

APLICACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIONES AL PROGRAMA DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN LA DETERMINACIÓN DE TRITIO EN AGUA

Segovia, V., Diodati, J., Temprano, D.

Autoridad Regulatoria Nuclear Buenos Aires, Argentina

RESUMEN

En este trabajo se muestra la importancia de aplicar los resultados de la participación de la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) en ejercicios de intercomparaciones con un laboratorio de referencia (National Institute of Standards and Technology) para corregir los sesgos en la técnica de determinación de tritio en agua por centelleo líquido.

La técnica fue validada y acreditada bajo norma IRAM 301/2005 por los integrantes del laboratorio, en dos contadores de centelleo líquido, en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio.

La estimación de la incertidumbre del sesgo contiene un componente aleatorio y un componente sistemático que se aplican como varianza total del resultado, en el criterio de aceptación/rechazo del sesgo obtenido en los interlaboratorios.

Las mediciones se realizaron en dos instrumentos de características diferentes, midiendo en el modo Bajo Fondo en ambos y comparando los resultados cuando se utiliza una ventana de medición optimizada y sin optimizar.

Se observa que a medida que las concentraciones disminuyen hasta ser cercanas al límite de cuantificación de la técnica, la corrección por el sesgo del laboratorio, permite mantener el límite de trazabilidad del método de acuerdo a los criterios de aceptación/rechazo enunciados para tal fin, en las normas ANSI 42.22 e ISO/IEC 13528/2005 aun cuando este puede ser positivo o negativo dependiendo de la optimización de la ventana de medición elegida.

1. INTRODUCCIÓN

En concordancia con el principio básico de la protección radiológica de mantener la exposición de la población tan baja como sea posible, se permite la descarga limitada de efluentes radiactivos. Los niveles autorizados de descarga son fijados en base a los modelos de transferencia al ambiente.

Un adecuado programa de monitoreo ambiental, en conjunto con el monitoreo de las descargas, es llevado a cabo con fines regulatorios a fin de tener información sobre el comportamiento de los efluentes en los diferentes sectores del medio ambiente.

El monitoreo radiológico ambiental llevado a cabo en los alrededores de centrales nucleares, las cuales descargan tritio al medio ambiente de forma controlada, implica la preparación y ejecución de un muestreo sistemático y frecuente que permite verificar que los niveles de emisión proveniente de esas instalaciones se encuentran dentro de los límites de descarga establecidos, como así también observar la presencia de tendencias de los niveles de concentración de radionucleídos que pudieran producirse en caso de eventuales desvíos en las concentraciones habitualmente monitoreadas, en el medio ambiente.

Si bien la matriz utilizada normalmente es agua, ésta puede obtenerse por muestreo de ríos, lagos, arroyos en forma directa o bien de alimentos como la leche y los vegetales o por condensación de la humedad ambiente, mediante estaciones condensadoras que toman los datos de temperatura y humedad relativa durante intervalos de tiempo prefijados antes de comenzar el muestreo.

Es de esperar que la determinación de tritio en tales muestras arroje valores de concentración tanto por encima del nivel de cuantificación de la técnica, como por debajo del mismo ya sea por medición directa, o habiendo hecho una extracción o condensación previa requerida en el procedimiento. En todos los casos la medición final es llevada a cabo mediante la técnica de Espectrometría por Centelleo Líquido de bajo fondo.

Dentro de los parámetros establecidos para el aseguramiento de la calidad de las mediciones, la participación de la ARN en ejercicios de intercomparaciones es de significativa importancia en corregir desvíos que se manifiestan en niveles de actividad ambientales y que difieren de acuerdo al equipo en que se mida.

Sobre la base de los resultados obtenidos por ARN en 6 ejercicios interlaboratorios con el NIST (en el rango de concentraciones desde 100 a 45000 Bq/l) se presenta un estudio de la influencia del sesgo en niveles más bajos de actividades, observando las variables que puedan influir en él cuando se trabaja con muestras ambientales (menores que 100 Bq/l) y los resultados que se obtendrían aplicando una corrección por sesgo con su incertidumbre.

2. EXPERIMENTAL

A partir de material de referencia del último ejercicio de intercomparaciones (2014) con el NIST, cuyos resultados aparecen resaltados en la tabla 1, se midieron nuevamente el patrón de (98,5 +/- 1,5) Bq/l (al 27/06/2014), y dos soluciones diluidas del mismo, de aproximadamente 45 y 20 Bq/l, en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio por tres analistas, en dos contadores de diferentes características, Perkin Elmer TR-2550-AB (EQ-2) y TR-3180-SL (EQ-5).

Las concentraciones finales de las soluciones patrones fueron de **(96,8 +/- 0.7)**, **(47,55 +/- 0,35)** y **(20,28 +/- 0,15)** Bq/l (**K=1**) al 22/10/2014 y sus mediciones fueron realizadas en el modo Bajo Fondo con ventana optimizada de 0 a 5,5 KeV(reducción de fondo y mejoramiento de la cifra de mérito del contador) y con ventana hasta el punto final del espectro (end point) de 0 a 13 KeV.

Tabla 1. Resultados de las distintas participaciones en ejercicios de interlaboratorios con el NIST.

Nucleido	Valor NIST		Valor ARN		Diferencia (%)	Evaluación Límite Trazabilidad (%)
	Actividad Bq/L	Incertidumbre Expandida (% _{k=2})	Actividad Bq/L	Incertidumbre Expandida (% _{k=2})		
3H						
2014	98,5	1,46	102	8,9	3,5	14
2014	171,9	1,46	177	7,3	3,0	11,5
2014	244,3	1,46	253	5,5	3,6	8,8
2014	320,1	1,46	327	5,0	2,2	8,0
2014	392,6	1,46	402	3,6	2,4	5,9
2011	6297	1,7	6385	5,2	1,4	8,3
2011	30800	1,7	31209	5,2	1,3	8,3
2011	48740	1,7	49389	5,2	1,3	8,3
2009	10170	1,2	10270	10,3	1,0	16
2008	15320	1,2	15400	9,1	0,5	14
2007	4306	0,75	4330	3,0	0,6	5
2006	17150	1,2	15700	2,6	-8,5	4

De acuerdo al criterio de aceptación de trazabilidad del NIST basado en la norma ANSI N42.22/1995 el sesgo debe ser menor que el límite de trazabilidad, expresándose la inecuación correspondiente como:

$$|V_{ref} - \bar{V}_{lab}| < 3 \sqrt{u_{ref}^2 + u_{lab}^2} \quad (1)$$

Siendo:

$|V_{ref} - \bar{V}_{lab}|$: el sesgo entre el valor de referencia (V_{ref}) y el de la ARN (V_{lab}).

$3 \sqrt{u_{ref}^2 + u_{lab}^2}$: es el límite de trazabilidad (límite para la cual la trazabilidad puede considerarse en el 99% de nivel de confianza).

$u_{ref}^2 + u_{lab}^2$: las varianzas combinadas para los valores correspondientes al NIST y a la ARN.

1.1. Corrección por sesgo e inclusión de su incertidumbre en el cálculo del resultado

De acuerdo a la definición expresada en la ISO 3540: 1993, sesgo es la diferencia entre un valor de referencia aceptado y la “esperanza” de los resultados de test, donde la “esperanza” tiene el significado estadístico del promedio de un número infinito de replicados de observaciones llevadas a cabo en las mismas condiciones y sobre la misma matriz.

$$Sesgo = |V_{ref} - \bar{V}_{lab}| \quad (2)$$

La incertidumbre del sesgo puede calcularse teniendo en cuenta los resultados de ejercicios de interlaboratorios y los materiales de referencia analizados en cada uno de ellos (Nordtest TR-537 ed.3.1):

$$u_{sesgo} = \sqrt{u_{ref}^2 + RMS_{sesgo}^2} \quad (3)$$

Siendo:

u_{ref}^2 : la incertidumbre cuadrática de la concentración del material de referencia obtenida de los datos originales del material de referencia y las pesadas para las diluciones correspondientes.

RMS_{sesgo}^2 : la desviación estándar (elevada al cuadrado) de los sesgos porcentuales obtenidos por participación en sucesivos ejercicios de intercomparaciones expresada como:

$$RMS_{sesgo} = \sqrt{\frac{\sum (sesgo)_i^2}{n}} \quad (4)$$

La incertidumbre total combinada de la medición de una muestra corregida por sesgo, incluye la incertidumbre de la medición más la incertidumbre del sesgo.

De esta forma la expresión final para la incertidumbre total corregida de una muestra es:

$$u_{corr} = \sqrt{u_{med}^2 + u_{sesgo}^2} \quad (5)$$

Siendo:

u_{corr} : Incertidumbre total combinada corregida.

u_{med}^2 : Incertidumbre cuadrática de la medición de la muestra

El proceso de corrección por sesgo según la ISO/IEC GUM (Ginebra 1993) para un resultado observado es:

$$R_{corr} = R_{med} + \Delta \quad (6)$$

Siendo:

R_{corr} : el resultado corregido por sesgo

R_{med} : el resultado de la medición sin corrección.

Δ : el valor del sesgo (puede ser positivo o negativo).

El sesgo del laboratorio se determinó como promedio de los sesgos porcentuales (7) obtenidos en los ejercicios de intercomparaciones presentados en la tabla 1, y su varianza porcentual como la suma cuadrática porcentual del desvío estándar (RMS_{sesgo}) más la varianza porcentual promedio de los materiales de referencia (**Nordtest TR-537 ed.3.1**) empleados como muestras test.

De esta forma la expresión final para el sesgo del laboratorio es:

$$\overline{\%Sesgo} = \frac{\sum |\%sesgos|}{N} \quad (7)$$

y su incertidumbre

$$u\%_{sesgo} = \sqrt{\%RMS_{sesgo}^2 + \% \bar{u}_{ref}^2}$$

2. RESULTADOS

En la tabla 2 pueden observarse los resultados obtenidos para las tres concentraciones ensayadas.

Tabla 2. Resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio y sus incertidumbres asociadas porcentuales (k=2)

N° de Muestra	Región optim.		Región s/optim.		Región optim.		Región s/optim.		Region optim.		Region s/optim.	
	Conc. (Bq/l)	Incert. (%) k=2	Conc. (Bq/l)	Incert. (%) k=2	Conc. (Bq/l)	Incert. (%) k=2	Conc. (Bq/l)	Incert. (%) k=2	Conc. (Bq/l)	Incert. (%) k=2	Conc. (Bq/l)	Incert. (Bq/l) k=2
1	91,7	9,1	100,6	8,7	42,0	15,0	45,3	14,0	18,6	33,1	18,9	31,6
2	90,4	9,0	98,6	8,6	45,1	15,2	49,4	14,3	17,5	32,9	18,5	31,5
3	99,9	9,4	106,0	8,9	44,5	15,2	47,3	14,2	20,5	33,4	21,9	32,1
4	91,4	9,1	99,6	8,7	44,0	15,2	49,2	14,3	20,6	33,4	22,3	32,1
5	95,6	9,2	104,1	8,8	50,8	15,6	54,9	14,6	17,5	32,9	18,2	31,5
6	90,8	9,1	97,8	8,6	46,1	15,3	49,7	14,3	15,4	32,5	15,8	31,1
7	85,8	8,9	93,5	8,5	42,6	15,0	48,2	14,2	18,3	33,0	18,9	31,6
8	94,9	9,2	101,9	8,7	44,8	15,2	47,6	14,2	19,4	33,2	20,2	31,8
9	91,6	9,1	99,2	8,6	47,3	15,4	51,1	14,4	17,5	32,9	18,4	31,5
Prom.	92,5	9,1	100,2	8,7	45,3	15,2	49,2	14,3	18,4	33,0	19,2	31,6
S2/n	1,7	3,8	1,5	3,0	0,8	3,4	0,8	3,3	0,3	3,3	0,4	4,5
%Ue		9,9		9,2		15,6		14,7		33,2		32,0

En la tabla 3 se resumen los datos correspondientes a las incertidumbres porcentuales expandidas de los materiales de referencia empleados en los distintos ejercicios llevados a cabo con el NIST, y las diferencias porcentuales (sesgos %) obtenidos para cada uno de ellos que serán aplicados al cálculo del sesgo porcentual del laboratorio y su incertidumbre.

Tabla 3. Extracto de la tabla 1 conteniendo el promedio de las incertidumbres expandidas porcentuales y los sesgos porcentuales obtenidos para cada concentración ensayada.

	NIST (MR)	Diferencia
	Incertidumbre porcentual (%_{k=2})	(%)
	1,46	3,5
	1,46	3,0
	1,46	3,6
	1,46	2,2
	1,46	2,4
	1,7	1,4
	1,7	1,3
	1,7	1,3
	1,2	1,0
	1,16	0,5
	0,75	0,6
	1,16	8,5
PROMEDIO	1,4	2,4
<i>RMS</i>_{sesgo}		3,2

De acuerdo a las ecuaciones 7 y 8 el sesgo porcentual del laboratorio es:

$$\overline{\text{Sesgo}} = 2.4\% \tag{9}$$

Y su incertidumbre (K=2)

$$u\%_{\text{sesgo}} = \sqrt{1.4^2 + 3.2^2} = 3.5\% \tag{10}$$

3.1. Aplicación de la corrección por sesgo sobre las mediciones efectuadas

De la observación de los sesgos mostrados en la tabla 2 surge que para la concentración de 20,28 Bq/l, el sesgo es **negativo** para ambas regiones de medición, mientras que para las concentraciones mayores estudiadas, el sesgo es positivo para la región **sin optimizar** y negativo para región **optimizada**.

De acuerdo a la ecuación (1) para la **región optimizada** el sesgo porcentual es:

$$\%Sesgo = \frac{|20,28 - 18,4|}{20,28} * 100 = 9,3\%$$

Y su límite de trazabilidad (ANSI 42.22/1995) también en forma porcentual

$$\frac{3 * \sqrt{3,05^2 + 0,15^2}}{20,28} * 100 = 45,2\%$$

Mientras que para la **región sin optimizar** (todo el espectro hasta el “end point”) el sesgo porcentual es:

$$\%Sesgo = \frac{|20,28 - 19,2|}{20,28} * 100 = 5,3\%$$

Y su límite de trazabilidad (ANSI 42.22/1995) también en forma porcentual

$$\frac{3 * \sqrt{3,1^2 + 0,15^2}}{20,28} * 100 = 45,9\%$$

Aplicando las ecuaciones (9) y (10) a los resultados obtenidos, se obtiene:

Para la **región optimizada**,

$$[3_H]_{corr} = 18,4 * 1,024 = \mathbf{18,8 \text{ Bq/l}}$$

$$\%u_{corr} = \sqrt{3,5^2 + 33,2^2} = \mathbf{33,4\%}$$

Para la **región sin optimizar**

$$[3_H]_{corr} = 19,2 * 1,024 = \mathbf{19,7 \text{ Bq/l}}$$

$$\%u_{corr} = \sqrt{3,5^2 + 32,0^2} = \mathbf{32,4\%}$$

4. CONCLUSIONES

De la observación de los datos presentados en la tabla 1, se puede ver claramente que el laboratorio reporta datos sesgados positivamente (en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio), en el rango de concentraciones de las muestras test y manteniendo la trazabilidad al patrón de referencia del NIST. Sólo en un caso el sesgo fue negativo.

La diferencia en el tipo de sesgo observada en la tabla 2, para regiones de medición optimizada y sin optimizar, se debe a una diferencia en el conteo neto (conteo de la muestra a la cual se le sustrae el conteo del blanco) entre ambas mediciones, que se manifiesta aun mas, en concentraciones de tritio más bajas ya que al optimizar la región, si bien se consigue una disminución del fondo, también se produce una disminución en la eficiencia de medición, que conlleva un conteo neto menor.

Cuanto menor sea la actividad de la muestra, pequeñas fluctuaciones del blanco (aun estando dentro de su dispersión estadística aceptada para el método) harán que la componente sistemática del cálculo de la concentración final de tritio, tenga mayor influencia que la componente aleatoria, ya que la primera depende del ajuste de la curva de calibración (Eficiencia) y el volumen de muestra, lo cual constituye una constante a lo largo de proceso de medición.

También puede observarse en la tabla 2 que para la concentración de 20,28 Bq/l, tanto en región optimizada como sin optimizar, el sesgo es **negativo** y si bien no sería necesario corregir por sesgo para satisfacer la condición de trazabilidad, se observa que al tomarse como constante el sesgo del laboratorio, la corrección se hace menos efectiva a menores actividades.

Se observa también, que a medida que se disminuyan las concentraciones hasta llegar al nivel de cuantificación de la técnica (**13 Bq/l** en el TR-2550-AB y **11 Bq/l** en el TR-3180-SL), una corrección por sesgo del tipo mostrado en este trabajo, podría no ser suficiente para satisfacer la condición de trazabilidad en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio, debiéndose elegir, el instrumento que menor sesgo presente en condiciones de repetibilidad para concentraciones entre 20 Bq/l y el límite de cuantificación obtenido para el mencionado instrumento.

5. REFERENCIAS

1. Bertil Magnusson¹, Teemu Näykki², Havard Hovind³, Mikael Krysell⁴. "Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories", NT TECHNICAL REPORT **TR 538 ed. 3.1** -NORDTEST project number 1589-02, , (Approved 2012-11).
2. EURACHEM/CITAC-Guide/
3. "Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement ISO", Geneva (1993). <http://www.bipm.org> as JCGM 100:2008.
4. "B.Magnusson,SLR.Ellison,Treatmentof uncorrected measurement bias in uncertainty estimation for chemical measurements",Anal Bioanal Chem, 390:201-213 (2008).
5. Thomas P.J. Linsinger "Use of recovery and bias information in analytical chemistry and estimation of its uncertainty contribution" *Trends in Analytical Chemistry*, **Vol 27,Nº10**,2008.