of High Accuracy NAA for the Certification of NIST Botanical Standard Reference Materials"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles (1992) 160(1): 41-53.

- (9) BLAAUW, M; BODE, P; DE BRUIN, M; "An Alternative Convention describing the  $(n,\gamma)$ - Reaction Rate Suited for Use in the  $k_0$ -Method of Neutron Activation Analysis"; J. Radioanal. and Nucl. Chem., Articles, (1991) 152(2): 435-445.
- (10) BODE, P; BLAAUW, M; OBRUSNIK, I.; "Variation of Neutron Flux and Related Parameters in an Irradiation Container, In use with  $k_0$ -Based Neutron Activation Analysis"; J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles (1992) 157(2): 301-312.
- (11) COHEN, I. M.; Comunicación Privada. (Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Bs. Aires - Argentina).
- (12) CORTES, E; PARR, R.M.; CLEMENS, S.A.; "Biological and Environmental Reference Materials for Trace Elements, Nuclides and Organic Micro Contaminants"; IAEA/RL/128 (Rev. 1), VIENNA, 1990.
- (13) DE CORTE, F.; "Problems and Solutions in the Standardization of Reactor Neutron Activation analysis"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles (1992) 160(1): 63-75.
- (14) DE CORTE, F; DE WISPELAERE, A; VAN DER BOER, M; BOSSUS, D; & VAN SLUJIS, R; "Panoramic Instrumental Neutron Activation Analysis of Synthetic and Natural Silica: A Performance Review of the  $k_0$ -Standardization Method"; Analytica Chimica Acta (1991) 254: 127-143.
- (15) DE CORTE, F.; HOSTE, J.; "Some Standardization Problems in Reactor Neutron Activation Analysis"; Isotopenpraxis (1989) 25(7): 269-273.
- (16) DE CORTE, F.; SIMONITS, A.; " $k_0$  - Measurements and Related Nuclear Data Compilation for  $(n,\gamma)$  Reactor Neutron Activation Analysis, IIIa: Experimental; IIIb: Tabulation"; J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles (1989) 133(1): 3-130.

- (17) DE CORTE, F.; SIMONITS, A.; DE WISPELAERE, A.; "Comparative Study of Measured and Critically Evaluated Resonance Integral to Thermal Cross Section Ratios, III".; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles; (1989) 133(1): 131-151.
- (18) DE CORTE, F.; MOENS, L.; JOVANOVIC, S.; SIMONITS, A.; DE WISPELAERE, A.; "Applicability of the  $1/E^{1+\alpha}$  Epithermal Spectrum Representation and the Effective Resonance Energy  $\hat{E}$ , in NAA"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles (1986) 102(1): 37-57.
- (19) DE CORTE, F.; SORDO-EL HAMMAMI, K.; MOENS, L.; SIMONITS, A.; DE WISPELAERE, A.; HOSTE, J.; "The Accuracy and Precision of the Experimental  $\alpha$ -Determination in the  $1/E^{1+\alpha}$  Epithermal Reactor-Neutron Spectrum".; J. Radioanal. Chem. (1981) 62 (1-2): 209-255.
- (20) EL NIMR, T.; DE CORTE, F.; MOENS, L.; SIMONITS, A.; HOSTE, J.; "Epicadmium Neutron Activation Analysis (ENAA) Based on The  $k_0$ -Comparator Method"; J. Radioanal. Chem.; (1981) 67(2): 421-435.
- (21) EHMANN, W. D.; ROBERTSON, J. D.; YATES, S. W.; "Nuclear and Radiochemical Analysis"; Anal. Chem. (1992) 64, 1R-22R.
- (22) ERDTMANN, G., PETRI, H.; "Nuclear Activation Analysis: Fundamentals and Techniques"; from "TREATISE ON ANALYTICAL CHEMISTRY, Second Edition - Part I, Vol 14"; Edited by Elving, J. Ph. 1986, N. Y.; J. Wiley & Sons.
- (23) ERDTMANN, G.; PETRI, H.; KAYSSER, B.; "Application of INAA With Ghent  $k_0$  Factors to the Analysis of High-purity Metals and Ceramics"; (1988); Trans. Am. Nucl. Soc. v. 56: 200 - 201.
- (24) ESPINOSA, R.; LOPEZ MIRIAM; CABALLERO, W.; Análisis por Activación Neutrónica de Vanadio en Petroleo utilizando un Conjunto Crítico"; IPEN Reporte Interno RPO-No 14 - 81 (1981).

- (25) ESPINOSA, R.; COHEN, I. M.; "Evaluation of Reactor Induced (n,p) Reactions for Activation Analysis of Titanium in Geological Materials"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles (1984) 82(2): 353-361.
- (26) FREITAS, M. C.; "Element Concentrations in Candidate Biological and Environmental Reference Materials by  $k_{0}$  - Standardized INAA"; Fresenius J. Anal. Chem. (1993) 345(2-4): 304 - 307.
- (27) GIRARDI, F.; GUZZI, G.; PAULY, J.; "Reactor Neutron Activation Analysis by the Single Comparator Method"; Anal. Chem. (1965) 37(9): 1085 - 1092.
- (28) HEYDORN, K.; "Aspects of Precision and Accuracy in Neutron Activation Analysis"; (1980) Risoe-R-419; Risoe National Laboratory, Denmark. (Tesis Doctoral).
- (29) HEVESY, G. & LEVI, H.; "The Action of Neutrons on the Rare Earth Elements. Det."; Kgl. Danske videnskabs- og selskab. Matematisk-fysiske meddelelser 14 (1936) 5, p.3...34. (Citado en la referencia 22).
- (30) HÖGDAHL, O. T.; "Neutron Absorption in Pile Neutron Activation Analysis. Determination of Copper and Gold in Silver"; (1962) Citado en las referencias (9,22).
- (31) JOVANOVIĆ, S.; SMODIŠ, B.; JACIMOVIĆ, R.; VUKOTIĆ, P.; STEGNAR, P.; "Neutron Flux Variability at the Triga MARK II Reactor, Ljubljana, As a Parameter with Applying the  $k_0$ -Method of NAA"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters; (1989) 135(1): 59-65.
- (32) JOVANOVIĆ, S.; DE CORTE, F.; SIMONITS, A.; MOENS, L.; VUKOTIĆ, P.; ZEJNILOVIĆ, R.; HOSTE, J.; "Epithermal Neutron Flux Distribution and its Impact on (n, $\gamma$ ) Activation Analysis Results"; First Balkan Conference on Activation Analysis Proceedings. (1985): 19 - 24. INIS - mf - 11126 (1985).

- (33) JOVANOVIĆ, S.; DE CORTE, F.; MOENS, L.; SIMONITS, A.; HOSTE, J.; "Some Elucidations to the Concept of the Effective Resonance Energy  $\bar{E}_e$ "; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles; (1984) 82(2): 379 - 383.
- (34) JOVANOVIĆ, S.; VUKOTIĆ, P.; "The  $k_{sub}(0)$  - Method of NAA in Yugoslavia: Experiences and Trends of Further Development and Applications"; (1989); INIS - mf--11577.
- (35) KIM, J. I.; BÖHM, G.; HENKELMANN, R.; "Analysis of High-purity Water: A Direct Determination of Ultratrace Inorganic Impurities by Monostandard Neutron Activation Analysis"; Fresenius Z. Anal. Chem. (1987) 327: 495 - 498.
- (36) KIM, J. I.; "Monostandard Activation Analysis: Evaluation of the Method and its Accuracy"; J. Radioanal. Chem. (1981) 63(1): 121 - 144.
- (37) KIM, N. B.; PARK, K. S.; BAK, H.; "A single Comparator Method Using Reactor Neutron Activation Analysis and its Errors"; J. Korean Nucl. Soc. (1986) 18(2): 85 - 91.
- (38) KOYAMA, M.; MATSUSHITA, R.; TAKADA, J.; "Reactor Neutron Activation Analysis by Using Multi-elemental Comparators: Problems of Nuclear Constants of  $^{128}\text{I}$ ,  $^{175}\text{Yb}$  and Several Other Nuclides"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles; (1987) 113(1): 199 - 207.
- (39) MILLER, J.C.; MILLER, J.N.; "Statistics for Analytical Chemistry"; (1988), West Sussex - England, HORWOOD Ltd.
- (40) MOENS, L.; DE CORTE, F.; DE WISPELAERE, A.; HOSTE, J.; SIMONITS, A.; ELEK, A.; SZABO, E.; " $k_0$ -Measurements and Related Nuclear Data Compilation for (n, $\gamma$ ) Reactor Neutron Activation Analysis - Part II"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles; (1984) 82(2): 385 - 452.

- (41) SILVA, K. C. M. da; "Estudo do Metodo Monopadrao na Analise por Activação Neutronica"; Tese M Sc. (1991); Universidade Federal, Rio de Janeiro, RJ (Brazil). Inst. de Química.
- (42) SIMONITS, A.; DE CORTE, F.; HOSTE, J.; "Single - Comparator Methods in Reactor Neutron Activation Analysis"; J. Radioanal. Chem. (1975) 24: 31 - 46.
- (43) SIMONITS, A.; DE CORTE, F.; HOSTE, J.; "Zirconium as a Multi-isotopic flux Ratio Monitor and a Single Comparator in Reactor - Neutron Activation Analysis"; (1976) 31: 467 - 486.
- (44) SMAKHTIN, L. A.; FILIPPOVA, N. V.; SHOKEL, E. S.; "The use of Universal Comparator Method in Large-Scale Neutron Activation Analysis"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, (1991) 155(1): 1 - 8.
- (45) SMODIS, B.; JACIMOVIC, R.; STEGNAR, P.; JOVANOVIC, S.; "Multielement Analysis of NIST Proposed SRM 1547 Peach Leaves"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles; (1992) 160(1): 101 - 108.
- (46) STEGNAR, P.; SMODIS, B.; JACIMOVIC, R.; "The  $k_0$  - Standardization Method of Neutron Activation Analysis as a Tool for Studying Environmental Pollution Problems"; Report on the Second Research Coordination Meeting, Jakarta, Indonesia; IAEA - NAHRES - 6 (1991). INIS ATOMINDEX Vol. 23 No. 24 (15 Dic. 1992).
- (47) STOUGHON, R. W.; HALPERIN, J.; "Heavy Nuclide Cross Sections of Particular Interest to the Thermal Reactor Operation: Conventions, Measurements and Preferred Values"; Nucl. Sci. & Eng. (1959) 6: 100 - 118.
- (48) SZABO, A. S.; "Calculation Method in Activation Analysis for determination of two Different Radionuclides with Almost the Same  $\gamma$ -Energy"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, (1985) 96(3): 241 - 248.

- (49) VARIOS AUTORES; "Neutron Fluence Measurements"; IAEA - TRS 107; (1970); Vienna.
- (50) VARIOS AUTORES; "Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory"; IAEA-TECDOC-564; (1990) Vienna.
- (51) VARIOS AUTORES; "Use of NIST Standard Reference Materials for Decisions on Performance of Analytical Chemical Methods and Laboratories"; (1992); NIST Special Publication 829.
- (52) VARIOS AUTORES; Informes Presentados Por los Investigadores de los Países Participantes, a la Segunda Reunión de Coordinación del Proyecto Coordinado de Investigación Sobre Aplicación de Técnicas Analíticas Nucleares al Análisis de Alimentos y Productos Agroindustriales; ARCAL IV, Bs. Aires (1990).
- (53) VARIOS AUTORES; Informes Presentados Por los Investigadores de los Países Participantes, a la Tercera Reunión de Coordinación del Proyecto Coordinado de Investigación Sobre Aplicación de Técnicas analíticas Nucleares al Análisis de Alimentos y Productos Agroindustriales; ARCAL IV, Caracas (1993).
- (54) VÁSQUEZ, H.; Trabajo en progreso, resultados no publicados IPEN 1992.
- (55) WESTCOTT, C. H.; WALKER, W. H.; ALEXANDER, T. K.; "Effective Cross Sections and Cadmium Ratios for the Neutron Spectra of Thermal Reactors"; Proc. 2nd. Int. Conf. in Peaceful Uses of Atomic Energy - Geneva 1958) Vol. 16 Session A11, P/202; Vienna, IAEA.
- (56) XILEI, L.; RENTHERGEM, D. van; DE CORTE, F.; CORNELIS, R.; "Correction for Neutron Induced Reaction Interferences in the NAA k sub 0 -Standardization Method"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles (1989) 133(1): 153 - 165.

(57) XILEI, L.; RENTHERGEM, D. van; CORNELIS, R. MEES, L.; Radiochemical Neutron Activation Analysis for Thirteen Trace Metals in Human Blood Serum by Using Inorganic Ion-Exchangers"; *Analytica Chimica Acta* (1988) 211: 231 - 241.

(58) ZAGHLOUL, R.; GANTNER, E.; MOSTAFA, M.; ACHE, H. J.; "Neutron Activation Analysis Without Multielement Standards"; *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*; (1987) 109(2): 283 - 294.

**APENDICE 1.1: ESPECTRO DE UNA MUESTRA DE SEDIMENTO MARINO CERTIFICADO  
NRCC-PACS-1.**

Esta página contiene, en la parte superior, el archivo de salida del programa VISPENB. Los números de la primera columna de la izquierda (Pk) corresponden a los números que identifican los picos de interés en las gráficas de las cinco páginas siguientes. En la parte inferior se muestra una tabla de identificación para diversos picos de interés.

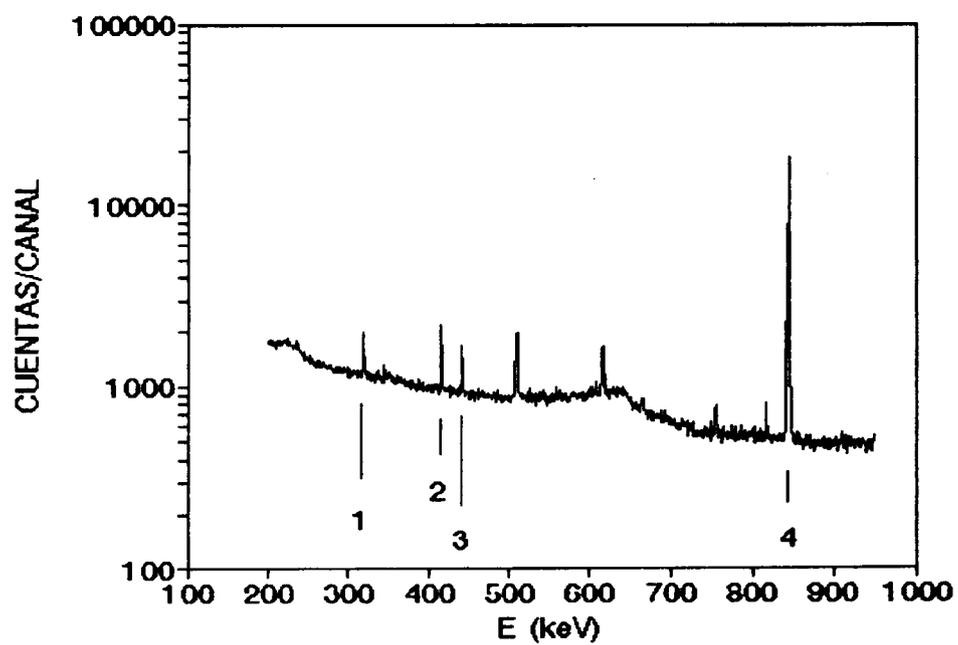
sedic2.spc  
 Tiempo total = 658.0 segundos  
 Tiempo vivo = 600.0 segundos  
 Calibración en energía  
 Pendiente = 0.761      Intercepto = 0.5      R2 = 1.000

Pk	It	Energía	Area	BG	Resol	Canal	Cini	N	1St	Chi <sup>2</sup>
1	0	319.62	1754	6939	1.48	419.31	417	6	5.5	
2	0	416.62	2548	6808	1.53	546.76	544	7	4.0	
3	0	442.63	1504	5574	1.33	580.94	579	6	5.8	
4	5	843.53	3831	2670	1.34	1107.71	1104	14	2.5	1.83E+01
4	5	846.57	44471	3400	1.70	1111.70	1104	14	0.5	
5	0	1097.05	2114	3875	1.76	1440.82	1438	7	3.9	
6	0	1368.34	35506	5233	1.99	1797.29	1791	13	0.6	
7	0	1433.81	2849	2604	2.06	1883.31	1880	8	2.8	
8	0	1642.34	15701	2971	2.11	2157.31	2151	13	0.9	
9	0	1778.61	14237	2550	2.17	2336.37	2331	12	1.0	
10	0	1810.41	6048	2310	2.29	2378.15	2373	11	1.7	
11	0	2167.09	15866	1391	2.41	2846.82	2841	13	0.9	
12	0	2753.82	17543	308	2.69	3617.76	3611	15	0.8	
13	0	3084.43	388	36	3.04	4052.17	4047	12	7.7	

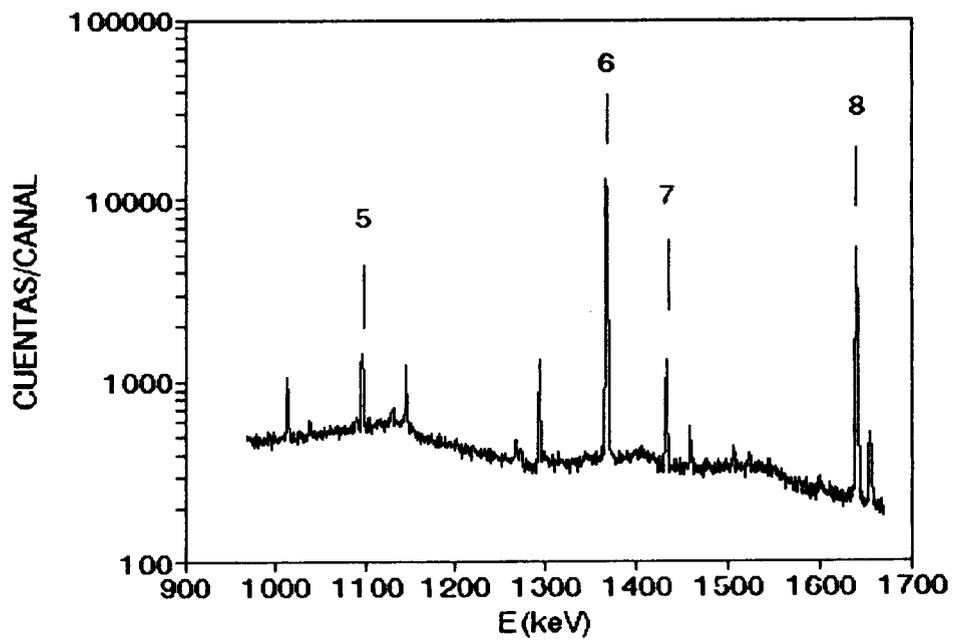
**TABLA DE IDENTIFICACION DE PICOS**

PICO No	E(keV)	RADIOISOTOPO
1	320,0	Ti- 51
2	416,8	In-116m
3	442,9	I -128
4	843,7 - 846,8	Doblete Mg-27, Mn-56
5	1097,3	In-116m
6	1368,6	Na-24
7	1434,0	V -52
8	1642,7	Cl-38
9	1779,0	Al-28
10	1810,7	Mn-56
11	2167,7	Cl-38
12	2754,0	Na-24
13	3084,5	Ca-49

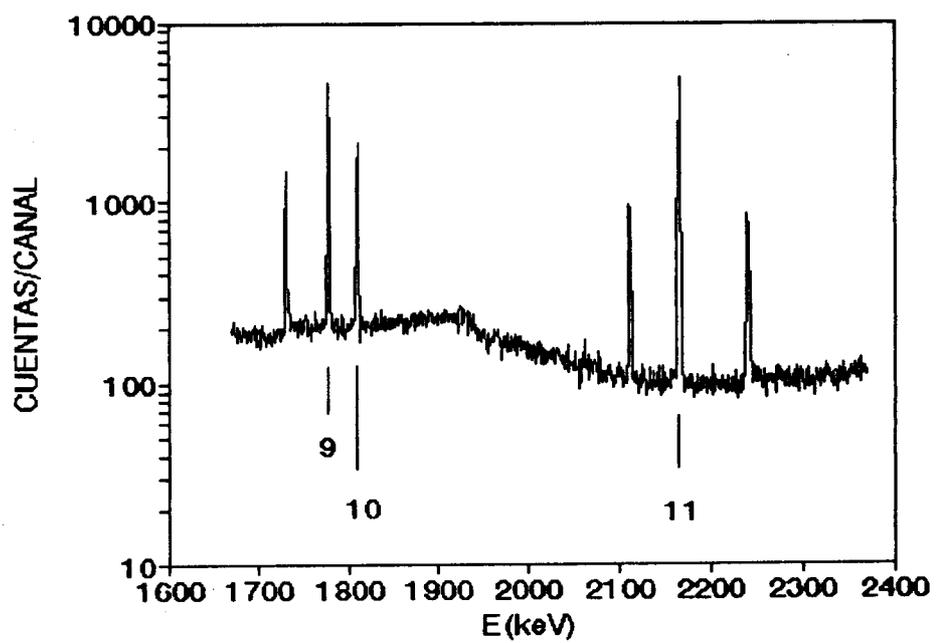
### APENDICE 1.1: ESPECTRO SEDIC2 (PRIMERA PARTE)



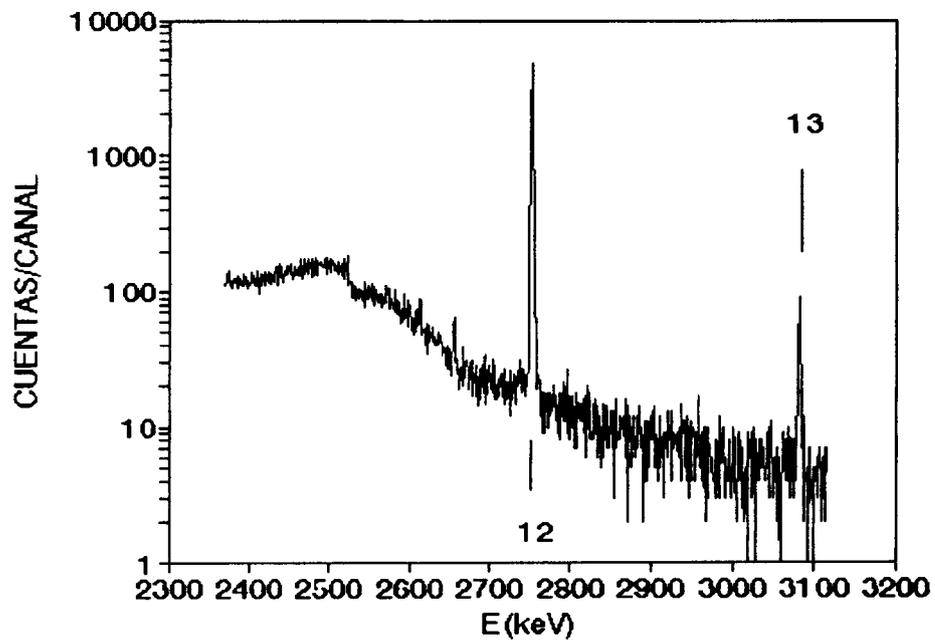
**APENDICE 1.1: ESPECTRO SEDIC2  
(SEGUNDA PARTE)**



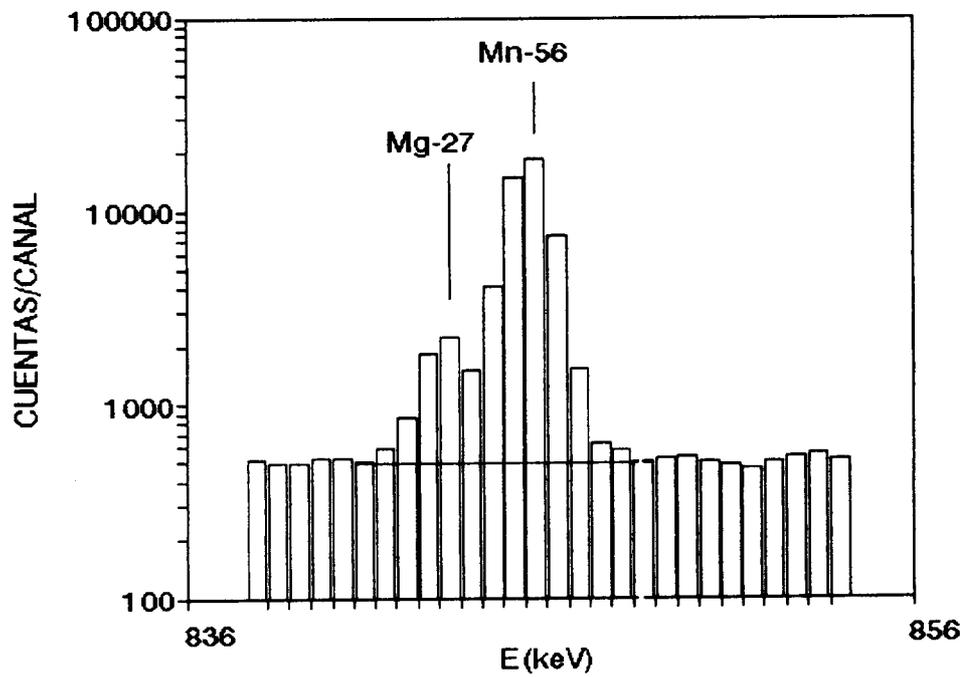
**APENDICE 1.1: ESPECTRO SEDIC2  
(TERCERA PARTE)**



**APENDICE 1.1: ESPECTRO SEDIC2  
(CUARTA PARTE)**



**APENDICE 1.1: ESPECTRO SEDIC2  
(DOBLETE Mg-27, Mn-56)**



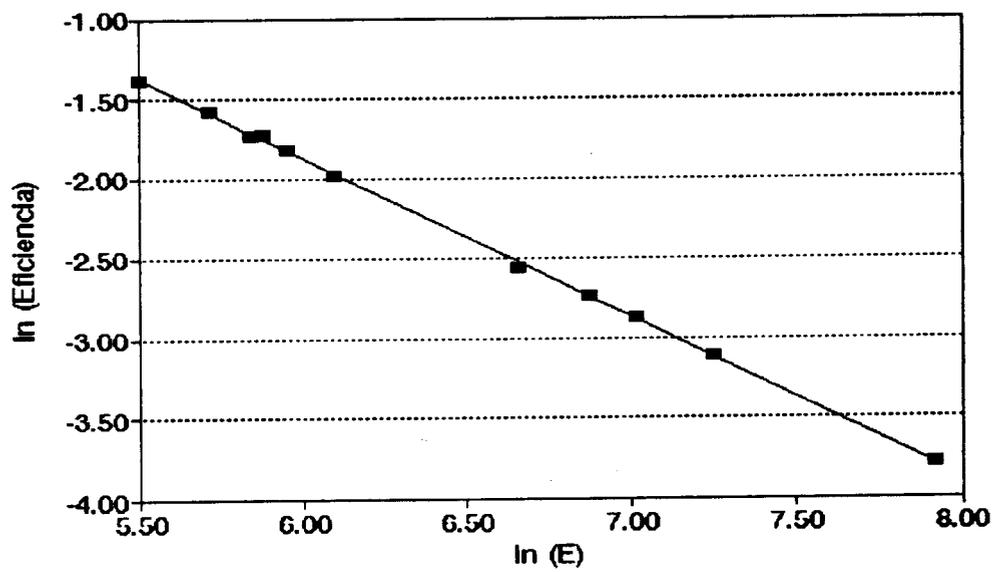
**APENDICE 1.2: CALIBRACION EN EFICIENCIA DEL DETECTOR DE GERMANIO HIPERPURO  
CON UNA FUENTE PATRON DE Eu-152 CONTADA A 14 cm DE DISTANCIA**

ENER(keV)	EPI(%)	EPI(REG)	Regresión Lineal:	
244.7	0.2521	0.253369	Intercepto	4.105283
302.86	0.2073	0.204887	Error Estándar	0.015904
344.3	0.1781	0.180318	R Cuadrado	0.999608
356.01	0.1787	0.17441	Número de Observaciones	11
383.86	0.1631	0.161805	Grados de Libertad	9
444.0	0.1376	0.139969		
778.9	0.07768	0.079966		
964.0	0.06470	0.064666	Pendiente	-0.99603
1112.1	0.05678	0.056086	Error Estándar	0.006572
1408.0	0.04452	0.044341		
2754.0	0.02279	0.02273		
1368.6	-----	0.045612	EPI(2754)=0.045612x0.4996=0.02279	

**EFICIENCIA RELATIVA DEL DETECTOR CALCULADA MEDIANTE LA ECUACION DE REGRESION  
PARA LAS ENERGIAS DE INTERES.**

NUCL	ENER	EFIREL%
Ti-51	320.0	0.1940
Au-198	411.8	0.1509
Zn-69m	438.63	0.1417
I-128	442.9	0.1403
Cu-64	511.0	0.1217
Br-82	554.35	0.1122
As-76	559.1	0.1112
Sb-122	564.24	0.1102
Zr-95	724.2	0.08598
Zr-96	743.3	0.0823
Mg-27	843.8	0.07384
Mn-56	846.8	0.07358
Mg-27	1014.4	0.06146
In116m	1097.3	0.05684
Na-24	1368.6	0.04561
V-52	1434.1	0.04354
K-42	1524.7	0.04096
Cl-38	1642.7	0.03803
Al-28	1779.0	0.03513
Mn-56	1810.7	0.03451
Cl-38	2167.7	0.02885
Na-24	2754.0	0.02279
Ca-49	3084.5	0.02030

**APENDICE 1.2: CALIBRACION EN EFICIENCIA  
DEL DETECTOR DE GERMANIO HIPERPURO.**



APENDICE 1.3: DETERMINACION DE f POR EL METODO DE DOS MONITORES DESNUDOS.

ESPECTRO	NUCLID1	T(1/2)	LAMBDA 1	Q1(0)	TDEC1	TCONT1	E(keV)
pt1c2	Zr-95	5531328	1.2530445E-07	5.057	289716	1800	724.2
pt5c2	Zr-95	5531328	1.2530445E-07	5.057	294440	1800	724.2
pt6c2	Zr-95	5531328	1.2530445E-07	5.057	295687	1800	724.2
pt7c2	Zr-95	5531328	1.2530445E-07	5.057	296931	1600	724.2

ESPECTRO	EFI 1	AREA1	MASA 1	B1	(C.D.H)1	Asp 1	NUCLID2
pt1c2	0.08598	5109	0.05597	7.518E-05	0.000576	699554.77	Zr-97
pt5c2	0.08598	5607	0.06639	7.518E-05	0.000577	647628.7	Zr-97
pt6c2	0.08598	4942	0.05641	7.518E-05	0.000577	671912.47	Zr-97
pt7c2	0.08598	4056	0.05138	7.518E-05	0.000649	681215.76	Zr-97

ESPECTRO	T(1/2)	LAMBDA 2	Q2(0)	TDEC2	TCONT2	E(keV)	EFI 2	AREA 2
pt1c2	60278.4	1.15E-05	248	289716	1800	743.3	0.08378	10700
pt5c2	60278.4	1.15E-05	248	294440	1800	743.3	0.08378	11482
pt6c2	60278.4	1.15E-05	248	295687	1800	743.3	0.08378	9905
pt7c2	60278.4	1.15E-05	248	296931	1600	743.3	0.08378	8007

ESPECTRO	MASA 2	B2	(C.D.H)2	Asp 2	Ko 1-2	T IRR	EFI rel
pt1c2	0.05597	0.006875245	0.015702	436612.26	0.139	600	1.026259
pt5c2	0.06639	0.006875245	0.016579	417034.85	0.139	600	1.026259
pt6c2	0.05641	0.006875245	0.016818	429519.56	0.139	600	1.026259
pt7c2	0.05138	0.006875245	0.019171	434537.42	0.139	600	1.026259

ESPECTRO	Asp1/Asp2	f
pt1c2	1.602233	62.28
pt5c2	1.552937	59.65
pt6c2	1.564335	60.26
pt7c2	1.56768	60.43

APENDICE 1.4: DETERMINACION DE α POR EL METODO DE TRES MONITORES DESNUDOS

Espectro	M 1	Qo 1	qo 1	Er 1	ko 1	e 1	A sp 1	M 2	Qo 2
pt6c3	Au-198	15.71	15.281	5.65	1	0.1509	102703	Zr-95	5.05
pt7c3	Au-198	15.71	15.281	5.65	1	0.1509	103662	Zr-95	5.05
pt5c2	Au-198	15.71	15.281	5.65	1	0.1509	102540	Zr-95	5.05
pt9c1	Au-198	15.71	15.281	5.65	1	0.1509	36560	Zr-95	5.05

Espectro	qo 2	Er 2	ko 2	e 2	A sp 2	M 3	Qo 3	qo 3
pt6c3	4.621	6260	9.321E-05	0.08598	0.6167	Zr-97	248	247.571
pt7c3	4.621	6260	9.321E-05	0.08598	0.6478	Zr-97	248	247.571
pt5c2	4.621	6260	9.321E-05	0.08598	0.57926	Zr-97	248	247.571
pt9c1	4.621	6260	9.321E-05	0.08598	0.2296	Zr-97	248	247.571

Espectro	Er 3	ko 3	e 3	A sp 3	c	d	α
pt6c3	338	1.296E-05	0.08378	18.25	1.127476	-0.04220	-0.026018
pt7c3	338	1.296E-05	0.08378	17.95	1.133358	-0.04336	-0.023385
pt5c2	338	1.296E-05	0.08378	17.88	1.119028	-0.04304	-0.02272
pt9c1	338	1.296E-05	0.08378	6.448	1.134106	-0.04253	-0.025782

Espectro	F(α)	Observaciones
pt6c3	-9.4E-05	
pt7c3	-8.8E-05	
pt5c2	-1.3E-05	
pt9c1	-8.8E-05	

**APENDICE 1.5: RAZONES DE CONTAJE ESPECIFICAS NORMALIZADAS PARA PARES DE PATRONES IRRADIADOS SIMULTANEAMENTE EN LAS POSICIONES CORRESPONDIENTES A MUESTRAS Y PATRONES (x,p)**

NUCLID	T(1/2)	LAMBDA	T IRR	E(keV)	MASA mg
Au-198	233280	2.9711077E-06	10	411.8	0.0744

TDEC	TCONT	AREA	B	(C.D.H)	Asp(0)	ESPECTRO
65881	420	9151	2.9711E-05	0.002898	11995378	pc49 p
65106	420	9242	2.9711E-05	0.002891	12086800	pc59 x
63652	420	8548	2.9711E-05	0.002878	11130989	pc51 p
62787	420	8542	2.9711E-05	0.002871	11094626	pc55 x
62987	420	8763	2.9711E-05	0.002873	11388433	pc62 p
62452	420	8714	2.9711E-05	0.002868	11306765	pc57 x
63457	420	8573	2.9711E-05	0.002877	11157077	pc56 p
62892	420	8744	2.9711E-05	0.002872	11360533	pc65 x
153040	900	15310	2.9711E-05	0.001753	12142309	pc54 p
154170	900	15180	2.9711E-05	0.001759	12079695	pc67 x
155558	900	14271	2.9711E-05	0.001766	11403274	pc58 p
156677	900	14100	2.9711E-05	0.001772	11304157	pc63 x
157758	900	13189	2.9711E-05	0.001778	10607811	pc10 p
239789	5400	60946	2.9711E-05	0.000381	10494316	pc69 x

**APENDICE 1.6: EJEMPLO DE CALCULO DE RESULTADOS ANALITICOS.**

PARAMETRO	PATRON1	PATRON2	MUESTRA	OBSERVACIONES
IDENTIFICACION:	p20c1	p20c1	sedic2	
MASA [M(g), P(ug)]:	35.04	13974	0.1441	NRCC-PACS-1
FECHA IRRAD:	17/07/93	17/07/93	17/07/93	"marine
HORA FIN IRRAD:	14:22:58	14:22:58	14:22:58	sediment"
TIEMPO IRRAD. (s):	10	10	10	
FECHA CONT:	17/07/93	17/07/93	17/07/93	
HORA INICIO CONT:	16:00:01	16:00:01	14:39:25	
DISTANCIA CONT:	14.0 cm	14.0 cm	14.0 cm	
TIEMPO VIVO:	180	180	600	
TIEMPO REAL:	205	205	658	
F=( $\phi$ th/ $\phi$ epi):	61			
$\alpha$ :	-0.024			
T DECAIMIENTO (s):	5823	5823	987	

NUCL	ENER	T(1/2)	AREA	$\sigma\%$	EFIREL%	Asp
Au-198	411.8	2.695 d	1475	4.6	0.1509	7996.475
Na-24	1368.6	15.02 h	30008	0.6	0.04561	100.4233

NUCL	ENER	T(1/2)	AREA	$\sigma\%$	EFIREL%	Asp
Al-28	1779	2.24 m	14237	1	0.03513	1867927
V-52	1434.1	3.75 m	2849	2.8	0.04354	53033.85
Ti-51	320	5.76 m	1754	5.5	0.194	13319.21
Cl-38	1642.7	37.24 m	15701	0.9	0.03803	87998.54
Mn-56	1810.7	2.58 h	6048	1.7	0.03451	103386.3
Na-24	1368.6	15.02 h	35506	0.6	0.04561	3258484

EL	ENER	ppm	ppm'	VALOR REF	$\pm\sigma$ (ref)	ERR(%)	ERR' (%)
Al	1779		64501.91	64750	1166		-0.3832
V	1434		132.1392	127	5		4.0466
Ti	320		3898.038	4215	67		-7.5199
Cl	1643		24940.49	23900	908		4.3535
Mn	1811		469.694	470	12		-0.0651
Na	1369		32447.5	32650	816		-0.6202

**APENDICE 2.1: USO DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA EVALUAR LA EXACTITUD DE RESULTADOS ANALITICOS SEGUN LAS RECOMENDACIONES DEL NIST (Special Publication 829).**

Consideremos que para un analito cualquiera en un material de referencia dado, la información certificada está expresada en la forma

$$X_0 \pm U,$$

donde  $X_0$  es la concentración certificada y  $U$  representa las cotas de incertidumbre asignadas, las cuales se suponen simétricas.

El parámetro  $U$  se considera como un desplazamiento fijo que incrementa tanto el límite de detección como el intervalo de incertidumbre para la desviación o "bias" estimada experimentalmente.

Bajo tales circunstancias el NIST propone las siguientes ecuaciones:

I) Límite de detección de desviación:

$$\Delta_d \approx (t_{1-\frac{\alpha}{2}} + t_{1-\beta}) \frac{\sigma}{\sqrt{n}} + 2U$$

II) Valor crítico:

$$\Delta_c = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \frac{s}{\sqrt{n}} + U$$

III) Intervalo de incertidumbre de desviación:

$$UI = \hat{\Delta} \pm (t_{1-\frac{\alpha}{2}} \frac{s}{\sqrt{n}} + U)$$

En estas ecuaciones  $t_{1-\alpha/2}$ ,  $t_{1-\beta}$  representan la  $t$  de Student considerando 2 y 1 extremos respectivamente,  $\sigma$ ,  $s$ , son las desviaciones estándar verdadera y estimada,  $n$  es el número de réplicas independientes y

$$\hat{\Delta} = |\bar{X} - X_0|$$

En la aplicación de la prueba, la ausencia de desviación sistemática requiere que

$$\hat{\Delta} < \Delta_c.$$

El intervalo de incertidumbre (UI) se introduce como una generalización del intervalo de confianza estadístico. Según la citada publicación esto es necesario porque el concepto de intervalo de confianza de nivel  $1-\alpha$  es inaplicable en la presencia de cotas de error sistemático no estadístico.

**APENDICE 2.2: PRUEBA t PARA LOS PROMEDIOS OBTENIDOS vs VALORES CERTIFICADOS.**  
**Según las recomendaciones del NIST (51).**

Observaciones	<X>	s	n	Xo	U	t(1- $\alpha$ /2)	t(1-B)
PACS-1 Jul-93 K Simonits	12834	443	4	12450	747	2.353	1.638
PACS-1 Jul-93 Na1 Simonits	32166	762	4	32650	816	2.353	1.638
PACS-1 Jul-93 As Simonits	184	5	4	211	11	2.353	1.638
PACS-1 Jul-93 Sb Simonits	180	7	4	171	14	2.353	1.638
PACS-1 Jul-93 K Smakhtin	12512	334	4	12450	747	2.353	1.638
PACS-1 Jul-93 Na1 Smakhtin	31530	264	4	32650	816	2.353	1.638
PACS-1 Jul-93 As Smakhtin	184	5	4	211	11	2.353	1.638
PACS-1 ic Jul-93 Al Simonits	64923	887	3	64750	1166	2.92	1.886
PACS-1 ic Jul-93 V Simonits	134	2	3	127	5	2.92	1.886
PACS-1 ic Jul-93 Ti Simonits	4136	220	3	4215	67	2.92	1.886
PACS-1 ic Jul-93 Cl Simonits	25082	185	3	23900	908	2.92	1.886
PACS-1 ic Jul-93 Mn Simonits	467	5	3	470	12	2.92	1.886
PACS-1 ic Jul-93 Na Simonits	32795	636	3	32650	816	2.92	1.886
DOLT-1 Jul-93 Mg Simonits	1045	59	4	1100	143	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 Cl1 Simonits	7695	136	4	6880	220	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 Mnl Simonits	8.55	0.21	4	8.72	0.53	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 K Simonits	10498	579	4	10100	1000	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 Na1 Simonits	7313	178	4	7260	726	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 Mg Smakhtin	1012	49	4	1100	143	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 Cl1 Smakhtin	7457	177	4	6880	220	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 K Smakhtin	10186	666	4	10100	500	2.353	1.638
DOLT-1 Jul-93 Na1 Smakhtin	6860	242	4	7260	726	2.353	1.638
PACS-1 ic Feb-94 Al Simonits	63503	1319	4	64750	1166	2.353	1.638
PACS-1 ic Feb-94 V Simonits	131	6	4	127	5	2.353	1.638
PACS-1 ic Feb-94 Ti Simonits	3912	284	4	4215	67	2.353	1.638
PACS-1 ic Feb-94 Cl Simonits	24466	222	4	23900	908	2.353	1.638
PACS-1 ic Feb-94 Mn Simonits	462	10	4	470	12	2.353	1.638
PACS-1 ic Feb-94 Na Simonits	32083	289	4	32650	816	2.353	1.638

Observaciones	Dd	<D>	Dc	Inferencia
PACS-1 Jul-93 K Simonits	2378	384	1268	No hay diferencia
PACS-1 Jul-93 Na1 Simonits	3153	484	1712	No hay diferencia
PACS-1 Jul-93 As Simonits	31.98	27	16.88	No hay diferencia
PACS-1 Jul-93 Sb Simonits	41.97	9	22.24	No hay diferencia
PACS-1 Jul-93 K Smakhtin	2160	62	1140	No hay diferencia
PACS-1 Jul-93 Na1 Smakhtin	2159	1120	1127	No hay diferencia
PACS-1 Jul-93 As Smakhtin	31.98	27	16.88	Posible diferencia
PACS-1 ic Jul-93 Al Simonits	4793	173	2661	No hay diferencia
PACS-1 ic Jul-93 V Simonits	15.55	7	8.372	No hay diferencia
PACS-1 ic Jul-93 Ti Simonits	744.4	79	437.9	No hay diferencia
PACS-1 ic Jul-93 Cl Simonits	2329	1182	1220	No hay diferencia
PACS-1 ic Jul-93 Mn Simonits	37.87	3	20.43	No hay diferencia
PACS-1 ic Jul-93 Na Simonits	3397	145	1888	No hay diferencia
DOLT-1 Jul-93 Mg Simonits	403.7	55	212.4	No hay diferencia
DOLT-1 Jul-93 Cl1 Simonits	711.4	815	380	Posible diferencia
DOLT-1 Jul-93 Mnl Simonits	1.479	0.17	0.777	No hay diferencia
DOLT-1 Jul-93 K Simonits	3155	398	1681	No hay diferencia
DOLT-1 Jul-93 Na1 Simonits	1807	53	935.4	No hay diferencia
DOLT-1 Jul-93 Mg Smakhtin	383.8	88	200.6	No hay diferencia
DOLT-1 Jul-93 Cl1 Smakhtin	793.2	577	428.2	Posible diferencia
DOLT-1 Jul-93 K Smakhtin	2329	86	1284	No hay diferencia
DOLT-1 Jul-93 Na1 Smakhtin	1935	400	1011	No hay diferencia
PACS-1 ic Feb-94 Al Simonits	4964	1247	2718	No hay diferencia
PACS-1 ic Feb-94 V Simonits	21.97	4	12.06	No hay diferencia
PACS-1 ic Feb-94 Ti Simonits	700.7	303	401.1	No hay diferencia
PACS-1 ic Feb-94 Cl Simonits	2259	566	1169	No hay diferencia
PACS-1 ic Feb-94 Mn Simonits	43.96	8	23.77	No hay diferencia
PACS-1 ic Feb-94 Na Simonits	2209	567	1156	No hay diferencia

**APENDICE 2.3: PRUEBA t PAREADA.**

**Comparación de flujo neutrónico en las posiciones de irradiación sup e inf.**

Estadística Muestral: n 7

Promedio	14054.1	
Varianza	1.38312E10	
Desviación Estándar	117606	
Mediana	62614	

Intervalo de confianza para la media: Muestra 1

95 por ciento		
-94746.5	122855	6 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: Muestra 1

95 por ciento		
5.74161E9	6.70736E10	6 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 vs Alt: >  $\alpha = 0.05$

Valor de t calculado = 0.316172
Nivel de Significación = 0.381291
Por tanto no rechazar H0.

**APENDICE 2.4: PRUEBA t PAREADA APLICADA A LOS METODOS DE CALCULO DE CONCENTRACIONES ANALITICAS.**

**MIN-819-C Cobre Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4

Promedio	4.25E-3	
Varianza	1.625E-5	
Desviación Estándar	4.03113E-3	
Mediana	3E-3	

Intervalo de confianza para la media: Muestra 1

95 por ciento		
-2.16443E-3	0.0106644	3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: Muestra 1

95 por ciento		
5.21342E-6	2.25909E-4	3 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 vs Alt: >  $\alpha = 0.05$

Valor de t calculado = 2.10859
Nivel de Significación = 0.0627675
Por tanto no rechazar H0.

MIN-819-C Zinc Ec. 49 vs Ec. 75

Estadística Muestral: n 4  
 Promedio 0.05275  
 Varianza 2.94492E-3  
 Desviación Estándar 0.0542671  
 Mediana 0.036

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
 Muestra 1 -0.0336011 0.139101 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
 Muestra 1 9.44805E-4 0.0409405 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = 1.94409  
 vs Alt: > Nivel de Significación = 0.0735609  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto no rechazar H0.

MIN-819-C Arsénico Ec. 49 vs Ec. 75

Estadística Muestral: n 4  
 Promedio 2.5E-4  
 Varianza 2.5E-7  
 Desviación Estándar 5E-4  
 Mediana 0

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
 Muestra 1 -5.45612E-4 1.04561E-3 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
 Muestra 1 8.02064E-8 3.47552E-6 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = 1  
 vs Alt: > Nivel de Significación = 0.195501  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto no rechazar H0.

MIN-819-C Antimonio Ec. 49 vs Ec. 75

Estadística Muestral: n 4  
 Promedio -4E-3  
 Varianza 1.8E-5  
 Desviación Estándar 4.24264E-3  
 Mediana -2.5E-3

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
 Muestra 1 -0.010751 2.75099E-3 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
 Muestra 1 5.77486E-6 2.50238E-4 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = -1.88562  
 vs Alt: < Nivel de Significación = 0.0779137  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto no rechazar H0.

**PACS-1 Potasio Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4  
 Promedio 321.5  
 Varianza 29329.7  
 Desviación Estándar 171.259  
 Mediana 282.5

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
 Muestra 1 48.9884 594.012 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
 Muestra 1 9409.71 407744 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para  $H_0$ : Media = 0 Valor de t calculado = 3.75455  
 vs Alt: > Nivel de Significación = 0.0165066  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto rechazar  $H_0$ .

**PACS-1 Sodio Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4  
 Promedio 585.75  
 Varianza 347924  
 Desviación Estándar 589.851  
 Mediana 491.5

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
 Muestra 1 -352.835 1524.34 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
 Muestra 1 111623 4.83688E6 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para  $H_0$ : Media = 0 Valor de t calculado = 1.98609  
 vs Alt: < Nivel de Significación = 0.929391  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto no rechazar  $H_0$ .

**PACS-1 Arsénico Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4  
 Promedio 0.5  
 Varianza 0.333333  
 Desviación Estándar 0.57735  
 Mediana 0.5

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
 Muestra 1 -0.418694 1.41869 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
 Muestra 1 0.106942 4.63403 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para  $H_0$ : Media = 0 Valor de t calculado = 1.73205  
 vs Alt: < Nivel de Significación = 0.909155  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto no rechazar  $H_0$ .

**PACS-1 Bromo Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4

Promedio	-1.5		
Varianza	0.333333		
Desviación Estándar	0.57735		
Mediana	-1.5		

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento

Muestra 1	-2.41869	-0.581306	3 G.L.
-----------	----------	-----------	--------

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento

Muestra 1	0.106942	4.63403	3 G.L.
-----------	----------	---------	--------

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = -5.19615  
vs Alt: < Nivel de Significación = 6.92342E-3  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto rechazar H0.

**PACS-1 Antimonio Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4

Promedio	-3.75		
Varianza	5.58333		
Desviación Estándar	2.36291		
Mediana	-3		

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento

Muestra 1	-7.50992	9.91694E-3	3 G.L.
-----------	----------	------------	--------

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento

Muestra 1	1.79128	77.6201	3 G.L.
-----------	---------	---------	--------

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = -3.17406  
vs Alt: < Nivel de Significación = 0.0251617  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto rechazar H0.

**DOLT-1 Magnesio Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4

Promedio	32.75		
Varianza	402.25		
Desviación Estándar	20.0562		
Mediana	30		

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento

Muestra 1	0.836128	64.6639	3 G.L.
-----------	----------	---------	--------

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento

Muestra 1	129.052	5592.12	3 G.L.
-----------	---------	---------	--------

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = 3.26583  
vs Alt: > Nivel de Significación = 0.0234623  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto rechazar H0.

**DOLT-1 Cloro Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4

Promedio	238	
Varianza	18931.3	
Desviación Estándar	137.591	
Mediana	224.5	

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
Muestra 1 19.0615 456.938 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
Muestra 1 6073.66 263185 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = 3.45952  
vs Alt: > Nivel de Significación = 0.0203271  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto rechazar H0.

**DOLT-1 Manganeso Ec, 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4

Promedio	0.2575	
Varianza	0.0200917	
Desviación Estándar	0.141745	
Mediana	0.245	

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
Muestra 1 0.0319518 0.483048 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
Muestra 1 6.44592E-3 0.279316 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = 3.63328  
vs Alt: > Nivel de Significación = 0.0179553  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto rechazar H0.

**DOLT-1 Potasio Ec. 49 vs Ec. 75**

Estadística Muestral: n 4

Promedio	311.75	
Varianza	28423.6	
Desviación Estándar	168.593	
Mediana	306.5	

Intervalo de confianza para la media: 95 por ciento  
Muestra 1 43.4808 580.019 3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza: 95 por ciento  
Muestra 1 9119.02 395147 3 G.L.

Prueba de Hipótesis para H0: Media = 0 Valor de t calculado = 3.69826  
vs Alt: > Nivel de Significación = 0.0171597  
 $\alpha = 0.05$  Por tanto rechazar H0.

DOLT-1                    Sodio                    Ec. 49            vs            Ec. 75

Estadística Muestral: n                    4  
   Promedio                    220  
   Varianza                    15694.7  
   Desviación Estándar                    125.278  
   Mediana                    209

Intervalo de confianza para la media:                    95            por ciento  
   Muestra 1                    20.654 419.346                    3 G.L.

Intervalo de Confianza para la Varianza:                    95            por ciento  
   Muestra 1                    5035.25 218189                    3 G.L.

Prueba de Hipótesis para  $H_0$ : Media = 0                    Valor de t calculado = 3.51218  
   vs Alt: >                    Nivel de Significación = 0.0195682  
    $\alpha = 0.05$                     Por tanto rechazar  $H_0$ .

### APENDICE 3.1: EL ANALISIS DE PRECISION DE HEYDORN.

De acuerdo con HEYDORN (28), la incertidumbre estadística intrínseca de las intensidades de los fotopicos de un espectro gamma implica una varianza esperada diferente para resultados replicados obtenidos mediante análisis por activación neutrónica, aún en el caso de muestras idénticas. Según Heydorn esto hace inaplicable el análisis de varianza clásico que supone homogeneidad de varianzas y también hace inaplicable el análisis de varianza ponderado que supone que todas las razones entre las varianzas son conocidas de antemano.

En su tesis doctoral, el citado autor ha desarrollado un método denominado Análisis de Precisión. Este método es apropiado para la detección, en el tiempo, de fuentes inesperadas de variación en análisis por activación neutrónica, y su aplicación es particularmente fácil si se emplea un diseño experimental basado en determinaciones por duplicado, para cada elemento de interés, en muestras homogéneas de materiales diferentes o iguales.

De acuerdo con HEYDORN (26) la cantidad definida por

$$T \equiv \sum_{i=1}^n \frac{(Y_1 - Y_2)_i^2}{(S_1^2 + S_2^2)_i}$$

Cumple con la distribución  $\chi^2$ . El contador  $i$  simboliza el número de determinaciones en duplicado realizadas para cada elemento dado.  $Y_1, Y_2$  son los resultados individuales obtenidos en cada duplicado y  $s_1^2, s_2^2$  son las respectivas varianzas esperadas. Estas se calculan sumando en cuadratura las contribuciones de todas las fuentes de error esperadas, según la ley de propagación de errores. En el caso del presente trabajo las varianzas esperadas fueron estimadas según:

$$S_j^2 = \left(\frac{Y_j}{100}\right)^2 (CV_{fija}^2 + CV_{fotopico}^2)$$

Donde:

$$\begin{aligned} CV_{fija}^2 &= CV_{micropipeta}^2 + CV_{otras}^2 \\ &= (0,62)^2 + (1,00)^2 \end{aligned}$$

Finalmente, se calcula la probabilidad de que CHI cuadrado sea mayor que  $T$ , para el número de grados de libertad con que se cuenta. Las líneas punteadas superior e inferior en las figuras 3 a 6, indican los niveles de significación de 5 % y 95 % respectivamente. Un valor demasiado alto de  $T$  indica la presencia de fuentes de variación fuera de control y un valor muy bajo indica la sobreestimación de las fuentes de variación.

APENDICE 3.2: ANALISIS DE PRECISION DE HEYDORN - EJEMPLO DE CALCULO.

PRECISION FIJA ASUMIDA:

CV micropipeta = 0.62 %

ELEMENTO: ALUMINIO

JUL-93 SEDIC2 vs SEDIC3  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 64420  
CVP(1) = .6000000238418579  
Y(2) = 65948  
CVP(2) = .699999988079071

CVX(1) = 1  
CVX(2) = 1

T = 1.516962766647339  
DF = 1  
P(CHI2>T) = .2180794475678554

ELEMENTO: ALUMINIO

OCT-93 BR1 vs BR3  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 54568  
CVP(1) = 1.299999952316284  
Y(2) = 54666  
CVP(2) = 1.299999952316284

CVX(1) = .699999988079071  
CVX(2) = .5

T = 1.52354896068573  
DF = 2  
P(CHI2>T) = .4668373118534035

ELEMENTO: ALUMINIO

OCT-93 BR2 vs BR4  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 53476  
CVP(1) = 1.399999976158142  
Y(2) = 50931  
CVP(2) = 1.399999976158142

CVX(1) = .7099999785423279  
CVX(2) = 2.160000085830688

T = 3.983535528182983  
DF = 3  
P(CHI2>T) = .2632472533687165

ELEMENTO: ALUMINIO

OCT-93 BEN5 vs BEN7  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 57242  
CVP(1) = 1.309999942779541  
Y(2) = 56367  
CVP(2) = 1.299999952316284

CVX(1) = .9399999976158142  
CVX(2) = 2.990000009536743

T = 4.154534816741943  
DF = 4  
P(CHI2>T) = .3854956258808642

ELEMENTO: ALUMINIO

OCT-93 BEN6 vs BEN8  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 52922  
CVP(1) = 1.399999976158142  
Y(2) = 52599  
CVP(2) = 1.399999976158142

CVX(1) = .7300000190734863  
CVX(2) = 1.690000057220459

T = 4.201013565063477  
DF = 5  
P(CHI2>T) = .5208526711982119

ELEMENTO: ALUMINIO

FEB-94 CQUINA vs UQUINA  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 64446  
CVP(1) = .4000000059604645  
Y(2) = 64816  
CVP(2) = .3899999856948853

CVX(1) = .7799999713897705  
CVX(2) = .7799999713897705

T = 4.343650817871094  
DF = 6  
P(CHI2>T) = .6302778558419675

ELEMENTO: ALUMINIO

FEB-94 GYURI vs VYURI  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 62193  
CVP(1) = .3499999940395355  
Y(2) = 62558  
CVP(2) = .3499999940395355

CVX(1) = 1.159999966621399  
CVX(2) = 1.100000023841858

T = 4.439603328704834  
DF = 7  
P(CHI2>T) = .7279772293210414

ELEMENTO: ALUMINIO

FEB-94 BENS5 vs BEN7  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 56088  
CVP(1) = .3799999952316284  
Y(2) = 55634  
CVP(2) = .3899999856948853

CVX(1) = 1.029999971389771  
CVX(2) = .8700000047683716

T = 4.668513298034668  
DF = 8  
P(CHI2>T) = .7923467115597287

ELEMENTO: ALUMINIO

FEB-94 BEN6 vs BENS8  
PRECISION FIJA = .3844000101089478  
Y(1) = 53525  
CVP(1) = .3499999940395355  
Y(2) = 53512  
CVP(2) = .3499999940395355

CVX(1) = 1.070000052452087  
CVX(2) = .8199999928474426

T = 4.668721675872803  
DF = 9  
P(CHI2>T) = .8621780680521818

ELEMENTO: ALUMINIO

FEB-94 BR1 vs BR3

PRECISION FIJA = .3844000101089478

Y(1) = 53884

CVP(1) = .3899999856948853

Y(2) = 56452

CVP(2) = .3899999856948853

CVX(1) = .8799999952316284

CVX(2) = 1.090000033378601

T = 11.7580509185791

DF = 10

P(CHI2>T) = .3015755586270359

ELEMENTO: ALUMINIO

FEB-94 BR2 vs BR4

PRECISION FIJA = .3844000101089478

Y(1) = 53771

CVP(1) = .3499999940395355

Y(2) = 54519

CVP(2) = .3400000035762787

CVX(1) = 1.039999961853027

CVX(2) = .9800000190734863

T = 12.38434028625488

DF = 11

P(CHI2>T) = .3354574935141897

**APENDICE 4: PROPAGACION DE ERRORES ALEATORIOS EN EL ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA SEGUN EL METODO DE ESTANDARIZACION  $k_0$  - VARIANTE BIESTANDAR.**

Según la teoría de propagación de errores se puede expresar la varianza relativa esperada en la masa,  $m_i$  del  $i$ -ésimo analito determinado, mediante la ecuación:

$$\sigma_{m_i}^2 = \sum_j [Z_{m_i}(X_j) \sigma(X_j)]^2$$

donde:

$$Z_{m_i}(X_j) = \left| \frac{X_j}{m_i} \left( \frac{\partial m_i}{\partial X_j} \right) \right|$$

recibe el nombre de factor de propagación de error. Por otra parte la ecuación 75 para el cálculo de  $m_i$  según el método del  $k_0$ -biestándar se puede escribir en la forma:

$$m_i = \frac{K_1 P_1}{K_1 P_1 + K_2 P_2}$$

De estas tres ecuaciones se obtiene directamente que:

$$\left| \frac{P_1}{m_i} \left( \frac{\partial m_i}{\partial P_1} \right) \right| \equiv 1$$

$$\left| \frac{P_1}{m_i} \left( \frac{\partial m_i}{\partial P_1} \right) \right| = \left| \frac{K_1 P_1}{K_1 P_1 + K_2 P_2} \right|$$

$$\left| \frac{P_2}{m_i} \left( \frac{\partial m_i}{\partial P_2} \right) \right| = \left| \frac{K_2 P_2}{K_1 P_1 + K_2 P_2} \right|$$

Si el valor de  $Q_0$  del analito es intermedio respecto a los de los patrones, los coeficientes  $K$  serán positivos y los factores de propagación de error de las incertidumbres estadísticas en las intensidades de los fotopicos de los patrones serán menores que la unidad.