

Aplicación de la prueba de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez en el análisis por activación neutrónica instrumental: Reporte final

Patricia Bedregal pbedregal@ipen.gob.pe, Blanca Torres, Marco Ubillús, Pablo Mendoza

^a Departamento de Química. Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En este reporte se presenta la aplicación de la prueba de Youden y Steiner, para evaluar la robustez del método de determinación multielemental en sedimento marino usando el análisis por activación neutrónica instrumental, método k_0 . Se identificaron siete variables, evaluándose cada una, con un valor máximo y mínimo en ocho experimentos. Los resultados obtenidos mostraron una adecuada robustez del método para la mayoría de los elementos, 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 . Seven variables were identified, which were evaluated considering maximum and minimum values in eight experiments. The obtained results showed an adequate robustness for most of the elements, 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 dicho método cumple 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 informe, 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

Se utilizó como muestra, 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 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= 1200	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=7000, 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= 1200	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" y la media de los resultados $(w + x + y + z)$ equivale a "a". Para "B", la media corresponde a $(s + t + w + x)$ y para "b" a $(u + v + y + z)$. Al comparar estos dos

valores medios de “A” y “a”, 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:

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

y

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

Luego, se calcula la media y la desviación estándar s , de los 8 resultados y se multiplica $s \cdot \sqrt{2}$. Se aplica el siguiente criterio de evaluación:

Si el valor $|A-a| \dots |G-g| > s \cdot \sqrt{2}$; existe diferencia significativa y si

$|A-a| \dots |G-g| < s \cdot \sqrt{2}$; no existe diferencia significativa.

Cuanto mayor sea la diferencia mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico [4].

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 irradiación.

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 nuclear de 10 MW de potencia del Centro Nuclear RACSO.

Las mediciones se realizaron utilizando un detector de Ge hiperpuro, 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 calculadas para los elementos: Al, Ca, Dy, Mg y Mn

	Al (%)	Ca (%)	Dy ($\mu\text{g/g}$)	Mg (%)	Mn ($\mu\text{g/g}$)
A-a	-0.09	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	-0.50	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
$s \cdot \sqrt{2}$	1.0	0.34	0.85	0.41	49.5
MR	6.5	2.087		1.45	470

Tabla 5. Diferencias calculadas para los elementos: As, Br, La, Na, Sb y Sm

	As ($\mu\text{g/g}$)	Br ($\mu\text{g/g}$)	La ($\mu\text{g/g}$)	Na (%)	Sb ($\mu\text{g/g}$)	Sm ($\mu\text{g/g}$)
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	-11.5	-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
$s \cdot \sqrt{2}$	9.89	9.2	0.90	0.14	11	0.27
MR	211			3.26	171	

Tabla 6. Diferencias calculadas para los elementos: Ce, Co, Cr, Cs y Fe

	<i>Ce</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Co</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Cs</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Cr</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Fe</i> ($\mu\text{g/g}$)
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	-3.5	-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
$s \cdot \sqrt{2}$	4.0	1.7	0.85	7.1	0.28
MR		17.5	3.8	113	4.87

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 de las tablas, se ha calculado el criterio de evaluación y en las siguientes, el valor reportado para el material de referencia (MR).

Los valores de las diferencias obtenidas para elementos de período de semidesintegración corto y largo cumplen con el criterio de evaluación, lo que indica que no existe diferencia significativa de los resultados si se varían las condiciones de análisis. En el caso de los elementos de vida media intermedia, se han obtenido valores de las diferencias por encima del criterio de evaluación para los

elementos As, Br, Na, La, Sb y Sm en la variable masa del comparador de sodio. La variación sistemática para estos elementos, estaría indicando un posible error en la preparación del comparador de sodio. El método es sensible a cambios en la variable masa del patrón, por lo que es necesario tomar mayor cuidado en esta etapa del método de análisis.

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 confiables.

4 Bibliografía

- [1] Ramis G, García MC. Quimiometría. Cap. 5. Validación de métodos analíticos. Ed. Síntesis. Madrid: España; 2001.
- [2] EURACHEM Guide. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 1998.
- [3] Ríos A. Curso Regional de Calidad. Principios básicos de aseguramiento de la calidad. Universidad de Córdoba. España; 1998.
- [4] Youden WJ, Steiner EH. Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC. International. Maryland USA. 8th printing 1997.