

LOS EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN EN LOS LABORATORIOS DE DATACIÓN POR RADIOCARBONO

por

G. Rauret y J. S. Mestres*

Resumen: La calidad de un laboratorio de datación se fundamenta en tres pilares: diseño, control y evaluación. Este último se basa en la participación en ejercicios interlaboratorio. Para realizarlos deben cumplirse una serie de condiciones tanto por la organización como por el laboratorio participante las cuales hacen referencia al diseño del ejercicio, la preparación de los materiales a analizar y la presentación de los resultados obtenidos. En la ponencia se discuten no solo estos aspectos sino también los resultados obtenidos en distintos ejercicios interlaboratorio y las ventajas que se derivan de la participación en este tipo de ejercicios.

Palabras-clave: Garantías de calidad. Ejercicios interlaboratorio. Radiocarbono.

La datación por radiocarbono exige la determinación de cantidades extremadamente pequeñas, a nivel de ultratraza, de este radionucleido. A medida que el contenido relativo de un elemento, o en este caso de un radionucleido, se hace menor, la dificultad de su determinación aumenta y por lo tanto también aumenta la probabilidad de obtener un error relativo y coeficiente de variación de menor calidad. Además, en el caso de la datación por radiocarbono, variaciones muy pequeñas en las medidas pueden conducir a valores inaceptables en las fechas obtenidas a partir de éstas. Se impone pues que un laboratorio de datación asegure la calidad de sus fechas mediante la aplicación de un programa de garantías de calidad (LONG 1990).

Un programa de garantías o aseguramiento de la calidad en un laboratorio de radiocarbono tiene como misión proporcionar al usuario la seguridad de que las fechas obtenidas tienen un nivel de calidad que se ha establecido previamente según la antigüedad del objeto a datar. En general, un programa de aseguramiento de la calidad proporciona al laboratorio un aval fundamentado sobre la credibilidad y la confianza en la información generada (TAYLOR 1987).

* Laboratori de Radiocarboni. Universitat de Barcelona - Institut d'Estudis Catalans.

participación de los laboratorios, asegurar la calidad y estabilidad de las muestras que se van a datar así como el realizar un tratamiento estadístico de los resultados. El laboratorio participante en un ejercicio interlaboratorio debe a su vez comprometerse a seguir la normativa y condiciones establecidas por la organización y a investigar la causa de los posibles fallos que pudieran ponerse de manifiesto a través de sus resultados.

Recientemente, a nivel internacional, los laboratorios de radiocarbono han llevado a cabo dos ejercicios de intercomparación organizados el primero por miembros del Department of Statistics de la Universidad de Glasgow junto con miembros de Scottish Universities Research and Reactor Centre de East Kilbride y del NERC ^{14}C Laboratory East Kilbride de Glasgow (Cross Check ^{14}C) (COOK et al., AITCHISON et al., PAZDUR et al., SCOTT et al. 1990, SCOTT et al. 1992) y el segundo, por la International Atomic Energy Agency (IAEA) (ROZANSKI et al. 1992).

Para un laboratorio experimentado, los ejercicios de intercomparación tienen como objetivo principal el demostrar la exactitud de su laboratorio, sin embargo en una primera etapa del proceso de establecimiento de las garantías de calidad, la participación en este tipo de ejercicios permite además detectar posibles errores sistemáticos y mejorar la calidad de un laboratorio mediante un proceso de aprendizaje mutuo con los otros laboratorios participantes. Con este objetivo, los laboratorios peninsulares organizaron un ejercicio interlaboratorio que permitió el intercambio de experiencias y de metodología (GONZALEZ et al., MESTRES et al. 1991). Un estudio de intercomparación requiere un esfuerzo considerable y sólo se debe participar en él utilizando métodos sobre los cuales se disponga de suficiente información previa. Para obtener información válida de la calidad de sus dataciones es necesario que el laboratorio trabaje en las condiciones de rutina, ya que de este modo conocerá cual es el nivel de calidad de su trabajo diario.

En los ejercicios de intercomparación no se fija un método analítico determinado para llevar a cabo las determinaciones sino que cada laboratorio debe usar el procedimiento habitual tanto para el tratamiento de la muestra como para la medida final. Así, en el caso de la datación por carbono 14, pueden participar tanto laboratorios que realizan una medida de las partículas beta emitidas ya sea por centelleo líquido (LS) o mediante un contador proporcional (GPC), como los laboratorios que determinan el contenido en ^{14}C por espectrometría de masas con aceleradores (AMS). No hay que olvidar que lo que se evalúa es la capacidad de un laboratorio para poder obtener resultados fiables. Sin embargo, el laboratorio debe consignar en el informe final que remite al organizador todos los detalles referentes a la metodología utilizada, de este modo podrá también obtenerse información sobre el método utilizado.

Dada la envergadura de los dos ejercicios interlaboratorio antes menciona-

debajo del límite de detección de la técnica.

En lo que se refiere al número materiales a determinar en cada ejercicio de intercomparación se recomienda que se utilicen cinco materiales distintos. También se recomienda que se utilicen como materiales varios replicados de una misma muestra sin que el laboratorio participante tenga conocimiento de ello, muestras ciegas, ó mejor que se utilicen muestras con dos edades muy parecidas. El uso de muestras con dos edades muy próximas permite conocer la capacidad de un laboratorio para distinguir entre dos muestras con edades muy parecidos y permite conocer la repetibilidad del método utilizado. El uso de duplicados permite evaluar la capacidad de un laboratorio para calificar o no como iguales dos muestras idénticas.

El ejercicio Cross Check tuvo un diseño jerárquico en tres etapas en la primera se comprobó el proceso de contaje y utilizó benceno y carbonato cálcico como materiales, en la segunda el proceso de tratamiento y contaje en ella se utilizaron celulosa, algas y ácidos húmicos y en la tercera etapa el proceso de pretratamiento, preparación de la muestra y contaje, las muestras datadas fueron madera, conchas y turba. El ejercicio organizado por la IAEA, dado que su objetivo era la valoración global, sólo se distribuyeron muestras reales para llevar a cabo las tres etapas del proceso de datación: pretratamiento, preparación de la muestra y contaje. Los materiales utilizados fueron carbonatos (mármol y travertino), celulosa, madera subfósil y sucrosa.

Además del material a utilizar, el diseño de un ejercicio de intercomparación requiere definir el número de laboratorios que deben participar en él. Se considera que el número de participantes debe ser suficiente para que se pueda aplicar un tratamiento estadístico a los resultados. De acuerdo con este criterio, el número mínimo de laboratorios que deben participar en un ejercicio de intercomparación es de ocho. En ambos ejercicios se superaron con creces el límite mínimo de participantes.

La preparación de un material para ser utilizado en un ejercicio de intercomparación se realiza en las etapas que se indican en el esquema que aparece en la figura 3 y que se describen a continuación:

1ª etapa. Se elige el material óptimo y se localiza la fuente que puede suministrar el material.

2ª etapa. En el caso de un material que no se prepare en el laboratorio, que es el caso más frecuente, una vez elegido el material óptimo se lleva a cabo la toma de la muestra total y se procede a su acondicionamiento que será muy variado en función del tipo de material de que se trate.

3ª etapa. Una vez seleccionada y procedido a la primera reducción de la gran muestra, ésta se traslada a un laboratorio especialmente equipado para tratar grandes volúmenes de muestra en condiciones que eviten su posible contaminación.

En el ejercicio CC las fechas obtenidas por los laboratorios que usan GPC parecen que forman un bloque más homogéneo. En general se confirma que los laboratorios presentan una elevada consistencia interna.

Representación de diferencias entre duplicados

Las diferencias entre duplicados también pueden ponerse de manifiesto mediante la representación en cada uno de los ejes de coordenadas de las diferencias encontradas entre dos muestras iguales. En la figura 5 se representa la diferencia de edades encontrada por los distintos laboratorios para dos pares de muestras, un par más joven y otro par más vieja. Si todos los laboratorios hubieran identificado la muestras como iguales todas la diferencias serían casi nulas por lo que todos los puntos se situarían en el primer círculo. La existencia de puntos situados lejos del origen de coordenadas indica una mala apreciación sobre la igualdad de las muestras por parte de los laboratorios. Si esta diferencia es mayor en un eje que el el otro, pone de manifiesto que la capacidad de identificación de muestras iguales no es la misma para las distintas edades determinadas.

En los estudios realizados con distintas técnicas, LS y GPC, los resultados obtenidos utilizando LS aparecen ligeramente más dispersos.

Representación de disparidades

La disparidad se define como la diferencia entre pares de duplicados, sin tener en cuenta el signo, dividido por por la raíz cuadrada de la suma de los errores. Si los valores de la disparidad son mayores que 2 indican que el laboratorio no es capaz de detectar la presencia de duplicados dentro de los límites de la precisión que dice tener.

En la figura 6 se representan valores obtenidos en la primera etapa del ejercicio CC en el que se observa que los laboratorios que utilizan LS tienen una mayor dispersión que los demás. El hecho que exista una buena correlación entre los valores medios de los duplicados pone de manifiesto la existencia de errores sistemáticos. En la segunda etapa de este mismo ejercicio también se observó una muy buena consistencia entre laboratorios y algún indicio de que los laboratorios que usan LS presentan mayor variabilidad.

Diagrama de distribución de frecuencias

La distribución de los resultados obtenidos por los distintos laboratorios

medio, ello indica la existencia de un error que debe ser buscado, encontrado y corregido. En algunos casos puede existir la duda por parte del laboratorio que da el valor discordante de que el fallo no se deba a un error propio sino a fallos de la organización responsable ya sea por defecto en la muestra suministrada o bien por haber realizado un tratamiento incorrecto de los resultados. El uso de la metodología de diseño, preparación de la muestra y tratamiento de los resultados expuesta en este capítulo y que corresponde a las normas recomendadas por la mayor parte de organismos internacionales que trabajan en el tema, da garantías suficientes sobre la bondad tanto de los materiales suministrados como del tratamiento al que se han sometido los resultados.

Algunas organizaciones tienen como norma el realizar una reunión final de todos los laboratorios que han participado en el ejercicio de intercomparación para discutir abiertamente los resultados obtenidos, sobre las posibles causas de los fallos detectados y para intercambiar experiencias sobre el trabajo en el laboratorio. Este tipo de reunión en la que se pierde el anonimato del laboratorio, lo cual es necesario para poder discutir sin reservas sobre el ejercicio, es a veces vista con recelo por parte de algunos laboratorios, especialmente aquellos que desconocen como ésta se desarrolla; sin embargo, los que han participado en alguna de ellas reconocen que en general constituyen un medio eficaz para avanzar más rápidamente en el proceso de mejora de la calidad del trabajo de los laboratorios participantes.

CONCLUSIONES

A partir de lo anteriormente expuesto puede llegarse a dos tipos de conclusiones: las que hacen referencia a los resultados obtenidos en los ejercicios de intercomparación organizados por Glasgow y la IAEA y las que hacen referencia a los propios ejercicios de intercomparación.

En lo que se refiere al primer tipo, el ejercicio organizado por Glasgow Cross Check, las conclusiones son las siguientes:

— En el ejercicio CC se aprecia que en general existe un gran número de laboratorios trabajando en cualquier de las tres técnicas que obtienen resultados fiables. Existe, sin embargo, un pequeño grupo que deben mejorar sus condiciones de trabajo para no producir una erosión en la confianza que deben tener los usuarios de los laboratorios de datación.

— Se demostró la necesidad de disponer de un programa de garantía de calidad y de participar en ejercicios de intercomparación.

— En un nivel de mayor concreción, se observó que los laboratorios participantes tienen consistencia interna, pero existe una importante variación entre

- KROMER, B. y VAN DER PLICHT, J. 1992: The IAEA ¹⁴C Intercomparison Exercise 1990: *Radiocarbon* 34(3), p. 506-519.
- TAYLOR, J. K. 1987: *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA.
- SCOTT, E. M.; AITCHISON, T. C.; HARKNESS, D. D.; COOK, G. T. y BAXTER, M. S. 1990: An Overview of All Three Stages of the International Radiocarbon Intercomparison: *Radiocarbon* 32(3), p. 309-319.
- SCOTT, E. M.; COOK, G. T.; HARKNESS, D. D.; MILLER, B. F. y BAXTER, M. S. 1990: Further Analysis of the International Intercomparison Study (ICS): *Radiocarbon* 34(3), p. 528-532.
- YOUTEN, W. J. y STEINER, E. H. 1987: *Statistical Manual of the AOAC*, 5ª Edición. AOAC Publishers, Arlington, USA.

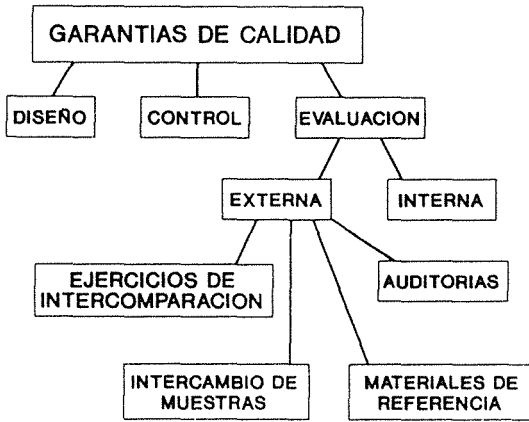


Fig. 1

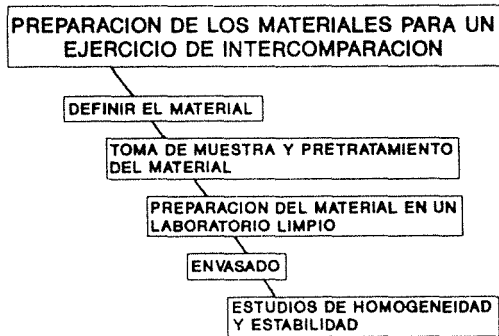


Fig. 2

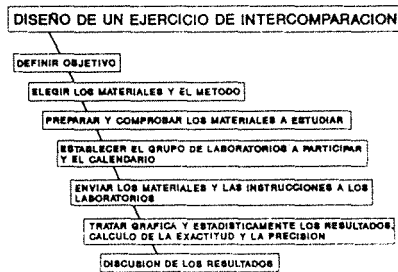


Fig. 3

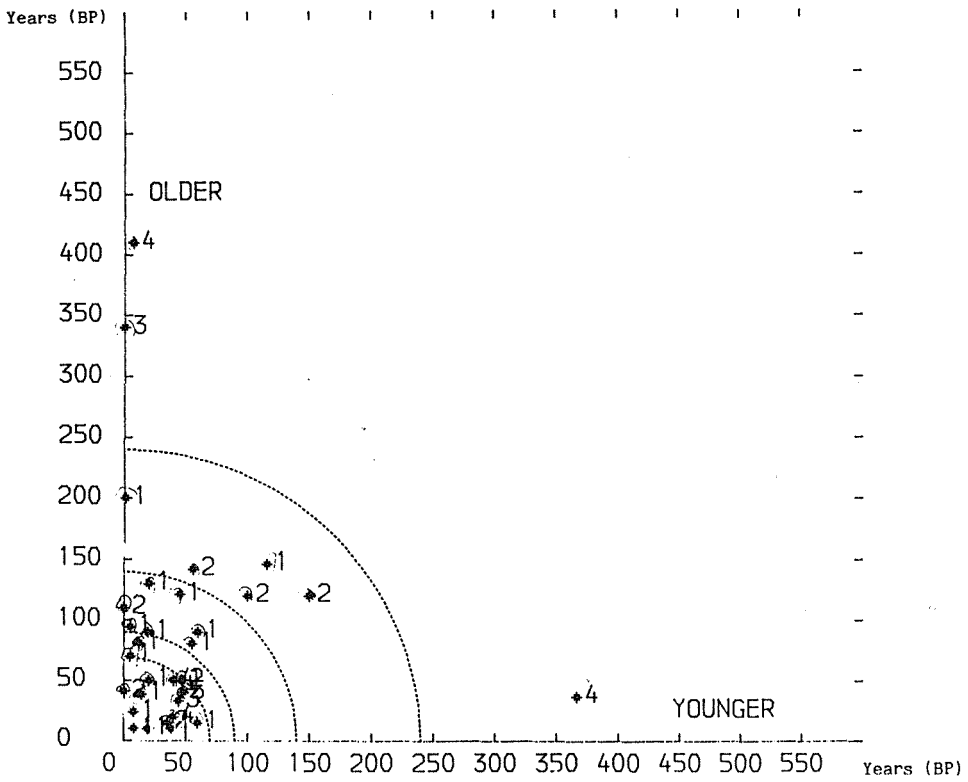


Fig. 5

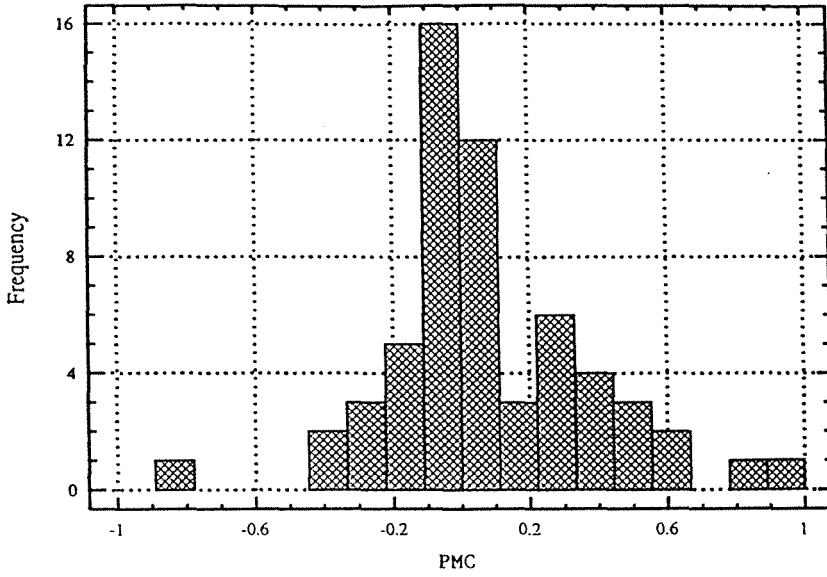


Fig. 7

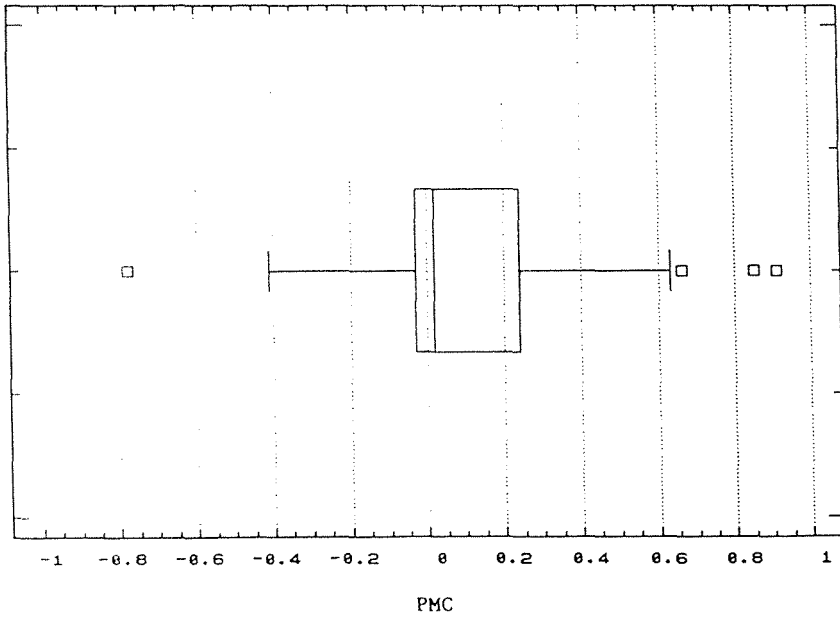


Fig. 8