

CONFIABILIDAD ANALÍTICA EN MATRICES ARQUEOLÓGICAS MEDIANTE LA PARTICIPACIÓN EN ENSAYOS DE APTITUD

Patricia Bedregal^{*a}, Pablo Mendoza^a, Blanca Torres^a, Marco Ubillús^a

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 la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA), sobre la determinación de elementos mayores, menores y traza en cerámica china antigua. Los análisis se realizaron utilizando la técnica analítica nuclear de análisis por activación neutrónica instrumental, basada en el método del *ksubcero*, el cual ha sido validado por el laboratorio, en concordancia con los requerimientos de la norma internacional ISO/IEC 17025.

Palabras clave: análisis por activación neutrónica, arqueología, ensayos de aptitud

ANALYTICAL RELIABILITY IN ARCHAEOLOGICAL MATRICES BY PROFICIENCY TEST PARTICIPATION

ABSTRACT

The reliability and trueness of the results obtained in archaeological matrices by means of proficiency test participation are 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 *k zero method*, which has been validated by the laboratory, according to the ISO/IEC 17025 guidelines.

Key words: neutron activation analysis, proficiency test, archaeology

INTRODUCCIÓN

La aplicación de técnicas analíticas para objetos de arte o arqueológicos es con la finalidad de proveer a la historia y/o a los arqueólogos de información cuantitativa que los pueda ayudar a comprender el estilo de vida de las culturas. Además, la información analítica puede ser utilizada para verificar la autenticidad de los objetos e identificar el fraude o tráfico ilícito de los mismos. En museos, las técnicas analíticas son también utilizadas para la restauración¹.

Una de las resaltantes aplicaciones de la técnica analítica nuclear de análisis por activación neutrónica (AAN), es en la disciplina de 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 arqueológicos², así como para rastrear piezas individuales del sitio donde se encontraron, hasta el lugar de origen.

^a Departamento de Química. Centro Nuclear RACSO. Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. San Juan de Dios s/n, Lima 6, Perú.

* pbedregal@ipen.gob.pe

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. Así, el laboratorio de química, ha colaborado 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, Cusco.

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 trazas en cerámica china antigua.

La participación en ensayos 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 ensayo³.

El objetivo de dicho ensayo de aptitud fue asegurar que las conclusiones de los estudios realizados sobre los objetos cerámicos y de arte, estén basados en resultados analíticos validados y confiables. Además, de asegurar la comparabilidad analítica de los diferentes países participantes en el proyecto⁴. De los 24 laboratorios participantes, 12 utilizaron la técnica de análisis por activación neutrónica instrumental.

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

PARTE EXPERIMENTAL

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 cápsulas de polietileno, para su irradiación.

Irradiación y medición

Se utilizó la posición A-1 de la grilla del núcleo del reactor de investigación de 10 MW de potencia y el sistema neumático de transferencia para irradiar las muestras y comparadores de sodio a un flujo térmico de $3 \times 10^{13}\text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

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) 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.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, se presentan los resultados de 24 elementos, los cuales corresponden al promedio de tres réplicas de muestra analizada. Dichos resultados están expresados en base seca y acompañados de la incertidumbre expandida, a un nivel de confianza del 95%, aproximadamente.

También se presentan los resultados asignados al material de referencia para cada elemento, los criterios de evaluación adoptados y la puntuación final alcanzada.

El sistema de evaluación aplicado toma en consideración la veracidad y precisión de los datos informados por el laboratorio e incluye en dicha evaluación los valores de la incertidumbre asociada, tanto, la reportada por el laboratorio como, la asignada. Este método de evaluación es adoptado en los ensayos de aptitud que utilizan muestras con una incertidumbre pequeña y bien definida.

El parámetro estadístico z-score, se calcula considerando los resultados informados por el laboratorio, el valor objetivo asignado o certificado y la desviación estándar, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$z_{score} = \frac{Valor_{laboratorio} - Valor_{asignado}}{\sigma} \quad (1)$$

El valor objetivo para la desviación estándar (σ) es $0,1 \times$ Valor asignado.

El criterio de evaluación considera el rendimiento del laboratorio como *satisfactorio* si $|z_{score}| \leq 2$ *questionable* para, $2 < |z_{score}| < 3$ e *insatisfactorio* para $|z_{score}| \geq 3$. De acuerdo a este criterio, los resultados reportados por el laboratorio lo cumplen satisfactoriamente.

El segundo criterio utilizado es el valor del u-score, donde se evalúa, no sólo el resultado obtenido, sino también la incertidumbre asociada al mismo, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$u_{test} = \frac{|Valor_{asignado} - Valor_{laboratorio}|}{\sqrt{U_{asignada}^2 + U_{laboratorio}^2}} \quad (2)$$

El criterio para la aceptación del u_{test} , a un nivel de probabilidad del 99% es el parámetro 2,58 y para determinar si el resultado cumple con el criterio y pasa el u_{test} se aplica, $u < 2,58$.

Además, los resultados reportados se evaluaron contra el criterio de aceptación para la veracidad y precisión con la intención de darle al resultado, el estado de “acceptable” (A), “advertencia”(W) o “no aceptable”(N).

La veracidad fue evaluada asignando el estado de aceptable (A), si $A1 \leq A2$, donde;

$$A1 = |Valor_{asignado} - Valor_{laboratorio}| \quad (3)$$

$$A2 = 2,58 \sqrt{U_{asignada}^2 + U_{laboratorio}^2} \quad (4)$$

La **precisión** fue evaluada mediante un estimador **P**, calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P = \sqrt{\left(\left(\frac{U_{asig}}{Valor_{asig}} \right)^2 + \left(\frac{U_{lab}}{Valor_{lab}} \right)^2 \right)} 100 \quad (5)$$

P depende directamente de la incertidumbre de la medición reportada por el laboratorio. El límite de precisión aceptable (LAP) para cada analito, la define el organizador del ensayo de aptitud basado en ajustes debido a la concentración e incertidumbre del elemento analizado y a la complejidad del problema analítico. El resultado es aceptable para la precisión, si $P \leq LAP$. El valor de LAP para la mayoría de elementos es de 20%.

Los resultados de veracidad y precisión son combinados para dar lugar al puntaje final, que indicaría la evaluación de la exactitud de los resultados obtenidos por el laboratorio.

Sólo el elemento Ti reportado, tiene una puntuación final de advertencia (W), por estar fuera del criterio de veracidad mencionado. Se ha identificado que la baja estadística de medición considerada para la evaluación del fotopico ^{51}Ti de vida media corta de 5,76 minutos y la alta concentración de Al que dio lugar a tiempo muerto alto, excediendo el tiempo de decaimiento para la evaluación del fotopico de Ti, ha sido la causa.

Los demás elementos reportados cumplen satisfactoriamente con los criterios establecidos en la evaluación obteniéndose una puntuación final de aceptable.

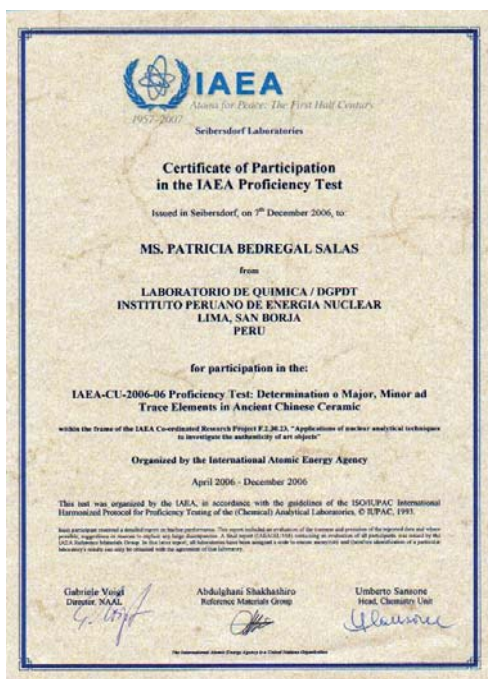


Figura 1. Certificado de participación

Tabla 1. Resultados del análisis multielemental de cerámica chin

Ele	Unidad	Valor MR ± U	Valor lab ± U	Sesgo relativo %	Z-score	U-Test	Veracidad AI A2	Score	Precisión P	Score	Score Final
Al ₂ O ₃	%	23,9 ± 0,4	22,30 ± 0,8	-6,69	-0,67	1,79	1,60	2,31	3,96	A	A
CaO	%	0,55 ± 0,06	0,71 ± 0,01	-11,29	-1,13	0,90	0,07	0,20	13,57	A	A
Fe ₂ O ₃	%	2,7 ± 0,1	2,70 ± 0,10	0,00	0	0,00	0,00	0,36	5,24	A	A
K ₂ O	%	2,3 ± 0,2	2,20 ± 0,08	-4,35	-0,43	0,46	0,10	0,56	9,43	A	A
MgO	%	0,70 ± 0,12	0,68 ± 0,07	-2,86	-0,29	0,14	0,02	0,36	20	A	A
MnO	%	0,026 ± 0,001	0,023 ± 0,001	-11,54	-1,15	2,12	0,003	0,004	5,8	A	A
Na ₂ O	%	0,44 ± 0,02	0,42 ± 0,02	-4,55	-0,45	0,80	0,02	0,06	5,78	A	A
TiO ₂	%	0,95 ± 0,04	0,77 ± 0,05	-18,95	-1,89	2,81	0,18	0,17	7,74	N	W
Ce	mg/kg	118 ± 18	128,8 ± 4,5	9,15	0,92	0,58	10,80	47,87	15,65	A	A
Co	mg/kg	6,6 ± 1,1	6,48 ± 0,24	-1,82	-0,18	0,11	0,12	2,90	17,07	A	A
Cr	mg/kg	63,4 ± 11,1	67,6 ± 3,3	6,62	0,66	0,36	4,20	29,88	18,18	A	A
Cs	mg/kg	9,4 ± 1,6	9,70 ± 0,50	3,19	0,32	0,18	0,30	4,32	17,78	A	A
Dy	mg/kg	7,1 ± 0,9	6,50 ± 0,80	-8,45	-0,85	0,50	0,60	3,11	17,67	A	A
Eu	mg/kg	1,4 ± 0,2	1,35 ± 0,09	-3,57	0,57	0,23	0,05	0,57	15,76	A	A
La	mg/kg	68,8 ± 5,4	64,4 ± 2,2	-6,40	-0,64	0,75	4,40	15,04	8,56	A	A
Nd	mg/kg	51,9 ± 7,2	45,4 ± 2,9	-12,52	-1,25	0,84	6,50	20,03	15,27	A	A
Rb	mg/kg	113 ± 18	111 ± 8	-1,77	-0,18	0,10	2,00	50,82	17,48	A	A
Sc	mg/kg	14,9 ± 2,5	16,4 ± 0,60	10,07	1,01	0,58	1,50	6,63	17,17	A	A
Sm	mg/kg	8,7 ± 1,0	8,17 ± 0,27	-6,09	-0,61	0,51	0,53	2,67	11,96	A	A
Tb	mg/kg	1,1 ± 0,2	1,05 ± 0,12	-4,55	-0,45	0,21	0,05	0,60	21,48	A	A
Th	mg/kg	24 ± 4	23,9 ± 0,8	-0,42	-0,04	0,02	0,10	10,52	17	A	A
U	mg/kg	6,1 ± 0,5	5,59 ± 0,35	-8,36	-0,84	0,84	0,51	1,57	10,31	A	A
V	mg/kg	107 ± 6	101 ± 9	-5,61	-0,56	0,55	6,00	27,91	10,53	A	A
Yb	mg/kg	4,0 ± 0,6	3,99 ± 0,21	-0,25	-0,02	0,02	0,01	1,64	15,9	A	A

Fuente: Reporte IAE/AL/168

A = resultado aceptado

W = resultado advertencia, N = resultado no aceptado

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 de la calidad y así cumplir con los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2005⁴,

CONCLUSIONES

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 veraces, precisos y de alta exactitud, lo que garantiza la confiabilidad y calidad analítica,

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a la Agencia Internacional de Energía Atómica, por la oportunidad dada para participar en ensayos de aptitud y demostrar nuestra competencia técnica y por la cooperación brindada a lo largo de los años,

BIBLIOGRAFÍA

1. Coordinated research program, Industrial Applications & Chemistry Section, NACP, IAEA, Applications of nuclear analytical techniques to investigate the authenticity of art objects, Vienna, Austria, 2004,
2. Glascock M,D y Neff H, Neutron activation analysis and provenance research in archeology; *Meas, Sci, Technol*, 14 (2003) 1516-1526,
3. Eurachem Guide, "The fitness for purpose of analytical methods"
4. IAEA/AL/168, "Report on the IAEA-CU-2006-06, Proficiency test on the determination of mayor, minor and trace elements in ancient Chinese ceramic", Seibersdorf, Nov 2006,
5. ISO/IEC 17025:2005 Guide, "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO, Geneva, Switzerland,
6. Biró K,T, "Non destructive research in archaeology" *JRNC*, Vol, 265, No, 2 (2005) 235-240.