

Confiabilidad analítica mediante la participación en ensayos de aptitud

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

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

Resumen

Se demuestra la confiabilidad y veracidad de los resultados obtenidos en el análisis de matrices arqueológicas, mediante la participación en el ensayo de aptitud conducido por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), sobre la determinación de elementos mayores, menores y traza en cerámica china antigua. Los análisis se realizaron utilizando la técnica analítica de análisis por activación neutrónica instrumental, basada en el *método del k sub cero*, el cual ha sido validado por el laboratorio, en concordancia con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC 17025:2005.

Abstract

The believability and trueness of the results obtained in archaeological materials by means of proficiency test participation is showed. The Proficiency Test on major, minor and trace elements in ancient Chinese ceramic was conducted by the International Atomic Energy Agency (IAEA). The analysis was performed using the nuclear analytical technique of instrumental neutron activation analysis, based in *k zero method*, which has been validated by the laboratory, according to the ISO/IEC 17025 guide.

1 Introducción

Una de las aplicaciones más resaltantes de la técnica analítica nuclear de análisis por activación neutrónica (AAN), se da en el campo de la Arqueología, utilizada para la caracterización de piezas arqueológicas, con la finalidad de obtener información sobre la composición elemental de las mismas. Esta información, la cual debe ser confiable, permite a los arqueólogos resolver preguntas respecto a la ubicación de áreas de producción prehistórica, la identificación de rutas de comercio e intercambio de materias primas y artefactos arqueológicos [1], así como para trazar piezas individuales del sitio donde se encontraron, hasta el lugar de origen.

La matriz más analizada en el Departamento de Química del Instituto Peruano de Energía Nuclear, en los últimos años, utilizando el AAN, *método k subcero*, ha sido la de cerámicos arqueológicos provenientes de proyectos de investigación y de clientes externos. El laboratorio de química, ha participado con los análisis de piezas de

cerámicos provenientes del conjunto arqueológico de Revash y de la ciudadela de Kuelap, ambos ubicados en la región Amazonas y de la ciudadela de Choquequirao, ubicada en la provincia de la Convención, Cuzco.

En el marco del proyecto de investigación, “Aplicaciones de las técnicas nucleares para investigar la autenticidad de objetos de arte”, la IAEA, por intermedio del grupo de Materiales de Referencia de la Unidad de Química de los laboratorios de Seibersdorf, organizó el ensayo de aptitud IAEA-CU-2006-06, sobre la determinación de elementos mayores, menores y traza en cerámica china antigua.

La participación en un ensayo de aptitud permite una evaluación periódica del rendimiento del laboratorio, el cual se realiza mediante la distribución de un material típico, por una entidad independiente para la ejecución de los análisis por los laboratorios participantes en el ensayo [2].

El objetivo de dicho ensayo de aptitud es asegurar que las conclusiones de los estudios

realizados sobre los objetos cerámicos y de arte, estén basados en resultados analíticos nucleares validados y confiables. Además de asegurar la comparabilidad analítica de los diferentes países participantes en el proyecto [3].

De los 24 laboratorios participantes, 12 utilizaron la técnica analítica de análisis por activación neutrónica instrumental.

En este reporte se presentan los resultados obtenidos por el laboratorio de Química del IPEN, en dicho ensayo de aptitud, demostrándose la calidad y confiabilidad de la información reportada a los clientes en el análisis por activación neutrónica de muestras arqueológicas.

2 Experimental

2.1 Preparación de las muestras y del comparador de sodio

Se pesaron entre 150 y 200 mg de muestra de cerámica china en viales de irradiación, previamente lavados con HNO_3 al 10%. Los comparadores de sodio se prepararon depositando 200 microlitros de solución estándar de sodio de $10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dentro de pequeños viales de polietileno, que luego se secaron. Muestras y comparadores se sellaron y acondicionaron en los recipientes para su irradiación.

2.2 Irradiación y Medición

Se utilizó la posición A-1 de la grilla del núcleo del reactor de investigación de 10 MW de potencia, ubicado en el Centro Nuclear RACSO, para irradiar las muestras y comparadores de sodio a un flujo térmico de $3.10^{13}\text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para la cuantificación de los elementos Al, Ca, Dy, Mg, Mn, Ti y V las muestras se irradiaron por 20 segundos y después de 10 minutos de decaimiento, se midieron por 600 segundos. Se realizó una segunda irradiación por 1200 segundos para cuantificar As, Eu, La, Na, K, Sb, Sm, U e Yb, midiéndose 6000 segundos, después de 5 días de decaimiento y para cuantificar Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Nd, Rb, Sc, Ta, Tb, y Th, las muestras se midieron 20000 segundos, después de 15 días de decaimiento.

Las mediciones se realizaron utilizando un detector de Ge (HP) marca CANBERRA GC

1518 de 15% de eficiencia relativa. Para la evaluación de los espectros se utilizó la versión 2.0 del programa Genie 2K y los cálculos de concentración se efectuaron utilizando software desarrollado en el laboratorio.

3 Resultados

En la tabla 1, se presenta el promedio de los resultados de 24 elementos reportados en base seca, por el laboratorio con la incertidumbre expandida. También se presentan los resultados asignados para cada elemento por la IAEA, los valores del z-score y la puntuación final alcanzada.

El criterio de evaluación considera el rendimiento del laboratorio como *satisfactorio* si $|z_{score}| \leq 2$; *cuestionable* para $2 < |z_{score}| < 3$, e *insatisfactorio* para $|z_{score}| \geq 3$

Se puede ver que los resultados reportados son considerados como satisfactorios, ya que cumplen con el criterio del z-score.

Además, los resultados reportados se evaluaron contra el criterio para la veracidad y precisión con la intención de asignarle al resultado, el estado de aceptable o no aceptable. El criterio utilizado para la aceptación fue:

$$|Valor_{OIEA} - Valor_{Lab}| \leq 2.58 * \sqrt{U_{OIEA}^2 + U_{Lab}^2}$$

Este criterio permitió verificar la credibilidad de la incertidumbre del laboratorio.

Al resultado reportado para Ti se le ha asignado una puntuación final de advertencia (Warning), por estar fuera del criterio de veracidad mencionado. Esto debido a la baja estadística de conteo considerada para la evaluación del pico de ^{51}Ti .

Tabla 1. Resultados en mg/kg

Ele	Valor Lab	Valor IAEA	Z score	Puntuac final
Al ₂ O ₃ *	22.30±0.8	23.9±0.4	-0.67	A
CaO*	0.55±0.06	0.71±0.01	-1.13	A
Fe ₂ O ₃ *	2.70±0.10	2.7±0.1	0	A
K ₂ O*	2.20±0.08	2.3±0.2	-0.43	A
MgO*	0.68±0.07	0.70±0.12	-0.29	A
MnO*	0.023±0.001	0.026±0.001	-1.15	A
Na ₂ O*	0.42±0.02	0.44±0.02	-0.45	A
TiO ₂ *	0.77±0.05	0.95±0.04	-1.89	W
Ce	128.8±4.5	118±18	0.92	A
Co	6.48±0.24	6.6±1.1	-0.18	A
Cr	67.6±3.3	63.4±11.1	0.66	A
Cs	9.70±0.50	9.4±1.6	0.32	A
Dy	6.50±0.80	7.1±0.9	-0.85	A
Eu	1.35±0.09	1.4±0.2	0.57	A
La	64.4±2.2	68.8±5.4	-0.64	A
Nd	45.4±2.9	51.9±7.2	-1.25	A
Rb	111.0±8.0	113±18	-0.18	A
Sc	16.4±0.60	14.9±2.5	1.01	A
Sm	8.17±0.27	8.7±1.0	-0.61	A
Tb	1.05±0.12	1.1±0.2	-0.45	A
Th	23.9±0.8	24±4	-0.04	A
U	5.59±0.35	6.1±0.5	-0.84	A
V	101.0±9.0	107±6	-0.56	A
Yb	3.99±0.21	4.0±0.6	-0.02	A

Fuente: Reporte IAEA/AL/168

* Resultados en %

A = resultado aceptado

W = resultado advertencia

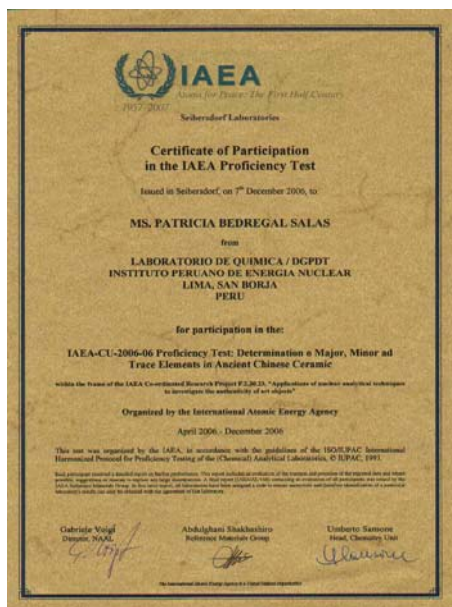


Figura 1. Certificado de participación.

La figura 1 muestra el certificado de participación en el ensayo de aptitud, otorgado al Laboratorio de Química del IPEN, permitiendo respaldar la evidencia del aseguramiento y control de la calidad y así cumplir con los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2005 [4].

4 Conclusión

El rendimiento del laboratorio de química del IPEN, en el ensayo de aptitud IAEA-CU-2006-06 ha sido muy bueno por haberse cumplido con los criterios de evaluación, demostrándose que la técnica y el método aplicado para el análisis de material arqueológico, es el adecuado y los resultados obtenidos son confiables y de calidad analítica.

5 Bibliografía

- [1] Glascock MD, Neff H. Neutron activation analysis and provenance research in archeology. Meas. Sci. Technol. 2003; 14: 1516-1526.
- [2] Eurachem Guide. The fitness for purpose of analytical methods.
- [3] International Atomic Energy Agency. Report on the IAEA-CU-2006-06. Proficiency test on the determination of major, minor and trace elements in ancient Chinese ceramic. IAEA/AL/168. Seibersdorf: Austria; Nov 2006.
- [4] ISO/IEC 17025:2005 Guide. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO. Geneva: Switzerland.
- [5] Biró KT. Non destructive research in archaeology. JRNC. 2005; 265(2): 235-240.