



Cálculo de incertidumbres, límites de detección y cuantificación de los métodos de medidas cuantitativos para muestras mineralógicas mediante WDXRF

(MARZO 2022)



Como consecuencia de la implantación del sistema de calidad en CITIUS, y ante la petición por la mayoría de los usuarios del Laboratorio de Rayos X que solicitan análisis químico de muestras mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), se van a subir periódicamente a nuestra página web los límites de detección y de cuantificación, así como los errores para cada elemento medido mediante los distintos métodos cuantitativos que se ofertan.

En el Laboratorio de Rayos X es de vital importancia el mantenimiento regular de los equipos de medida, así como el correcto calibrado de los mismos. En el caso de espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca Panalytical modelo ZETIUM, estas calibraciones periódicas y la precisión de los resultados que se ofrecen, son testeadas mediante una intercomparación entre laboratorios geoquímicos de todo el mundo (GEOPT*) desde el año 2006. A partir de esta intercomparación se conocen que elementos son medidos con mayor precisión y cuales con menor, y en que rango de concentraciones. De esta forma y mediante la adquisición de nuevos estándares se mejoran las posibles deficiencias que se hayan detectado.

En los siguientes apartados de este texto se explica la metodología seguida en el Laboratorio de Rayos X para el cálculo del límite de detección, límite de cuantificación y el error cometido para cada uno de los elementos presentes en una muestra y analizados por un determinado método de medida mediante FRX.



^{*} GEOchemistry Proficiency Test organizado por International Association of Geoanalysts (IAG).



1. LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Se define el **límite de detección** como la magnitud mínima que puede detectarse en un ensayo pero no cuantificarse con un valor exacto. Por tanto se puede decir que el límite de detección, en nuestros análisis químicos por FRX, es aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal de una muestra en blanco (o señal de fondo).

De los distintos métodos para obtener el límite de detección se ha optado por calcular la cantidad promedio de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco (Y_n) más tres veces la desviación estándar del blanco (S_n) . Siendo n el numero de veces que se repite la medida.

$$L_{\rm D} = \overline{Y}_{10} + 3 \cdot S_{10}$$

Se define el **límite de cuantificación** como la magnitud mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud.

De los distintos métodos para obtener el límite de cuantificación se ha optado por calcular la cantidad promedio de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco (Y_n) más diez veces la desviación estándar del blanco (S_n) .

$$L_{D} = \overline{Y}_{10} + 10 \cdot S_{10}$$

Para cada método de medida ofertado por el Laboratorio de Rayos X se ha utilizado una muestra blanco distinta, en concordancia con las distintas formas de preparación de muestras. Así para el método de medida de *elementos mayoritarios* se ha utilizado una perla de borato de litio de 6,5 g de peso;para el método de medida de *elementos trazas* se ha utilizado una pastilla de 15 g de la cera que se utiliza como aglomerante en la preparación de las muestras que se van a medir por este método.

Para poder realizar los cálculos anteriores se han realizado diez medidas de la muestra blanco correspondiente a cada método de medida.



2. INCERTIDUMBRE DE LA MEDIDA

La **incertidumbre** se puede definir como un parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos a la propia medida. Por tanto la incertidumbre es un intervalo, dentro del cual se encuentra el valor verdadero de la magnitud a medir.

Para calcular la incertidumbre de la medida de forma global se deben sumar las incertidumbres, elevadas al cuadrado, debidas a la precisión del equipo, a la trazabilidad de las medidas de un estándar, al sesgo de la medida y a la resolución del equipo.

$$u^2 = u_{\text{precisión}}^2 + u_{\text{trazabilidad}}^2 + u_{\text{sesgo}}^2 + u_{\text{resolución}}^2$$

En la siguiente tabla se muestran las expresiones utilizadas para calcular los distintos términos de la ecuación anterior, así como el significado de cada una de las variables que aparecen en ellas y los valores utilizados por el Laboratorio de Rayos X para el cálculo de la incertidumbre.

u_i^2	ECUACIÓN PARA CALCULO u_{i}^{2}	DESCRIPCIÓN DE VARIABLES	VALOR DE VARIABLES
$\mathrm{u}^{2}_{ ext{precisión}}$	$\left(\frac{S}{\sqrt{p}}\right)^2$	S: desviación estándar de la medida de una muestra cualquiera.	S ₁₀
precision	(\sqrt{p})	p: número de veces que se mide una muestra para dar el resultado.	1
		S _{CRM} : desviación estándar de un patrón calculada a partir de una intercomparación.	S _{CRM}
$u_{ ext{trazabilidad}}^2$	$\left(\frac{S_{CRM}}{\sqrt{m}}\right)^2 + \left(\frac{S}{\sqrt{n}}\right)^2$	S: desviación estándar de la medida de un estándar.	S ₁₀
trazaouidad	$(\sqrt{m})/(\sqrt{n})$	m: número de laboratorios que han medido un estándar.	10*
		n: número de veces que se realiza la medida de un estándar.	10
$\mathrm{u}^{2}_{\scriptscriptstyle{\mathrm{ses}zo}}$	$\left(\frac{\mathbf{x}_{\text{CRM}} - \overline{\mathbf{x}}}{\sqrt{3}}\right)^2$	X _{CRM} : valor de la magnitud certificado.	X _{CRM}
sesgo	$\left(\begin{array}{c}\sqrt{3}\end{array}\right)$	$\overline{\mathbf{X}}$: valor medio de la medida de un patrón.	\overline{X}_{10}
112	$\left(\frac{R_E}{2\sqrt{2}}\right)^2$	$\mathbf{R}_{\mathbf{E}}$: valor más pequeño que se puede medir	0,01%(mayor.)
resolución	$\left(\overline{2\cdot\sqrt{3}}\right)$	con un determinado método.	1 ppm (trazas)

El número de laboratorios que han medido un determinado un estándar dependerá del estándar elegido. El Laboratorio de Rayos X posee estándares que han sido medidos por 10 laboratorios y otros estándares que han sido medidos por más de 100 laboratorios. Por lo que se ha tomado el caso más restrictivo que es suponer que todos los estándares han sido medidos por 10 laboratorio, lo cual sobreestima el término de la incertidumbre de la trazabilidad.



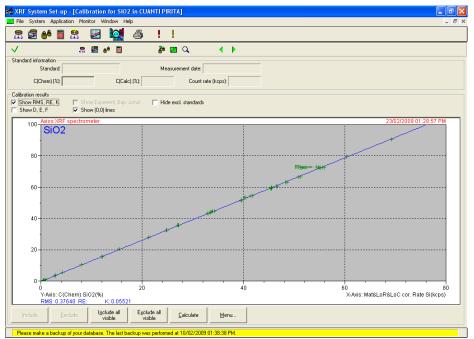


El Laboratorio de Rayos X ofrece a sus usuarios el valor de la incertidumbre expandida de la medida, que se calcula multiplicando la incertidumbre típica, calculada a partir de la ecuación anterior, multiplicada por un factor de cobertura **K**. Debido a la distribución estadística gausiana de las medidas se puede demostrar que tomando un valor de **K** de 2 se tiene el 95% de fiabilidad de encontrar el valor verdadero en ese intervalo.

En el caso concreto de medidas de concentraciones las incertidumbres expandidas calculadas dependerán del rango de concentración de cada elemento. Por esto se han calculado las incertidumbres típicas para un conjunto de entre 5 y 7 patrones certificados, dependiendo de la duración del método de medida, para poder obtener valores de incertidumbre correspondientes a distintas concentraciones de cada elemento. Para cada uno de los elementos se ha tomado el valor de incertidumbre más alto y se ha dividido por su concentración, obteniendose el error relativo cometido. Este error relativo, que corresponde a la incertidumbre típica más alta, se multiplica por el factor de cobertura **K** para obtener un valor del error relativo "expandido" para cada elemento y método.

Ejemplo: Cálculo del error cometido en la medida de Si (expresado en forma de SiO_2) en el método de médida de elementos mayoritarios.

Una vez medidos todos los estándares certificados con el método elegido se calcula la recta de mejor ajuste para cada uno de los elementos, tal y como se observa en la siguiente figura.





4 de 6



Una vez calibrado el método se procede a realizar las diez medidas de los estándares, seleccionados de manera que cubran el mayor rango de concentraciones posibles. Tal y como aparece en la siguiente tabla.

	DC71301	DC71304	DC73304	GYP-A	JCRM R303	GEOPT 20	GEOPT 23A
SiO ₂	%	%	%	%	%	%	%
REP 01	54,88	35,40	91,14	0,53	5,44	44,04	10,45
REP 02	54,92	35,54	91,11	0,50	5,51	43,96	10,42
REP 03	54,64	35,45	90,9	0,51	5,47	44,14	10,47
REP 04	54,78	35,44	90,97	0,51	5,46	43,93	10,45
REP 05	54,73	35,50	91,01	0,51	5,51	44,02	10,47
REP 06	54,95	35,39	91,09	0,51	5,44	44,07	10,51
REP 07	54,85	35,47	90,94	0,51	5,48	44,07	10,47
REP 08	54,86	35,41	91,13	0,52	5,49	44,14	10,44
REP 09	54,67	35,39	91,2	0,51	5,50	44,03	10,47
REP 10	54,82	35,56	90,94	0,52	5,47	44,12	10,44
Valor cert.	54,48	35,69	90,36	0,45	5,55	44,05	10,50
Error cert.	0,06	0,07	0,15	-	0,07	0,50	0,15
Desv. cert.	0,14	0,15	0,15	0,13	-	0,08	0,13

A partir de estos datos se calculan los distintos términos que son necesarios para la obtención del valor de incertidumbre típica. Los valores que se obtienen para los términos de incertidumbre debidos a la precisión del equipo, a la trazabilidad de las medidas del estándar, al sesgo de la medida y a la resolución del equipo, así como de la incertidumbre típica calculada a partir de estos términos se muestran en la siguiente tabla.

	DC71301	DC71304	DC73304	GYP-A	JCRM R303	GEOPT 20	GEOPT 23A
u 2 precisión	0,01073	0,00381	0,01071	0,00007	0,00067	0,00508	0,00061
u _{trazabilidad} ²	0,00303	0,00263	0,00670	0,00170	0,00129	0,00116	0,00174
u_{sesgo}^2	0,03630	0,01841	0,15550	0,00132	0,00178	0,00000	0,00056
u _{resolución} ²	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
u_{tipica}	0,45	0,32	0,83	0,11	0,12	0,16	0,11

Se ordena las incertidumbres típicas obtenidas para un elemento con respecto a la concentración de dicho elemento, y se calcula el error relativo que corresponde la incertidumbre típica mayor. En este ejemplo estos valores se corresponden con la medida del estándar DC73304.

$$\varepsilon_{DC73304} = \frac{u_{DC73304}}{\overline{X}_{DC73304}} = \frac{0.83}{91.04} \approx 0.009$$



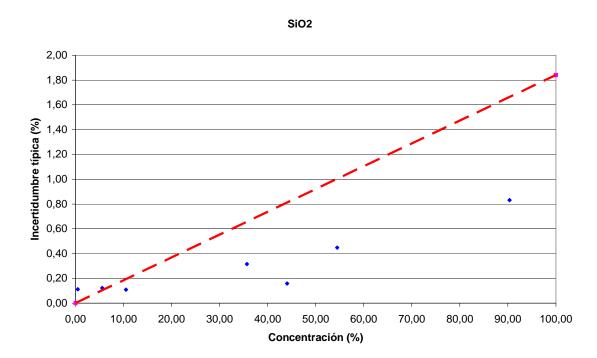




Este error relativo multiplicado por el factor de cobertura K=2 es el error relativo "expandido" para el elemento Si (expresado en forma de SiO_2) para el método de análisis de elementos mayoritarios.

$$\varepsilon_{\rm exp}({\rm Si}) = 2 \cdot 0.009 = 0.018$$

Si se representa la incertidumbre típica calculada para el SiO_2 , frente a la concentración del elemento en los distintos estándares medidos, y se traza la recta con pendiente igual al error relativo "expandido" calculado se observa como la mayoría de los puntos están por debajo de dicha recta. Esto indica que la utilización del factor de cobertura K=2 sobreestima el valor del error que se proporciona al usuario.





ANEXO I: LÍMITE DE DETECCIÓN, LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y ERROR RELATIVO CALCULADOS PARA EL MÉTODO DE MEDIDA DE ELEMENTOS MAYORITARIOS WROXI PRO (MARZO 2022)

A continuación se presentan los valores calculados para los límites de detección, de cuantificación y error relativo de los distintos elementos para el método de medida de elementos mayoritarios, así como una comparativa de las medidas obtenidas (casillas blancas) con respecto a los valores certificados (casillas grises) de distintos estándares (las muestras en rojo sin ser certificadas han sido medidas con otro método y en otro equipo).

	SiO2	TiO2	Al203	Fe2O3	Mn3O4	MgO	CaO	Na2O	K20	P2O5	SO3
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
L.D.	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
L.C.	0,03	0,02	0,02	0,06	0,04	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02
E, RELATIVO	0,019	0,106	0,011	0,023	0,050	0,029	0,100	0,073	0,038	0,026	0,137

	V2O5 %	Cr2O3 %	SrO %	ZrO2 %	BaO %	NiO %	CuO %	ZnO %	PbO %	HfO2 %
L.D.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,05	0,06
L.C.	0,02	0,04	0,02	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,06	0,08
E, RELATIVO	0,025	0,025	0,030	0,037	0,028	0,032	0,033	0,024	0,019	0,008





	SiO2	Al2O3	Fe2O3	Mn304	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	SO3
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MBL-1	51,60 ± 0,98	14,71 ± 0,16	9,68 ± 0,22	0,14 ± 0,01	6,14 ± 0,18	5,40 ± 0,54	4,58 ± 0,33	3,96 ± 0,15	2,13 ± 0,22	0,85 ± 0,02	<l.c.< th=""></l.c.<>
(GEOPT 22)	51,76 ± 0,57	14,46 ± 0,19	9,78 ± 0,14	0,13 ± 0,00	6,30 ± 0,09	5,43 ± 0,08	4,38 ± 0,07	4,02 ± 0,07	2,11 ± 0,04	0,85 ± 0,02	
VR-4	14,44 ± 0,27	1,75 ± 0,02	2,05 ± 0,02	<l.c.< th=""><th>0,37 ± 0,01</th><th>6,73 ± 0,68</th><th>0,29 ± 0,02</th><th>0,31 ± 0,01</th><th>0,16 ± 0,02</th><th><l.c.< th=""><th>23,34 ± 3,21</th></l.c.<></th></l.c.<>	0,37 ± 0,01	6,73 ± 0,68	0,29 ± 0,02	0,31 ± 0,01	0,16 ± 0,02	<l.c.< th=""><th>23,34 ± 3,21</th></l.c.<>	23,34 ± 3,21
VN-4	15,40 ± 0,82	1,79 ± 0,09	1,93 ± 0,10	0,05 ± 0,01	0,39 ± 0,02	7,86 ± 0,55		0,35 ± 0,03	0,09 ± 0,01		28.60 ± 2,48
GYP-B	1,17 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,12 ± 0,01	N.D.	1,73 ± 0,05	32,86 ± 2,30	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,01	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>37,18 ± 5,11</th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th>37,18 ± 5,11</th></l.c.<>	37,18 ± 5,11
GТР-Б	1,05 ± 0,12	0,17 ± 0,05	0,07 ± 0,01		1,80 ± 0,10	32,80 ± 0,40	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01		0,01 ± 0,00	41,00 ± 0,60
JCRM R041	27,93 ± 0,53	71,04 ± 0,79	0,56 ± 0,01	N.D.	0,20 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,30 ± 0,03	0,13 ± 0,01	N.D.
JCKIVI KU41	28,11 ± 0,07	70,18 ± 0,18	0,60 ± 0,03		0,19 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,20 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,14 ± 0,01	
07.8	77,72 ± 1,47	0,88 ± 0,01	<l.c.< th=""><th>N.D.</th><th>N.D.</th><th><l.c.< th=""><th>0,70 ± 0,05</th><th>0,29 ± 0,01</th><th>N.D.</th><th>N.D.</th><th>N.D.</th></l.c.<></th></l.c.<>	N.D.	N.D.	<l.c.< th=""><th>0,70 ± 0,05</th><th>0,29 ± 0,01</th><th>N.D.</th><th>N.D.</th><th>N.D.</th></l.c.<>	0,70 ± 0,05	0,29 ± 0,01	N.D.	N.D.	N.D.
QZ-8	78,13 ± 3,28	0,89 ± 0,02	0,02 ± 0,01			0,05 ± 0,01	0,60 ± 0,05	0,29 ± 0,01		0,05 ± 0,00	

	V2O5	Cr2O3	SrO	ZrO2	BaO	NiO	CuO	ZnO	PbO	HfO2
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MBL-1	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,11 ± 0,01</th><th>0,04 ± 0,01</th><th>0,10 ± 0,09</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th>0,11 ± 0,01</th><th>0,04 ± 0,01</th><th>0,10 ± 0,09</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	0,11 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,09	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""></l.c.<>
(GEOPT 22)										
VR-4	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,76 ± 0,02</th><th><l.c.< th=""><th>43,57 ± 1,23</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,05 ± 0,01</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th>0,76 ± 0,02</th><th><l.c.< th=""><th>43,57 ± 1,23</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,05 ± 0,01</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	0,76 ± 0,02	<l.c.< th=""><th>43,57 ± 1,23</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,05 ± 0,01</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	43,57 ± 1,23	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,05 ± 0,01</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th>0,05 ± 0,01</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	0,05 ± 0,01	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""></l.c.<>
VK-4			0,75 ± 0,02		39,08 ± 3,21			0,04 ± 0,01		
GYP-B	<l.c.< th=""><th>N.D.</th><th>0,15 ± 0,01</th><th>N.D.</th><th>N.D.</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,07 ± 0,01</th><th>N.D.</th><th><l.d.< th=""></l.d.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	N.D.	0,15 ± 0,01	N.D.	N.D.	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,07 ± 0,01</th><th>N.D.</th><th><l.d.< th=""></l.d.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th>0,07 ± 0,01</th><th>N.D.</th><th><l.d.< th=""></l.d.<></th></l.c.<>	0,07 ± 0,01	N.D.	<l.d.< th=""></l.d.<>
GIF-B			0,14 ± 0,02							
JCRM R041	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,17 ± 0,00</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>N.D.</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>0,17 ± 0,00</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>N.D.</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th>0,17 ± 0,00</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>N.D.</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	0,17 ± 0,00	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th>N.D.</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th>N.D.</th><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	N.D.	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""><th><l.c.< th=""></l.c.<></th></l.c.<>	<l.c.< th=""></l.c.<>
JCKIVI KO41				0,06 ± 0,01						
QZ-8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19,09 ± 0,45	N.D.	N.D.
Q2-8								19,86 ± 0,67		





ANEXO II: LÍMITE DE DETECCIÓN, LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y ERROR RELATIVO CALCULADOS PARA EL MÉTODO DE MEDIDA DE ELEMENTOS TRAZA PROTRACE (MARZO 2022)

A continuación se presentan los valores calculados para los límites de detección, de cuantificación y error relativo de los distintos elementos para el método de medida de elementos traza. También se incluye una comparativa de las medidas obtenidas (casillas blancas) con respecto a los valores certificados (casillas grises) de distintos estándares.

	As	Ag	Ва	Bi	Br	Cd	Се	Со	Cr	Cs	Cu
	(ppm)										
L.D.	3,1	0,2	0,8	0,2	0,4	0,4	4,6	0,7	0,6	1,4	0,1
L.C.	4,2	0,7	2,7	0,7	0,8	1,0	6,9	1,5	2,0	3,0	0,4
E, RELATIVO	0,237	0,316	0,122	0,200	0,200	0,359	0,117	0,356	0,299	0,117	0,153
	Ga	Ge	Hf	I	La	Mn	Мо	Nb	Nd	Ni	Pb
	(ppm)										
L.D.	0,3	1,1	0,5	1,6	4,0	0,4	0,1	0,1	1,4	0,1	0,7
L.C.	0,6	2,2	1,8	2,8	8,2	1,3	0,3	0,4	4,8	0,2	0,9
				•					•		
E, RELATIVO	0,071	0,200	0,219	0,200	0,099	0,096	0,090	0,063	0,095	0,125	0,051
	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Te	Th	TI
	(ppm)										
L.D.	0,4	1,6	1,1	0,7	1,1	1,6	1,4	0,3	0,5	1,7	0,3
L.C.	0,6	1,9	3,1	1,0	3,2	5,2	1,7	0,6	1,4	2,6	1,0
E. RELATIVO	0,048	0,221	0,201	0,200	0,200	0,248	0,053	0,375	0,200	0,094	0,200





Yb U W ٧ Υ Zn Zr (ppm) (ppm) (ppm) (ppm) (ppm) (ppm) (ppm) L.D. 1,4 0,2 0,6 0,3 0,2 0,4 0,1 L.C. 2,3 0,5 1,6 0,9 0,5 1,2 0,4 E. RELATIVO 0,175 0,232 0,244 0,039 0,061 0,200 0,053





	Ag	As	Ba	Bi	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
MBL-1	<l.d.< td=""><td>$11,3 \pm 2,7$</td><td>791.2 ± 96.6</td><td>4.7 ± 0.9</td><td>3.2 ± 0.6</td><td>$2,4 \pm 0,9$</td><td>120.7 ± 14.2</td><td>34.3 ± 12.2</td><td>227.5 ± 68.1</td><td>N.D.</td><td>34.8 ± 5.3</td></l.d.<>	$11,3 \pm 2,7$	791.2 ± 96.6	4.7 ± 0.9	3.2 ± 0.6	$2,4 \pm 0,9$	120.7 ± 14.2	34.3 ± 12.2	227.5 ± 68.1	N.D.	34.8 ± 5.3
(GEOPT 22)			$755,0 \pm 41,4$				103.8 ± 6.0	$35,7 \pm 3,8$	214,8 ± 21,7	$1,2 \pm 0,1$	$32,2 \pm 3,7$
OU-10	N.D.	$6,9 \pm 1,6$	$330,8 \pm 40,4$	$2,6 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,3$	4,4 ± 1,6	$36,7 \pm 4,3$	$11,0 \pm 3,9$	$32,8 \pm 9,8$	<l.d.< td=""><td>$20,6 \pm 3,1$</td></l.d.<>	$20,6 \pm 3,1$
(GEOPT 24)			$311,0 \pm 3,1$			$2,8 \pm 0,2$	$38,0 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,2$	$34,0 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,0$	$22,3 \pm 0,4$
OPC-1	$2,0 \pm 0,6$	$15,3 \pm 3,6$	$590,2 \pm 72,1$	$9,4 \pm 1,9$	$2,2 \pm 0,4$	$3,7 \pm 1,3$	$67,1 \pm 7,9$	$22,4 \pm 8,0$	219,6± 65,7	N.D.	$27,4\pm 5,7$
(GEOPT 26)		$4,6 \pm 0,2$	$512,0 \pm 6,0$				$48,9 \pm 0,6$	$21,4 \pm 0,3$		$1,0 \pm 0,0$	$23,7 \pm 0,6$
SBC-1	<l.c.< td=""><td>$30,8 \pm 7,3$</td><td>$722,7 \pm 88,3$</td><td>$4,2 \pm 0,8$</td><td>$1,3 \pm 0,3$</td><td>$1,3 \pm 0,5$</td><td>117,8 ± 13,8</td><td>$20,6 \pm 7,3$</td><td>$108,2 \pm 32,4$</td><td>6,2± 0,7</td><td>$26,6 \pm 4,1$</td></l.c.<>	$30,8 \pm 7,3$	$722,7 \pm 88,3$	$4,2 \pm 0,8$	$1,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,5$	117,8 ± 13,8	$20,6 \pm 7,3$	$108,2 \pm 32,4$	6,2± 0,7	$26,6 \pm 4,1$
(GEOPT 28)		$25,7 \pm 0,7$	$788,0 \pm 7,7$	$0,7\pm0,1$		$0,4 \pm 0,1$	$108,2 \pm 0,9$	$22,7 \pm 0,3$	$109,0 \pm 1,3$	$8,2 \pm 0,1$	$31,2 \pm 0,6$
	Ga	Ge	Hf	I	La	Mn	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
MBL-1	21,8 ± 1,6	<l.d.< td=""><td>$4,2 \pm 0,9$</td><td>N.D.</td><td>$54,6 \pm 5,4$</td><td>1088 ± 104,5</td><td>$5,7 \pm 0,5$</td><td>$48,4 \pm 3,0$</td><td>44,6 ± 4,2</td><td>$158,5 \pm 19,8$</td><td>$7,3 \pm 1,8$</td></l.d.<>	$4,2 \pm 0,9$	N.D.	$54,6 \pm 5,4$	1088 ± 104,5	$5,7 \pm 0,5$	$48,4 \pm 3,0$	44,6 ± 4,2	$158,5 \pm 19,8$	$7,3 \pm 1,8$
(GEOPT 22)	$22,7 \pm 1,8$	$1,3 \pm 0,3$			$55,9 \pm 3,4$	$1007 \pm 38,7$	$5,1 \pm 0,7$	$51,3 \pm 4,7$	$46,6 \pm 3,1$	$159,3 \pm 12,5$	$8,6 \pm 1,9$
OU-10	$11,3 \pm 0,8$	<l.d.< td=""><td>$1,9 \pm 0,4$</td><td>N.D.</td><td>$17,2 \pm 1,7$</td><td>$973,5 \pm 93,5$</td><td>$1,1 \pm 0,1$</td><td>$6,5 \pm 0,4$</td><td>$14,9 \pm 1,4$</td><td>$16,9 \pm 2,1$</td><td>$23,7 \pm 1,2$</td></l.d.<>	$1,9 \pm 0,4$	N.D.	$17,2 \pm 1,7$	$973,5 \pm 93,5$	$1,1 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,4$	$14,9 \pm 1,4$	$16,9 \pm 2,1$	$23,7 \pm 1,2$
(GEOPT 24)	$12,0 \pm 0,6$		$3,3 \pm 0,1$		$18,8 \pm 0,2$	$929,4 \pm 23,2$	$1,0 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,2$	$18,7 \pm 0,2$	$17,7 \pm 0,3$	$26,9 \pm 0,4$
OPC-1	$5,8 \pm 0,4$	<l.d.< td=""><td>N.D.</td><td>N.D.</td><td>$40,9 \pm 4,1$</td><td>$3969 \pm 381,3$</td><td>$2,1 \pm 0,2$</td><td>$4,3 \pm 0,3$</td><td>$28,0 \pm 2,7$</td><td>94,5 ± 11,8</td><td>$8,7 \pm 0,4$</td></l.d.<>	N.D.	N.D.	$40,9 \pm 4,1$	$3969 \pm 381,3$	$2,1 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,3$	$28,0 \pm 2,7$	94,5 ± 11,8	$8,7 \pm 0,4$
(GEOPT 26)	$7,0 \pm 0,1$		$2,1 \pm 0,0$		$25,9 \pm 0,4$	$3130 \pm 23,3$		$4,9 \pm 0,3$	$24,7 \pm 0,3$	$87,0 \pm 1,9$	$7,2 \pm 0,3$
SBC-1	$26,9 \pm 1,9$	<l.d.< td=""><td>$2,9 \pm 0,7$</td><td>N.D.</td><td>$55,2 \pm 5,5$</td><td>1205± 115,7</td><td>$2,8 \pm 0,3$</td><td>14,8 ± 0,9</td><td>49,5 ± 4,7</td><td>$85,7 \pm 10,7$</td><td>$35,8 \pm 1,8$</td></l.d.<>	$2,9 \pm 0,7$	N.D.	$55,2 \pm 5,5$	1205± 115,7	$2,8 \pm 0,3$	14,8 ± 0,9	49,5 ± 4,7	$85,7 \pm 10,7$	$35,8 \pm 1,8$
(GEOPT 28)	$27,0 \pm 0,3$		$3,7 \pm 0,1$		$52,5 \pm 0,6$	$1162 \pm 7,8$	$2,3 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,2$	$49,2 \pm 0,5$	$82,8 \pm 0,8$	$35,0 \pm 0,3$
	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
MBL-1	$62,6 \pm 3,0$	N.D.	$8,0 \pm 1,6$	$1,7 \pm 0,3$	9,7 ± 1,9	$3,3 \pm 0,8$	$917,0 \pm 48,9$	$3,9 \pm 1,5$	N.D.	$7,9 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,7$
(GEOPT 22)	$62,9 \pm 3,0$	0.3 ± 0.1	$10,1 \pm 1,3$		$8,7 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,6$	$920,5 \pm 39,9$	$3,1 \pm 0,3$		$6,8 \pm 1,3$	$0,1 \pm 0,0$
OU-10	$33,5 \pm 1,6$	<l.d.< td=""><td>9,5 ± 1,9</td><td>$1,2 \pm 0,2$</td><td>6.8 ± 1.4</td><td>$2,5 \pm 0,6$</td><td>$164,1 \pm 8,7$</td><td><l.c.< td=""><td>N.D.</td><td>$5,3 \pm 0,5$</td><td>$2,1 \pm 0,4$</td></l.c.<></td></l.d.<>	9,5 ± 1,9	$1,2 \pm 0,2$	6.8 ± 1.4	$2,5 \pm 0,6$	$164,1 \pm 8,7$	<l.c.< td=""><td>N.D.</td><td>$5,3 \pm 0,5$</td><td>$2,1 \pm 0,4$</td></l.c.<>	N.D.	$5,3 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,4$
(GEOPT 24)	$35,9 \pm 0,3$		$11,3 \pm 0,2$		$3,9 \pm 0,0$		$174,0 \pm 1,2$	0.6 ± 0.1		$5,0 \pm 0,1$	0.2 ± 0.0
OPC-1	$15,3 \pm 0,7$	N.C.	N.D.	$2,3 \pm 0,5$	5,5 ± 1,1	N.D.	$122,9 \pm 8,7$	$2,6 \pm 1,0.$	N.D.	$4,4 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,8$
(GEOPT 26)	$14,7 \pm 0,3$	0.3 ± 0.0			$4,5 \pm 0,1$		$118,2 \pm 1,1$	$0,4 \pm 0,1$		$3,9 \pm 0,1$	
SBC-1	$143,9 \pm 6,9$	<l.d.< td=""><td>$17,5 \pm 3,5$</td><td>2,2±0,4</td><td>9,1 ± 1,8</td><td>$3,1 \pm 0,8$</td><td>$179,3 \pm 9,3$</td><td>$2,2 \pm 0,8$</td><td>N.D.</td><td>$15,6 \pm 1,5$</td><td>$2,5 \pm 0,5$</td></l.d.<>	$17,5 \pm 3,5$	2,2±0,4	9,1 ± 1,8	$3,1 \pm 0,8$	$179,3 \pm 9,3$	$2,2 \pm 0,8$	N.D.	$15,6 \pm 1,5$	$2,5 \pm 0,5$
(GEOPT 28)	$147,0 \pm 1,1$	$1,0 \pm 0,0$	$20,0 \pm 0,2$		$9,6 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$178,0 \pm 1,4$	$1,1 \pm 0,1$		$15,8 \pm 0,2$	0.9 ± 0.0





	U	W	V	Y	Yb	Zn	Zr	TIPO DE
_	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	ESTÁNDAR
MBL-1	$4,4 \pm 0,8$	$3,4 \pm 0.8$	$117,4 \pm 28,6$	$21,7 \pm 1,3$	N.D.	$116,7 \pm 4,5$	$301,1 \pm 16,0$	BASALTO
(GEOPT 22)	$1,7 \pm 0,4$		$105,0 \pm 7,6$	$20,4 \pm 1,9$	$1,4 \pm 0,1$	$115,5 \pm 9,0$	$288,0 \pm 17,4$	BASALTO
OU-10	<l.d.< th=""><th>N.D.</th><th>$74,9 \pm 18,2$</th><th>$20,4 \pm 1,2$</th><th><l.d.< th=""><th>53,6 ± 2,1</th><th>$119,3 \pm 6,3$</th><th>GRAUVACA</th></l.d.<></th></l.d.<>	N.D.	$74,9 \pm 18,2$	$20,4 \pm 1,2$	<l.d.< th=""><th>53,6 ± 2,1</th><th>$119,3 \pm 6,3$</th><th>GRAUVACA</th></l.d.<>	53,6 ± 2,1	$119,3 \pm 6,3$	GRAUVACA
(GEOPT 24)	$1,1 \pm 0,1$		$77,0 \pm 0,7$	$20,5 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,0$	$54,0 \pm 0,6$	$123,0 \pm 1,3$	GRAUVACA
OPC-1	<l.d.< th=""><th>$1,8 \pm 0,4$</th><th>64,4 ± 15,7</th><th>$17,4 \pm 1,1$</th><th>$2,4 \pm 0,5$</th><th>$29,0 \pm 1,9$</th><th>$87,7 \pm 6,3$</th><th>CEMENTO</th></l.d.<>	$1,8 \pm 0,4$	64,4 ± 15,7	$17,4 \pm 1,1$	$2,4 \pm 0,5$	$29,0 \pm 1,9$	$87,7 \pm 6,3$	CEMENTO
(GEOPT 26)	$1,8 \pm 0,1$	0.7 ± 0.1	$64,0 \pm 1,1$	$15,5 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$27,8 \pm 0,6$	$81,2 \pm 0,6$	PORTLAND
SBC-1	5,2± 0,9	$3,4 \pm 0,8$	$230,0 \pm 56,0$	$37,5 \pm 2,3$	N.D.	204,4 ± 7,9	$139,6 \pm 7,4$	PIZARRA
(GEOPT 28)	$5,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$220,0 \pm 1,5$	$36,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,0$	$186,8 \pm 1,7$	$134,3 \pm 1,6$	TIZARRA