

Aplicación de la prueba de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez del método de determinación multielemental en sedimento marino usando el análisis por activación neutrónica instrumental

Patricia Bedregal¹ pbedregal@ipen.gob.pe, Blanca Torres¹ btorres@ipen.gob.pe,
Marco Ubillús¹ mubillus@ipen.gob.pe, Pablo Mendoza¹ pmendoza@ipen.gob.pe

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Química, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima, Perú.

Resumen

Se presenta la aplicación de la prueba de Youden y Steiner para evaluar la robustez durante el desarrollo del método de determinación multielemental en sedimento marino, usando el análisis por activación neutrónica instrumental, método $k_{subcero}$. Los resultados obtenidos muestran que el método no es robusto bajo las condiciones especificadas.

Abstract

The Youden and Steiner test was applied to evaluate the robustness during the development of multielemental determination method in marine sediment, using instrumental neutron activation analysis, based k_0 . The obtained results showed that the method was not robust under the specified conditions.

1. Introducción

Existe una tendencia y demanda creciente por la calidad en todos los campos del quehacer humano; el social, económico, técnico y científico. En el ámbito de las ciencias de la medida o metrología, las variables físicas y químicas, se miden mediante “procedimientos de ensayo”. En química analítica, los procedimientos de ensayo se denominan “métodos analíticos” [1]. Garantizar la calidad de los resultados que se obtienen en la aplicación de los procedimientos de ensayo implica su validación.

La validación de un método analítico, se define como la confirmación mediante examen y la provisión de evidencia objetiva, de que los requisitos particulares para un uso propuesto específico se cumplen [2]. Validar un método de ensayo es documentar su calidad, para lo cual es necesario verificar experimentalmente que el método cumple con los criterios de calidad establecidos por el cliente o usuario.

Uno de los criterios estadísticos de la calidad en el proceso de validación, además de la especificidad, veracidad, precisión, límite de detección, linealidad e incertidumbre; es la robustez, la cual se define, como la resistencia de un método al cambio de respuesta cuando se introducen pequeñas variaciones en el procedimiento [3]. Constituye la evaluación del desempeño del método de ensayo, para identificar etapas de mayor cuidado que podrían afectar el resultado final.

En el presente trabajo, se presenta la aplicación de la prueba de Youden y Steiner [4] para evaluar la robustez del procedimiento de análisis de los elementos: Al, Ca, Dy, Mg, Mn, As, Br, La, Na, Sb, Sm, Ce, Co, Cr, Cs y Fe utilizando la técnica de activación neutrónica, método $k_{subcero}$. La prueba consiste en evaluar siete variables en ocho análisis de una muestra, de tal forma que es posible calcular el efecto de cada una de las variables haciendo la media de los cuatro análisis que contienen la variable en su valor más alto (mayúsculas) y de aquéllas que corresponden al valor más bajo (minúsculas).

2. Experimental

2.1 Diseño del procedimiento

Como muestra se utilizó, un sedimento marino, material de referencia certificado NRCC-PACS-1, preparado por National Research Council Canada. La muestra se analizó siguiendo los esquemas diseñados y son mostrados en las tablas 1, 2 y 3. Las variables identificadas y que podrían afectar los resultados fueron: la masa de muestra, el tiempo de irradiación, la masa del patrón, la potencia a la que se irradian las muestra, el tiempo de decaimiento y la distancia de medición. Las posiciones 3 y 6 del intercambiador de muestras fueron consideradas como variables para los esquemas 2 y 3.

De cada una de estas variables se consideraron valores máximos y mínimos de variación, indicados con letras mayúsculas y minúsculas, respectivamente. Se siguieron dichos esquemas con rigurosidad para evaluar la robustez del procedimiento desarrollado, para la determinación cuantitativa de Al, Ca, Dy, Mg, Mn, As, Br, La, Na, Sb, Sm, Ce, Co, Cr, Cs, y Fe.

Tabla 1. Esquema de Youden para el análisis de Al, Ca, Dy, Mg y Mn.

Variables	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8
-Masa de muestra (mg): A= 225 a=150	A	A	A	A	a	a	a	a
- Tiempo de irradiación (s): B=15, b= 5	B	B	b	b	B	B	b	b
- Masa de patrón (µg): C=5000, c=2500	C	c	C	c	C	c	C	c
- Potencia de irradiación (Mw): D=7, d=3	D	D	d	d	d	d	D	D
- Tiempo de decaimiento (s): E=1200, e=800	E	e	E	e	e	E	e	E
- Tiempo de medición (/s): F=1200, f=800	F	f	f	F	F	f	f	F
- Distancia de medición (cm): G= 14, g= 10	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	T	u	v	w	x	y	z

Tabla 2. Esquema de Youden para el análisis de As, Br, La, Na, Sb y Sm.

Variables	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8
- Masa de muestra (mg): A= 225 a=150	A	A	A	A	a	a	a	a
- Tiempo de irradiación (s): B=2400, b= 1800	B	B	b	b	B	B	b	b
- Masa de patrón (µg): C=5000, c=2500	C	c	C	c	C	c	C	c
- Potencia de irradiación (Mw): D=7, d=3	D	D	d	d	d	d	D	D
- Tiempo de decaimiento (días): E=7, e=5	E	e	E	e	e	E	e	E
- Tiempo de medición (/s): F=700, f=5000	F	f	f	F	F	f	f	F
- Distancia de medición (5 cm): G= posición 6, g= posición 3	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	T	u	v	w	x	y	z

Tabla 3. Esquema de Youden para el análisis de Ce, Co, Cr, Cs y Fe.

Variables	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8
-Masa de muestra (mg): A= 225 a=150	A	A	A	A	a	a	a	a
- Tiempo de irradiación (s): B=2400, b= 1800	B	B	b	b	B	B	b	b
- Masa de patrón (µg): C=5000, c=2500	C	c	C	c	C	c	C	c
- Potencia de irradiación (Mw): D=7, d=3	D	D	d	d	d	d	D	D
- Tiempo de decaimiento (días): E=20, e=10	E	e	E	e	e	E	e	E
- Tiempo de medición (/s): F= 20000, f=10000	F	f	f	F	F	f	f	F
- Distancia de medición (5 cm): G= posición 6, g= posición 3	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	s	t	u	v	w	x	y	z

2.2 Evaluación de la Prueba de Youden

La evaluación del efecto de las variables se realizó de la siguiente manera:

La media de los resultados $(s + t + u + v)$ equivale a "A" porque las seis variables restantes se anulan entre sí. De igual manera, la media de los resultados $(w + x + y + z)$ equivale a "a". Al comparar estos dos valores medios se conoce la influencia de la variable en estudio. Para las otras variables se procede de la misma forma. Así se establecen las siete comparaciones posibles $(A - a, \dots, G - g)$ para conocer el efecto de cada variable. Cuanto mayor sea la diferencia mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico[5].

$$\frac{(s + t + u + v)}{4} = \frac{4A}{4} = A$$

y

$$\frac{(w + x + y + z)}{4} = \frac{4a}{4} = a$$

2.3. Reactivos e instrumentación

Se usó patrón de Na como comparador, el cual fue preparado depositando una alícuota de solución estándar de Na en viales de irradiación y evaporando bajo lámpara infrarroja. La muestra fue preparada pesando una determinada masa en los mismos viales de polietileno

Se utilizó el sistema neumático de transferencia de muestras "rabbit" para enviar las muestras a irradiación en la posición A1 de la grilla del reactor de investigación de 10 Mw de potencia del Centro Nuclear RACSO.

Las mediciones se realizaron utilizando un detector CANBERRA de 15% de eficiencia con una resolución de 1.9 keV para el pico de 1408 keV del ^{152}Eu .

3. Resultados y Conclusiones

Los resultados están expresados en base seca. Las tablas 4, 5 y 6 muestran las siete diferencias obtenidas bajo las condiciones establecidas con valores máximos y mínimos para cada elemento.

Tabla 4. Diferencias de elementos de vida media corta: Al, Ca, Dy, Mg y Mn.

	Al (%)	Ca (%)	Dy (µg/g)	Mg (%)	Mn (µg/g)
A-a	0.030	0.140	-0.25	0.010	5.7
B-b	-0.74	-0.23	0.17	-0.23	-46.1
C-c	0.19	0.15	0.07	0.32	4.8
D-d	-0.83	-0.19	-0.88	0	-40.8
E-e	0.61	0.26	0.62	0.090	22.6
F-f	-0.11	0.040	-0.38	-0.06	-3.3
G-g	0.21	-0.15	0.13	0.32	6.4
Media	6.1	1.9	3.1	1.62	439
s	0.71	0.24	0.6	0.29	35
MR	6.5	2.087		1.45	470
Sesgo	0.4	0.19		-0.17	31

Tabla 5. Diferencias en elementos de vida media intermedia: As, Br, La, Na, Sb y Sm.

	As (µg/g)	Br (µg/g)	La (µg/g)	Na (µg/g)	Sb (µg/g)	Sm (µg/g)
A-a	-0.25	0.25	-0.13	-0.01	-1.8	-0.18
B-b	4.7	0.13	-0.25	-0.01	7.4	-0.08
C-c	-10	-11.6	-1.0	-0.18	-9.4	-0.32
D-d	-2.5	0.87	0	-0.01	1.6	-0.02
E-e	4.7	-2.4	-0.25	-0.02	1.9	0.02
F-f	-0.5	-0.63	0	-0.02	2.1	0.12
G-g	1.7	2.1	0.25	0.025	2.4	-0.12
Media	207	194	17.0	3.0	187	3.77
s	7.0	6.5	0.60	0.10	7.6	0.19
MR	211			3.26	171	
Sesgo	4			0.26	-16	

Tabla 6. Diferencias en elementos de vida media larga: Ce, Co, Cr, Cs y Fe.

	Ce (µg/g)	Co (µg/g)	Cs (µg/g)	Cr (µg/g)	Fe (µg/g)
A-a	-2.1	-0.25	-0.35	-3.25	-0.06
B-b	-1.7	0.12	-0.65	-0.75	-0.03
C-c	-1.2	-0.62	-0.45	-5.25	-0.13
D-d	1.0	0.88	-0.45	3.25	0.17
E-e	-4.0	-0.88	-0.55	-4.2	-0.17
F-f	-0.75	-0.88	-0.15	-12.2	-0.15
G-g	0.15	0.89	0.75	-4.25	0.12
Media	40.0	19.0	3.4	118	4.7
s	3.0	1.2	0.6	5.0	0.2
MR		17.5	3.8	113	4.87
Sesgo		-1.5	0.4	-5	0.17

La media expresada, corresponde al promedio obtenido en los 8 experimentos ($s+t+u \dots+z/8$), así como la desviación estándar. En la quinta fila se muestra el valor reportado para el material de referencia (MR).

Las variables: tiempo de irradiación, potencia utilizada para irradiar la muestra y tiempo de decaimiento, afectan significativamente a los elementos de vida media corta, siendo el Mn el elemento más sensible a modificaciones de dichas variables. Los elementos de vida media intermedia se ven más afectados por la variable masa del patrón de Na utilizada. Así es además, sensible a alteraciones en el tiempo de irradiación y tiempo de decaimiento. Para los elementos de vida media larga, se han obtenido, diferencias significativamente mayores para el tiempo de decaimiento en Ce, el tiempo de medición en Cr y la distancia de medición en Cs.

Si bien la significancia de las diferencias no puede ser determinada, este ensayo de robustez indica que es necesario un estudio y control adicional, de las variables identificadas y que influyen en los resultados del análisis.

El sesgo calculado muestra que el método presenta errores sistemáticos que se deben evaluar y controlar.

El método de AANI - K_0 , para la determinación de Al, Ca, Dy, Mg, Mn, As, Br, La, Na, Sb, Sm, Ce, Co, Cs, Cr y Fe en sedimento marino, no fue robusto bajo las condiciones especificadas.

La aplicación de la prueba de robustez durante el desarrollo del método, permitió establecer las mejores condiciones de análisis y optimizar el método para obtener resultados precisos y exactos.

4. Bibliografía

[1] Ramis G., García M.C. *Quimiometría*. Cap. 5. Validación de métodos analíticos. Ed. Síntesis. España. 2001.

[2] EURACHEM Guide. *The Fitness for Purpose of Analytical Method*. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 1998.

[3] Ríos Angel. *Curso Regional de Calidad. Principios básicos de aseguramiento de la calidad*. Universidad de Córdoba. España, 1998.

[4], [5] W.J. Youden, E.H. Steiner., *Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists*. AOAC International. Maryland USA. 8th printing 1997.