

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN EN ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA, MÉTODO K₀

Bedregal P. ⁽¹⁾ pbedregal@ipen.gob.pe

(1) Departamento de Química – IPEN / Lima, Perú

Resumen

Este procedimiento ofrece una guía para la determinación de la incertidumbre de la medición en la técnica del análisis por activación neutrónica, utilizando el método del ksubcero, basado en la Guía Eurachem/CITAC, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement [1].

1. Introducción

Una parte importante del análisis químico es evaluar la *incertidumbre* de la medición y conocer el *error* en dicho análisis, es decir la exactitud. En la Guía EURACHEM/CITAC [1], se define **Incetidumbre** como “un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos a la medida”. En análisis químico la medida es la concentración de un analito. Se define el **Error** como “la diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero (valor del material de referencia)”. El término incertidumbre no significa “duda” del resultado de un análisis sino la seguridad y confianza de la validez del resultado. Hay dos formas de evaluar la incertidumbre: Tipo A, mediante el análisis estadístico de una serie de mediciones y Tipo B que se basa en un juzgamiento científico usando la información relevante y disponible [2].

A. Pasos para la determinación de incertidumbre

El proceso de medición de la incertidumbre comprende cuatro pasos:

Especificación: Se escribe claramente lo que se va a medir, teniendo como referencia el procedimiento estándar de operación del método.

Identificación de las fuentes de incertidumbre: Para esto se considera el presupuesto de incertidumbre, donde se describen las componentes que contribuyen a la incertidumbre.

Quantificación de las componentes de incertidumbre:

Se estima la contribución de cada fuente de incertidumbre considerando, en algunos casos, los datos ya disponibles o planificando experimentos adicionales para completar que todas las contribuciones sean conocidas.

Cálculo de la incertidumbre total:

La cuantificación de las componentes se expresan como **desviaciones estándar** y se combinan siguiendo las reglas apropiadas de propagación de errores, para dar lugar a una **incertidumbre estándar combinada (u_c)**. Se utiliza un factor de cobertura de 2 (con un nivel de confiabilidad aproximado del 95%) para expresar la **incertidumbre estándar combinada expandida (U)**.

B. Requisitos Previos

B.1. Cada etapa del procedimiento de análisis es nombrada por un número, de la siguiente manera:

Nomenclatura	Etapas del análisis
1	Preparación de muestras y patrones
2	Irradiación de muestras y patrones
3	Medición de muestras y patrones
4	Valores de las constantes nucleares

B.2. La componente de incertidumbre en cada etapa del análisis se designa por una letra minúscula (a,b,c,..)

B.3. La incertidumbre combinada en cada etapa del análisis se designa como **u** con un subíndice que indica la componente respectiva.

B.4. La incertidumbre estándar combinada se designa como **u_c**.

B.5. La incertidumbre expandida se designa como **±U**.

2. Especificación del método de análisis

2.1. Procedimiento del método

2.1.1. Determinación de radionúclidos de vida corta: ^{165}Dy , ^{51}Ti , ^{27}Mg , ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{52}V , ^{28}Al , ^{49}Ca por activación neutrónica – Método ksubcero (k_0).

2.2. Cálculo de concentración

Ecuación (1)

$$C_{(x)} = \frac{T_{esp,x}}{T_{esp,p}} \times \frac{k_{0,p}}{k_{0,x}} \times \frac{\epsilon_p}{\epsilon_x} \times \frac{f(\alpha) + Q_{0,p}(\alpha)}{f(\alpha) + Q_{0,x}(\alpha)}$$

Donde:

$k_{0,x}$, $k_{0,p}$ = constantes k_0 del elemento y del patrón

ϵ_x , ϵ_p = Eficiencia para elemento x y para el patrón

$f(\alpha)$ = parámetro de la posición de irradiación

$f(\alpha) + Q_{0,p}(\alpha) = F_p$

$f(\alpha) + Q_{0,x}(\alpha) = F_x$

Donde: Ecuación (2)

$$f(\alpha) = \frac{0.061891(Q_0(\alpha))_1 - \frac{T_{esp,1}}{T_{esp,2}}(Q_0(\alpha))_2}{\frac{T_{esp,1}}{T_{esp,2}} - 0.061891}$$

y Ecuación (3)

$$Q_{0,x}(\alpha), Q_{0,p}(\alpha) = \frac{I_0(\alpha)}{\sigma_0}$$

Donde; Ecuación (4)

$$I_0(\alpha) = E_{ref}^\alpha \left[\frac{I_0(0) - 0.429\sigma_0}{\hat{E}_r^\alpha} + \frac{0.429\sigma_0}{(1+2\alpha)E_{Cd}^\alpha} \right]$$

σ_0 = Sección eficaz del elemento x

2.2.2 Determinación de radionúclidos de vida media intermedia: ^{56}As , ^{82}Br , ^{153}Sm , ^{175}Yb , ^{140}La , ^{46}Sc , ^{239}Np , ^{42}K , ^{24}Na , ^{59}Fe , ^{122}Sb y de vida media larga ^{131}Ba , ^{51}Cr , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{59}Fe , ^{233}Pa , ^{181}Hf , ^{86}Rb , ^{46}Sc por activación neutrónica – Método k_0 .

Estos procedimientos comprenden las etapas descritas en B1.

Ecuación (5)

$$T_{esp,x}, T_{esp,p} = \frac{C_{n,i} \times D \times C \times H}{S_i \times w_i}$$

Donde;

$$D = e^{\lambda_i t_d} \qquad C = \frac{\lambda_i}{1 - e^{-\lambda_i t_r}} \qquad H = \frac{t_r}{t_v}$$

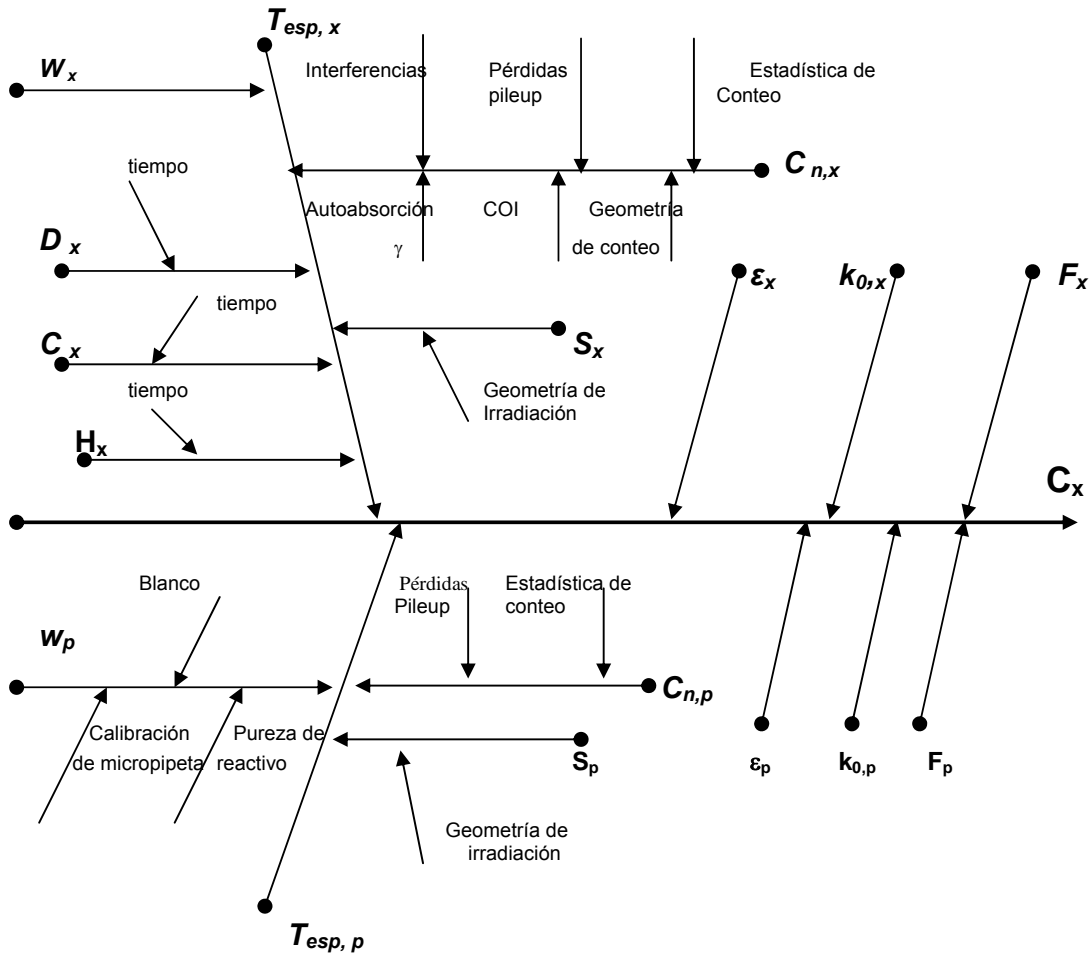
3. Identificación de las fuentes de incertidumbre

3.1. Presupuesto de Incertidumbre

El presupuesto de Incertidumbre y las componentes de variabilidad identificadas y evaluadas para el método de análisis por activación neutrónica instrumental, k_0 , en cada etapa, es el siguiente:

1. Preparación de muestras y patrones
 - 1.a. Determinación de masa de la muestra
 - 1.b. Determinación de masa del patrón
 - 1.c. Cambios en la masa de muestras debida a la humedad
 - 1.d. Concentración de patrones: pureza y estequiometría de los reactivos utilizados.
 - 1.e. Corrección de blancos (contaminación muestra-patrón y contaminación cruzada)
2. Irradiación de muestras y patrones
 - 2.a. Autoabsorción neutrónica
 - 2.b. Geometría de irradiación (gradientes de flujo neutrónico)
 - 2.c. Variaciones de flujo neutrónico en el vial de irradiación
 - 2.d. Tiempo de irradiación (sincronización de relojes)
 - 2.e. Pérdidas por volatilización durante la irradiación (para algunos elementos)
3. Medición de muestras y patrones
 - 3.a. Estadística de conteo
 - 3.b. Geometría de conteo
 - 3.c. Autocoincidencias verdaderas
 - 3.d. Pérdidas pileup
 - 3.e. Autoabsorción gamma
 - 3.f. Interferencias de rayos gamma
 - 3.g. Efectos por tiempo muerto
 - 3.h. Efectos por tiempo de decaimiento
4. Valores de los parámetros nucleares.
 - 4.a. Incertidumbre en los factores k_0
 - 4.b. Incertidumbre en los factores Q_0
 - 4.c. Incertidumbre en los parámetros f y α
 - 4.d. Incertidumbre en la Eficiencia

3.2. Diagrama causa-efecto para el método de análisis por activación neutrónica, k_0



4. Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

1. Preparación de Muestras y Patrones

1.a. Determinación de la incertidumbre en la masa en la muestra W_x , u_{1a}

- Repetibilidad

La variabilidad de la balanza, está dada en el manual del fabricante. La desviación estándar para la balanza de 5 decimales, de peso hasta 205 g es 0.04 mg y de la balanza de 4 decimales de peso hasta 320 g es 0.15 mg.

La incertidumbre se evalúa utilizando una distribución triangular si se consideran las especificaciones del fabricante o una distribución gaussiana cuando se tiene mayor información procedente de una calibración.

$$u_R = \frac{S_{\text{Repetibilidad}}}{\sqrt{9}}$$

- Humedad

Se determina la humedad de las muestras que se analizan y se expresan los resultados en base seca, corrigiéndose por dicho factor. Por lo tanto esta fuente de incertidumbre es despreciable.

- Linealidad

La contribución de la incertidumbre en la linealidad de la balanza también la da el mismo fabricante. Para la balanza de cuatro decimales le corresponde un valor de 0.3 mg y

para la balanza de cinco decimales le corresponde un valor de 0.115 mg.

La evaluación de la incertidumbre se realiza utilizando una distribución rectangular

$$u_L = \frac{S_{\text{Linealidad}}}{\sqrt{3}}$$

La incertidumbre combinada para la masa de la muestra se determina:

$$u_{1a} = \sqrt{u_R^2 + u_L^2}$$

1.b. Determinación de la incertidumbre en la masa del patrón w_p , u_{1b}

- Pureza de los reactivos

La pureza del reactivo (solución estándar) que se va a usar para la preparación de los patrones, está dada por el fabricante en el certificado.

Se evalúa la incertidumbre usando una distribución rectangular

$$u_P = \frac{S_{\text{Pureza}}}{\sqrt{3}}$$

- Calibración de la micropipeta

La micropipeta utilizada para la preparación de patrones es calibrada siguiendo un procedimiento, obteniéndose la desviación estándar de una serie de mediciones.

$$u_{\mu p} = \frac{S_{\mu p \text{ pipeta}}}{\sqrt{9}}$$

- Contaminación

Se analizan blancos de muestra y patrón y se evalúa la variabilidad, llevando cartas de control de blancos analizados en un tiempo definido.

En caso de encontrarse algún tipo de contaminación se hace la corrección respectiva. Por lo tanto esta fuente de

$$u_{1b} = \sqrt{u_P^2 + u_{\mu p}^2}$$

incertidumbre es despreciable.

La incertidumbre combinada para la masa del estándar se determina:

2. Irradiación de muestras y patrones. S_x , S_p , u_2

2.a. Autoabsorción neutrónica

Esta componente de incertidumbre es despreciable en la mayoría de los casos. Puede ser necesario para elementos con alta sección eficaz y materiales de alta densidad [3].

2.b. Geometría de Irradiación de muestras y patrones

Se determina la gradiente del flujo neutrónico entre patrón (p) y muestras (m) en la posición en las que se irradia. Además se determina la variación de flujo a lo largo del vial para ubicar las muestras, patrón y materiales de control en posiciones tales que sean expuestas a flujo de neutrones exactamente conocido.

Se evalúa la incertidumbre considerando la distribución gaussiana.

$$u_{gi} = \frac{S_{\text{geometría de irradiación}}}{\sqrt{9}}$$

2.c. Tiempo de irradiación

Los relojes utilizados en el laboratorio están sincronizados con un reloj calibrado NIST por lo que se considera despreciable alguna variabilidad en los tiempos de inicio y final de la irradiación.

La incertidumbre combinada para la irradiación es:

$$u_2 = \sqrt{u_{gi(m)}^2 + u_{gi(p)}^2}$$

3. Medición de muestras y patrones. $T_{\text{esp}, x}$, $T_{\text{esp}, p}$, u_3

3.a. Estadística de Conteo de muestras y patrones

El programa utilizado para el tratamiento de espectros da el error del área del pico identificado y cuantificado [4] Manual del

dbgamma V.5, p.180. La incertidumbre se determina de dichas áreas, las cuales siguen una distribución Poisson.

$$u_{\text{área}} = \text{error}_{\text{área}}$$

3.b. Geometría de Medición

Las muestras y patrones tienen una forma bien definida y son medidas sobre una rueda intercambiadora de muestras, a dos distancias establecidas: 13.5 cm del detector para mediciones de elementos de vida media corta y a 5.7 cm del detector para mediciones de elementos de vida media intermedia y larga. La muestra y el respectivo estándar se cuentan en la misma posición de la rueda, de tal manera que se minimiza la variación en la geometría.

Se evalúa esta fuente de incertidumbre

$$u_{gcont} = \frac{S_{gcont}}{\sqrt{9}}$$

mediante una distribución gaussiana.

Cada cierto tiempo se verifica la geometría de conteo y la distancia del detector a la rueda intercambiadora.

3.c. Autocoincidencias verdaderas

La contribución por esta componente de incertidumbre se considera despreciable. En vista de que el efecto de esta componente se da para los radionúclidos de vida media intermedia y larga, se aplica un factor de corrección para cada elemento, obtenido de valores determinados por De Corte en [5].

3d. Pérdidas Pileup

Se tiene bien establecida las apropiadas condiciones de trabajo del equipo de medición

$$u_3 = \sqrt{u_{\text{área}(x)}^2 + u_{\text{área}(p)}^2 + u_{\text{absgam}}^2 + u_{\text{interfgam}}^2 + u_{gcont}^2}$$

4. Valores de los Parámetros Nucleares. ϵ_x , $k_{0,x}$, ϵ_p , $k_{0,p}$, $(f_{(\alpha)} + Q_{0(\alpha)})_x$, $(f_{(\alpha)} + Q_{0(\alpha)})_p$.

La incertidumbre estándar relativa de los parámetros utilizados en el método de k_0 por cada una de estas componentes es, según [5] y [6]:

y para las cuales se realiza la calibración pileup. La contribución a la incertidumbre por esta componente se considera despreciable.

3e. Autoabsorción gamma

$$u_{\text{int erfegam}} = \text{estadístic adeconteo}$$

Esta componente es importante para algunos elementos en determinado tipo de matrices como concentrados minerales. La evaluación de la incertidumbre está limitada por la estadística de conteo, la cual sigue una

$$u_{\text{absgam}} = \text{estadística de conteo}$$

distribución Poisson.

3.f. Interferencias de rayos gamma

Las interferencias de rayos gamma en análisis por activación neutrónica son bien conocidas y por lo tanto se evalúan. La incertidumbre está determinada por la estadística de conteo, la cual sigue una distribución Poisson.

3.g. Efectos por tiempo muerto

Esta componente de incertidumbre no es significativa ya que es corregida en los casos de radionúclidos de vida media corta.

3.h. Efectos por tiempo de decaimiento

La contribución por esta componente de incertidumbre es despreciable ya que se corrige para los radionúclidos de vida media corta.

La incertidumbre combinada para la medición del analito (x) y patrón (p) es:

Parámetros	Contribución
k_0	~1%
Q_0	~1%
α	~ 1.5%
f	~1%
eficiencia	~2%

Se determinan los parámetros de f y α para la posición de irradiación utilizada y se verifican

los valores obtenidos cada cierto tiempo establecido.

Se calibra el Sistema de Espectrometría Gamma en Eficiencia, verificándose dicha calibración en lapsos de tiempo.

La incertidumbre estándar que se considera para dichos parámetros es:

$$u_{4, k_0, \varepsilon, x} = 0.01 \text{ para la muestra}$$

$$u_{4, k_0, \varepsilon, p} = 0.01 \text{ para el patrón}$$

$$u_{4, \alpha} = 0.015$$

$$u_{4, f(\alpha)+Q_0(\alpha), x} = \sqrt{u^2 f_{(\alpha)} + u^2 Q_{0,(\alpha), x}}$$

$$u_{4, f(\alpha)+Q_0(\alpha), p} = \sqrt{u^2 f_{(\alpha)} + u^2 Q_{0,(\alpha), p}}$$

5. cálculo de la incertidumbre total

5.1. Incertidumbre Estándar Combinada, u_c

Considerando la ecuación (1) para el cálculo

de la concentración del analito, y siguiendo la ley de propagación de errores para productos y cocientes (regla 2 en [1] p. 26) la incertidumbre estándar combinada está dada por:

$$\begin{aligned} \frac{u_c C}{C} = & \sqrt{\left[\frac{u_{1a}}{1a}\right]^2 + \left[\frac{u_{1b}}{1b}\right]^2 + \left[\frac{u_2}{2}\right]^2 + \left[\frac{u_3}{3}\right]^2 + \left[\frac{u_4 k_{0,x}}{k_{0,x}}\right]^2 + \left[\frac{u_4 k_{0,p}}{k_{0,p}}\right]^2 +} \\ & + \left[\frac{u_4 \varepsilon, x}{\varepsilon, x}\right]^2 + \left[\frac{u_4 \varepsilon, p}{\varepsilon, p}\right]^2 + \left[\frac{u_4 f_{(\alpha)} + Q_{0(\alpha), x}}{f_{(\alpha)} + Q_{0(\alpha), x}}\right]^2 + \left[\frac{u_4 f_{(\alpha)} + Q_{0(\alpha), p}}{f_{(\alpha)} + Q_{0(\alpha), p}}\right]^2} \end{aligned}$$

Donde:

El numerador indica las incertidumbres estándar calculadas para cada componente, y

El denominador indica los valores respectivos asociados a cada una de dichas incertidumbres.

5.2. Incertidumbre Expandida, U

La incertidumbre expandida $U(C_x) = 2 * u_c$

Se considera un factor de cobertura de 2 que da una probabilidad aproximada del 95%.

6. Referencias

- [1] EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition, Final draft: April 2000.
- [2] TAYLOR, B.N. and KUYATT C.E., Guidelines for Evaluating and

- Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, NIST Technical Note 1297, 1994.
- [3] DE SOETE, D., GIJBEL, R., Neutron Activation Analysis, Wiley-Interscience, London/New York/Sydney/Toronto, 1972.
- [4] CANBERRA Electronique. Manual del dbgamma, Versión 5.
- [5] DE CORTE, F., The k_0 -standardization method: a move to the optimization of neutron activation analysis, Habilitation Thesis, University of Gent, 1987.
- [6] J. KUCERA, P. BODE, V. STEPÁNEK. The ISO guide to the expression of uncertainty in measurement applied to NAA. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 245. No. 1 (2000) 115-122.