



ZECUAR-1 y ZECUAR-2: MATERIALES DE REFERENCIA DE ZEOLITA NÚMEROS CUARTO Y QUINTO A NIVEL MUNDIAL

Guillermo Cilano Campos⁽¹⁾, **Carlos E. González**⁽²⁾, **Ricardo Crubellati**⁽²⁾, **Antonio Águila Terry**⁽¹⁾, **Abdel Casanova Gómez**⁽¹⁾, **Obdulia Rodríguez**⁽³⁾

1. Centro Investigaciones Industria Minero Metalúrgica, CP 10300, Cuba, cilano@cipimm.mibas.cu; 2. Instituto de Tecnología Minera - Servicio Geológico Minero, Buenos Aires, Argentina, CP1650; 3. Grupo Empresarial Geominsal, Cuba, CP 11100

RESUMEN

Se plantean los resultados obtenidos durante la producción de dos Materiales de Referencia de zeolita, ZECUAR-1 y ZECUAR-2, durante un convenio de colaboración entre el Centro de Investigaciones de la Industria Metalúrgica de Cuba y el Instituto de Tecnología Minera-Servicio Geológico Minero de Argentina.

Los dos Materiales de Referencia se elaboraron a partir de una muestra representativa de 40 Kg del producto final ZOAD de la planta de producción de zeolita de la empresa Geominera Centro de Cuba, teniendo en cuenta las principales normativas internacionales y nacionales vigentes.

Luego de un proceso inicial de secado y homogeneización de la muestra representativa de 40Kg, se procedió a su separación y trituración de manera adecuada, la cual que dio lugar a 24 Kg del Material de Referencia MR ZECUAR-1, (en el que se certificó la Capacidad de Intercambio Catiónico Total), y 10 Kg del Material de Referencia MR ZECUAR- 2, (en el que se reportaron los valores informativos de los elementos nocivos, Cd, Pb, As y Hg).

Para ello, los resultados de más de 15 laboratorios de los países Cuba, Argentina, Brasil y Canadá, fueron evaluados estadísticamente mediante Análisis de Varianza y la aplicación por primera vez en el sector minero de Cuba, del software RobStat que tiene en cuenta los valores atípicos de una distribución.

Finalmente, se reportó el valor certificado de $(128,7 \pm 5,7)$ meq/100g para la Capacidad de Intercambio Catiónico Total en ZECUAR-1, y los valores informativos de Cd=0,3g/t, Pb=6,8g/t, As=2,5g/t y Hg=0,03g/t en ZECUAR-2.

Del estudio bibliográfico efectuado, resultó que ZECUAR-1 y ZECUAR-2, constituyen los Materiales de Referencia cuarto y quinto que aparecen reportados a nivel mundial, y ZECUAR-1, el primero del mundo en el que se certifica la Capacidad de Intercambio Catiónico Total.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se necesitan laboratorios de ensayo que posean un sistema de gestión de la calidad eficaz y eficiente, dentro del cual la exactitud y precisión de los resultados analíticos sea un requisito fundamental. El uso de Materiales de Referencia que permitan cumplimentar este objetivo es imprescindible. Un Material de Referencia (MR), es un material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico, o asignar valores a un material o sistema⁽¹⁾. Un Material de Referencia Certificado (MRC), es un material de referencia, acompañado de un certificado, del cual uno o más valores de la propiedad son certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad para una realización exacta de la unidad en que están expresados los valores de la propiedad y para los cuales cada valor certificado está acompañado por una incertidumbre para un nivel de confianza establecido⁽¹⁾.

Generalmente la demanda para los MR excede la existencia real de ellos en términos del tipo de material, disponibilidad y costo. El usuario deber escoger el material disponible más apropiado que no siempre se ajusta a sus necesidades; se calcula que sólo hay disponibles entre un 5 y un 10% de MRC para los análisis actuales que se realizan en todo el mundo. El precio de dichos materiales es bastante elevado, por ejemplo, un frasco de 200 g de un MRC de un mineral de oro de una firma reconocida⁽²⁾, cuesta cerca de 300 – 500 dólares. Esto justifica la elaboración de MR de uso interno por aquellas entidades que lo necesiten para controlar la calidad de sus principales renglones



exportables. La Dirección de Caracterización de Materiales (DCM) del Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), es una de ellas, que tiene una experiencia de más de cuarenta años en el campo de la química analítica y dispone de la literatura especializada en este sentido ⁽³⁻⁹⁾.

La DCM se encuentra en la actualidad, en proceso de re-acreditación según la norma NC- ISO 17025 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración", para algunos ensayos de aguas y minerales de oro, plata y zeolitas. Uno de los requisitos técnicos de la norma es que se disponga de MRC para la calibración de equipos, el control de la calidad y la validación de los métodos analíticos. A su vez, la acreditación de los laboratorios resulta otro requisito indispensable para llevar a cabo la certificación de los productos finales de la industria minera, lo cual es de suma importancia actual para la exportación de los mismos. Una de nuestras empresas mineras se encuentra precisamente en esta etapa de certificación del producto Zeolita. Además, existe un proyecto de colaboración con Argentina, mediante el cual es posible utilizar laboratorios participantes de ese país que también necesitan de estos MRC.

Resulta imprescindible certificar los principales requisitos que aparecen definidos en la Norma Cubana NC 645:2008 ⁽⁴⁾, tales como, la Capacidad de Intercambio catiónico Total (CICT) y los contenidos de las fases clinoptilolita – heulandita y mordenita y de los elementos nocivos, Cd, Pb, As y Hg. Los usos fundamentales de las zeolitas por los cuales se comercializan, están por supuesto en función de estos valores, por lo que se debe disponer de materiales de referencia en los que aparezcan certificados los valores de estos requisitos.

La literatura especializada en esta temática reporta que existen en el mundo solamente tres MRC de zeolitas. En uno de ellos de origen eslovaco, ⁽¹⁰⁾ se certifican los componentes mayoritarios y algunos minoritarios entre los que no se encuentran los cuatro de interés en este proyecto. Los otros dos aunque fueron producidos por una firma reconocida internacionalmente ⁽¹¹⁾ y poseen un alto valor científico al certificar algunos requisitos físicos y la composición exacta del tipo de aluminosilicato, no se certifican la CICT, los contenidos de las fases y de algunos de los nocivos que se estudiarán en este trabajo. Todo esto, sumado al hecho del alto precio de los mismos, implica en primera instancia, que su producción por nuestros medios, constituya la única vía factible. Es por esto que el CIPIMM y el Instituto de Tecnología Minera-Servicio Geológico Minero (INTEMIN-SEGEMAR) de Argentina decidieron producir tales MR en un contrato de colaboración.

Según la Norma Cubana para la determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico Total ⁽¹²⁾, la granulometría de las porciones de ensayo debe ser > 95% entre (+0.1mm-1,0 mm), mientras que las otras normas cubanas para las determinaciones de los contenidos de las fases de zeolita ⁽¹³⁻¹⁴⁾ y de los elementos nocivos ⁽¹⁵⁻¹⁶⁾ exigen que la granulometría sea de >95% (- 0,074mm). Esta diferencia granulométrica determina la necesidad de producir dos MR y que se tenga en cuenta la misma para seleccionar un esquema adecuado de preparación de la muestra de partida.

Es por ello que se plantea en este trabajo como objetivo específico, el desarrollo de una metodología específica para la producción de cantidades adecuadas de dos MRC de zeolita a partir de un producto final típico de la industria minera cubana, que permita en un futuro utilizarlo para:

- a) La calibración de equipos de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) y de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado (EEA/ICP).
- b) El control de calidad metrológica de los laboratorios.
- c) La validación de los métodos analíticos necesarios para la caracterización de este producto exportable.

Para el logro de este objetivo, el material de partida debía ser extraído de una de las plantas productoras y trasladado al laboratorio de la DCM donde se llevarían a cabo las siguientes etapas: trituración, molienda, homogeneización, confección del diseño del proyecto de certificación, organización para el traslado de los materiales de referencia elaborados a los laboratorios



participantes, análisis químico, tratamiento estadístico de los datos y la certificación final de los componentes.

Estrategia y metodología

El trabajo experimental para la elaboración de los MR se realizó mediante una guía estandarizada internacionalmente⁽⁴⁾.

Sin tener en cuenta el diagrama de control analítico establecido en la planta industrial y bajo condiciones estables de la producción, se extrajo de una vez de la banda trasmisora, 40 Kg de producto final ZOAD que posee normalmente una granulometría de 100% <1,0mm, el cual se envasó en uno de los sacos destinados para la exportación. Este constituyó el mineral de partida para la producción posterior de ambos MR, los cuales se identificaron como ZECUAR-1 (para CICT) y ZECUAR-2 (para las fases y los nocivos). Esta muestra tiene normalmente una humedad menor de 8 %, por lo que no fue necesario secarla previamente antes de homogeneizar.

Procedimiento de preparación de la muestra

La muestra seca obtenida en el acápite 2.0, se homogeneizó por medio de la repetición por cinco veces de un esquema de formación de conos y anillos sobre una plancha de plástico PVC (previamente limpiada con agua, detergente y finalmente con agua de laboratorio clase 2). Posteriormente se homogeneizó nuevamente con un homogeneizador en V durante dos horas, y se dividió después en dos partes mediante la descarga normal.

Tradicionalmente este producto final de la planta contiene un 80% de la fracción (+0.1mm-1,0 mm) necesaria para la estimación de la CICT, por lo que la muestra de aproximadamente 20 Kg separada por el homogeneizador en V, se convertiría finalmente en aproximadamente 16 Kg del MR ZECUAR - 1. Esta cantidad resultaría muy pequeña para un MR si se tiene en cuenta que este requisito es el que más se ensaya en los laboratorios de control, servicios y de investigación. Por ello, la otra parte de 20 Kg fue de nuevo separada en dos y mezclada una de las nuevas con la primera de 20 Kg obtenida de la primera división, de manera que se dispuso finalmente de 30 Kg para la preparación de ZECUAR-1 y 10 Kg para ZECUAR-2.

Esta muestra 30 Kg fue tamizada totalmente por el tamiz de 0,1mm , seleccionado todo el retenido (aproximadamente 24 Kg) y sometido de nuevo al mismo proceso de formación de conos, anillos y finalmente por el paso por el homogeneizador en V; esta muestra constituyó el MR ZECUAR-1. Los 10 Kg de ZECUAR-2 se trituraron íntegramente a -0,074mm y se sometió al mismo proceso de homogeneización descrito anteriormente para ZECUAR-1.

Finalmente, ambas muestras se dividieron de la forma especificada en el Anexo A.

Selección de métodos analíticos

Se propuso a los laboratorios participantes las normas cubanas para los diferentes ensayos, las cuales poseen una repetibilidad, reproducibilidad y selectividad adecuadas para la evaluación de la homogeneidad, estabilidad y la certificación final, aunque también podía ser utilizada cualquiera otra vía instrumental que hubiera sido desarrollada y validada por los laboratorios participantes si se reportaban los valores correspondientes de incertidumbre.

Estudio de Homogeneidad

Para el estudio de la homogeneidad se seleccionaron aleatoriamente 10 frascos de cada uno de los MR de la forma señalada en el Anexo A, en los que se realizaran los ensayos por triplicado de los



componentes CICT, Cd, Pb y As en condiciones de repetibilidad de acuerdo a la ISO 5725⁽¹⁷⁾. Los 30 resultados para cada uno de los requisitos fueron sometidos a un análisis de varianza ANOVA con el objetivo de determinar si debía ser incluida o no la incertidumbre debido a la heterogeneidad entre los frascos.

Caracterización analítica, modelo matemático utilizado e incertidumbre de ambos MR.

Para la caracterización final de los dos MR, se contactó con varios laboratorios de Cuba, Argentina, México, Canadá y Brasil, los cuales debían analizar un frasco seleccionado de manera aleatoria de cada MR. Los laboratorios participantes aparecen en la Tabla I, a los que se le asignó un número completamente arbitrario y deberían informar los métodos analíticos que emplearían, así como los resultados de los análisis por quintuplicado y la masa de la porción de ensayo utilizada.

Dichos resultados fueron evaluados a través del modelo estadístico establecido en ISO Guide 35⁽⁴⁾ para certificar el valor del requisito junto con su incertidumbre expandida.

La existencia de valores atípicos y la evaluación de la normalidad de las distribuciones de los valores reportados por los laboratorios participantes para el caso de la CICT, fue realizada a través del programa Statgraphic Plus 5.1. Para el resto de los componentes, fue necesario utilizar el software robusto estadístico RobStat (Technical Brief No. 6. Robust statistics de Royal Society of Chemistry 2001 en http://www.rsc.org/lap/rsccom/amc/amc_index.htm), para la estimación de la mediana de las distribuciones de valores.

Finalmente se entregó un Certificado donde aparecieron los valores certificados de los requisitos planteados, sus respectivos valores de incertidumbre y la trazabilidad metrológica, tal y como queda expresado en la ISO Guía 30⁽¹⁾ e ISO Guía 31⁽⁵⁾.



Tabla I Laboratorios participantes.

Laboratorio participante	Lugar/País	Responsable y correo electrónico
DCM/CIPIMM	Habana/Cuba	Ileana Cabrera ileana@cipimm.minbas.cu
INTEMIN/SEGEMAR	Buenos Aires/Argentina	Ricardo Crubellati rcrube@gmail.com
GEOMINERA CENTRO	Villa Clara / Cuba	Obdulia Rodríguez yuyi@gmc.gms.minbas.cu
“ELIO TRINCADO”	Santiago de Cuba/Cuba	Marisela Sánchez maricelab@geominera.co.cu
CIQ	Habana / Cuba	Rolando Gil rolandogil@inor.ciq.minbas.cu
IMRE	Habana/Cuba	Manuel Alvarez malvarez@imre.oc.uh.cu
LACEMI	Habana/Cuba	Fabio Rojas pimentel@lacemi.cu
CEINPET	Habana / Cuba	Jorge Gómez jgomez@ceinpet.cupet.cu
CUBA CONTROL	Habana / Cuba	Roberto Rodríguez robertorb@laboratorio.cubacontrol.com.cu
SERVICIO GEOLOGICO MEXICANO	Oaxaca/México	Flor de Maria Harp Iturribarria florh@sgm.gob.mx
CETEM	Río de Janeiro/Brasil	Arnaldo Alcover Neto ALCOVER@cetem.gov.br
ALS/ CHEMEX	Mendoza/ Argentina	Gustavo Cruz Gustavo.Cruz@alsglobal.com
INSTITUTO INVESTIGACIONES MINERAS/UNIV. SAN JUAN	San Juan/Argentina	Rodolfo F. Lara <rflara@unsj.edu.ar>;
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA	Mendoza/Argentina	Guido Tomellini guidotomellini@cneacuyo.gov.ar
LABORATORIO DE QUÍMICA AMBIENTAL Y BIOGEOQUÍMICA (LAQAB)	Buenos Aires Argentina	Juan Carlos Colombo laqab@arnet.com.ar
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA	Centro Atómico Constituyentes Buenos Aires Argentina	Graciela Custo gscusto@gmail.com
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA	Centro Atómico Ezeiza, Técnicas Analíticas Nucleares Buenos Aires Argentina	Sara Resnizky resnizky@cae.cnea.gov.ar



Documentación reglamentaria

De acuerdo a lo establecido en la guía estandarizada internacionalmente ⁽⁴⁾, se diseñó un Proyecto de Certificación de la producción de los dos MR, el cual contiene toda la información señalada desde 2.0 a 2.5 y los ensayos que se solicitan a ambos MR, junto con el intervalo de concentración esperado. El mismo fue entregado a los laboratorios participantes antes que las muestras, con el objetivo de que cada uno de ellos contestara a la petición solicitada. Una vez recibida la confirmación por parte de los participantes, se le envió las dos muestras junto con las instrucciones de trabajo correspondientes (Anexo B)

Equipamiento utilizado

Las determinaciones de plomo en el CIPIMM se llevaron a cabo mediante EAA con un espectrómetro modelo GBC de la firma AVANTA. El arsénico y cadmio se analizaron por la vía de EAA/ICP utilizando un espectrómetro modelo Spectroflame de la firma SPECTRO de Alemania.

Las determinaciones de la distribución de partícula de las muestras de zeolita, se realizaron con un Analizador por Dispersión de Laser, HORIBA, modelo LA 950-V2. Se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) como una herramienta más para evaluar el tamaño máximo de partícula.

Las mediciones para determinar el área superficial específica BET se realizaron mediante un sorptómetro Gemini V modelo Micromeritics, con una balanza con precisión de 0,0001 g, en las condiciones de remoción de gases (degasado) con N_2 a 300 °C y la medición en baño de N_2 líquido a 77 °C.

Los análisis completos se llevaron a cabo en INTEMIN-SEGEMAR y en la CNEA de Mendoza mediante Fluorescencia de Rayos X y EEA/ICP respectivamente. En este último se llevaron a cabo además las determinaciones de los componentes trazas mediante EEA/ICP e ICP/Masa y de S y C por la técnica LECO. Se utilizó también la técnica de Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI) por parte de CNEA Ezeiza, con un Reactor RA-3 (8 Mw) en el que realizaron las mediciones con un detector Ortec HPGe (eficiencia 30%) con electrónica asociada Ortec, y acoplado a un módulo analizador buffer 919 E que utiliza el programa Gamma Vision para la obtención de los espectros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Distribución de tamaño de partículas de las muestras de interés.

Cuatro muestras resultaron de interés durante este trabajo: el producto final del proceso tecnológico denominado ZOAD; la fracción -0,1 mm resultante del tamizado de los 30 Kg conformados en 2.1 para la producción de ZECUAR-1; la fracción de 24 Kg retenida del tamiz de 0,1 mm (ZECUAR-1); y la fracción de 10 Kg de <0,074 mm obtenida por pulverización en 2.1 (ZECUAR-2)

Las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula de estas cuatro muestras, se muestran en las figuras 1, 2, 3 y 4.

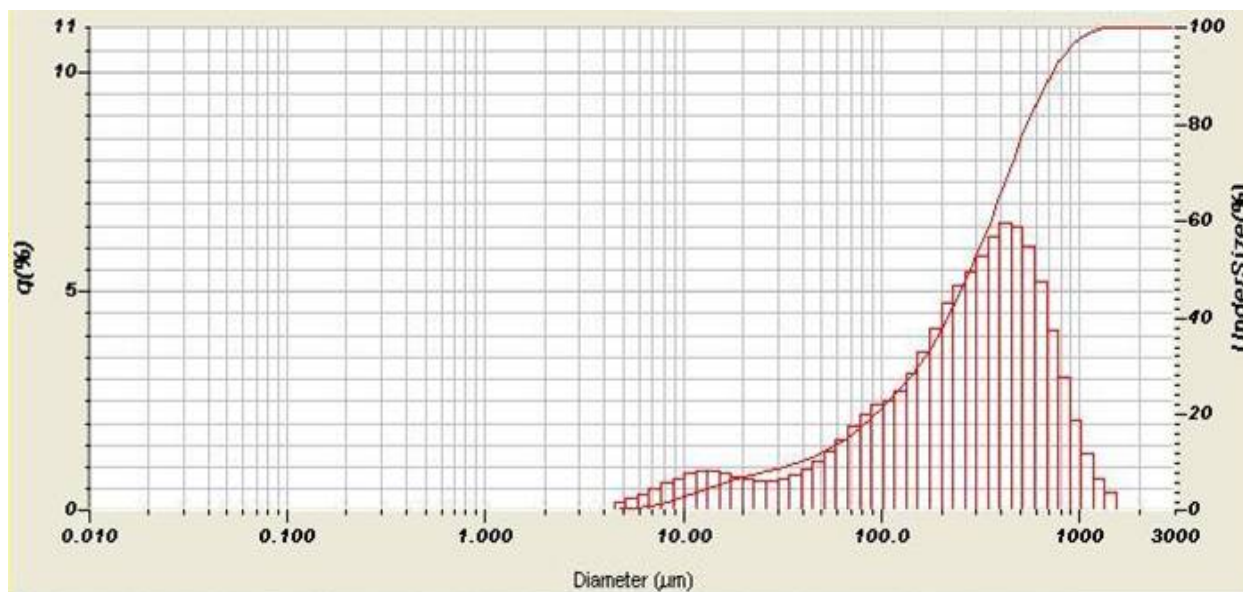


Figura 1 Distribución de tamaño de partícula ZOAD (-1,0 mm)

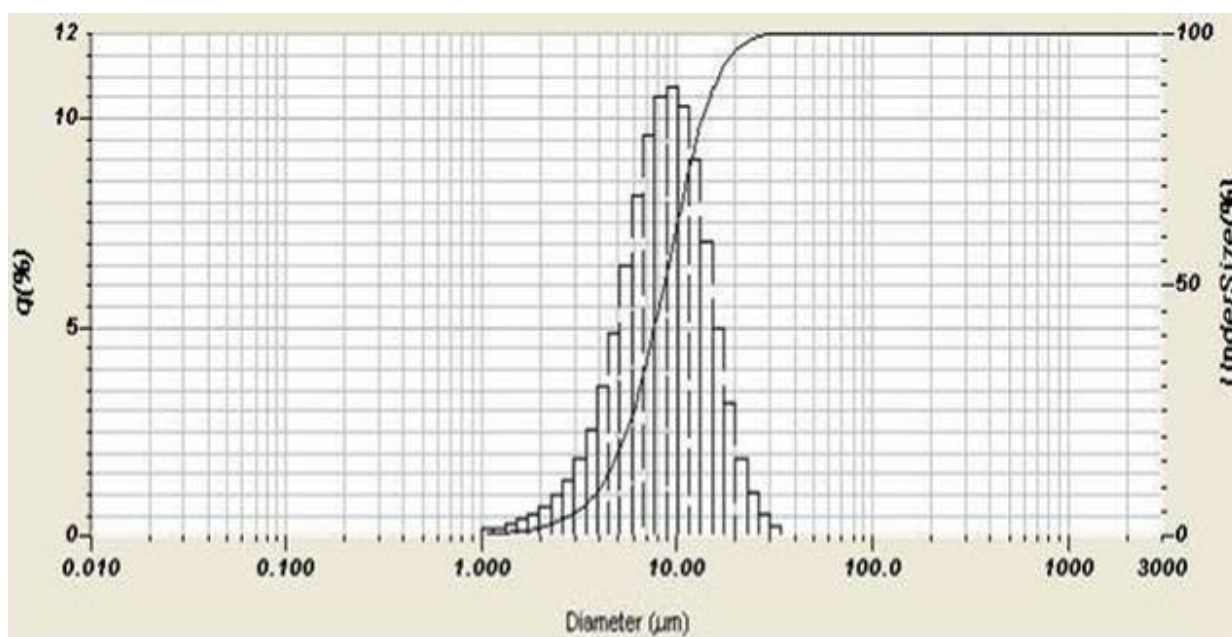


Figura. 2 Distribución de tamaño de partícula Fracción - 0,1 mm

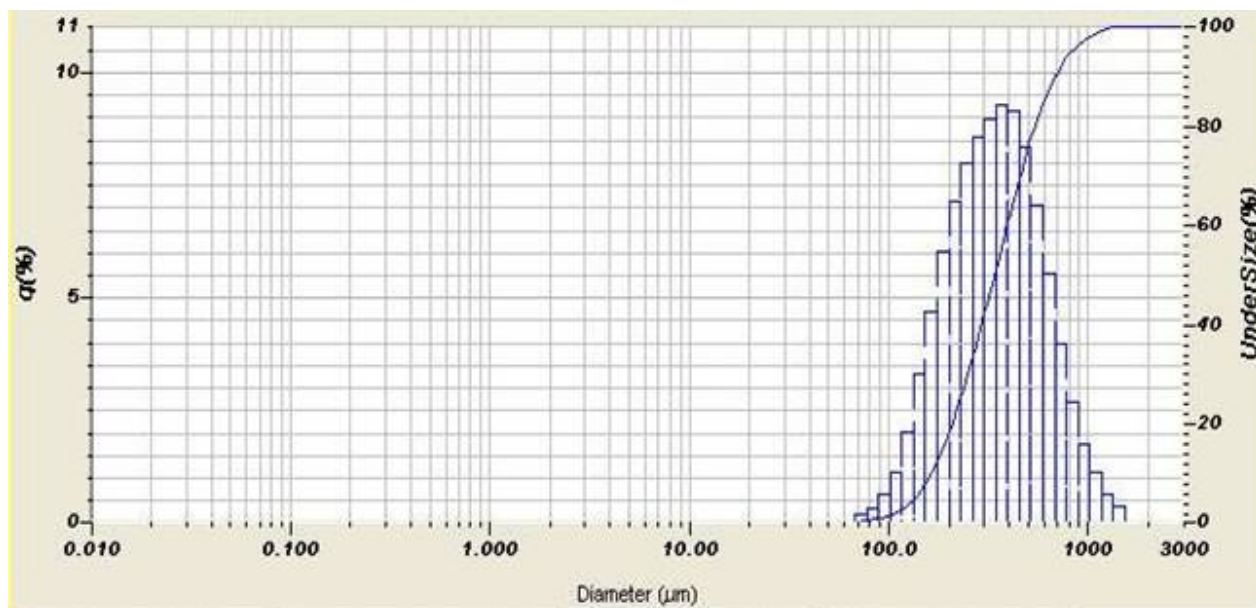


Figura 3 Distribución de tamaño de partícula ZECUAR-1

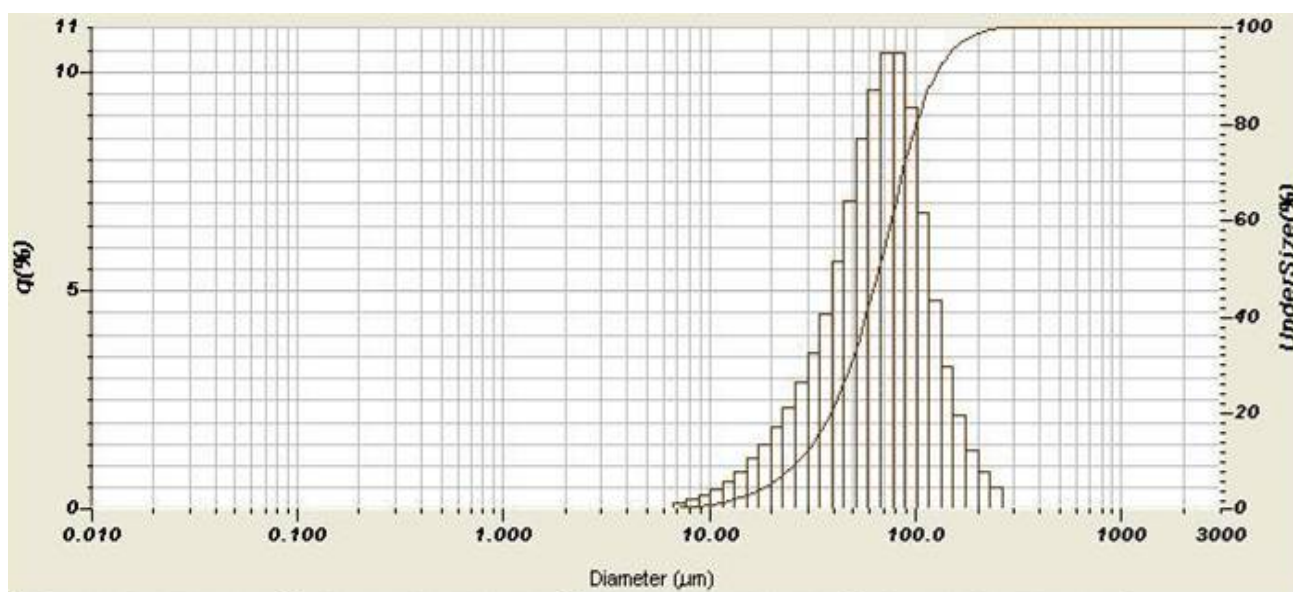


Figura 4 Distribución de tamaño de partícula ZECUAR-2

Se observa que el producto final ZOAD presenta realmente más del 95% por debajo de 1,0 mm, de acuerdo al esquema tecnológico de la planta; que este producto ZOAD contiene alrededor de 20 % de la fracción - 0,1 mm y que por tanto resultó necesaria su separación; que ZECUAR-1 contiene mas de 95 % de la fracción (+0,1mm-1,0 mm), y que ZECUAR-2 contiene 100% por debajo de 0,074 mm. Estos resultados mostraron que estas dos últimas muestras pueden utilizarse para los objetivos propuestos de convertirlas en MRC. En la Figura 5 aparece una foto de la MEB de la muestra de ZECUAR- 1 donde se aprecia nuevamente que el tamaño de partícula máximo es de 1 mm.

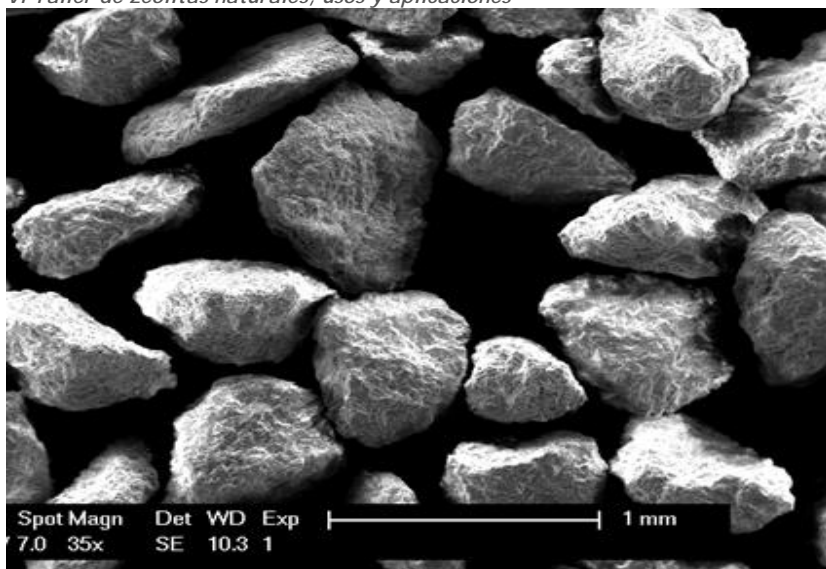


Figura 5 Foto de MEB para ZECUAR-1

Medición de la superficie específica

La Superficie Específica BET resultó $77,1 \pm 0,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las mediciones no se realizaron a un valor de presión relativa cercana al vacío, zona en la cual se detectan microporos y ultramicroporos, los cuales aportan ambos de manera significativa al área total. Conociéndose que en la zeolita generalmente predomina esta estructura microporosa, se infiere que el valor real de la superficie específica obtenido sea inferior al obtenido por esta técnica.

Composición mineralógica

La composición mineralógica aproximada del mineral de partida ZOAD fue de (75-80)% zeolita, (5-10)% calcita, (2-3)% otros.

Estudio de homogeneidad para la CICT

Los resultados de la CICT de los ensayos por triplicado de los 10 frascos seleccionados aleatoriamente de MR ZECUAR- 1, se muestran en la Tabla II.

Tabla II Resultados de la Capacidad de Intercambio Catiónico Total.

CICT (meq/100g)		
127,42	127,42	127,42
123,45	127,54	127,54
123,21	125,66	125,66
117,50	126,48	126,48
126,60	127,42	126,60
123,70	128,11	128,11
127,34	128,17	127,34
126,4	127,22	127,22
126,72	126,72	128,36
126,85	126,85	126,85



Estos resultados fueron colocados en diez columnas de una hoja de Excel y aplicado el análisis de varianza de un solo factor (Tabla III)

De acuerdo a los valores del estadígrafo F calculado y teórico, se infirió que no existían fuentes de variación apreciable entre los frascos y que por tanto la incertidumbre por este motivo (μ_{bb}) era despreciable, es decir, que no debemos tener en cuenta esta contribución para el cálculo de la concentración final de la CICT.

Posteriormente se llevó a cabo el análisis de la Capacidad de Intercambio Catiónico por Elementos (CICE) a dos de los 10 frascos seleccionados aleatoriamente de MR ZECUAR- 1. Para ello, a partir de la dilución 2,5g/100mL, se tomó alícuota para ser determinados los contenidos de Na y K mediante EAA, EEA/ICP en dos laboratorios; Ca y Mg mediante volumetría con EDTA; Ca gravimétrico con Oxalato de Ca; y Mg gravimétrico como fosfato de magnesio..

Estos resultados, la suma de cada uno de ellos y las correspondientes CICT obtenidas para las dos muestras, aparecen en las Tablas IV, V y VI. De acuerdo a la similitud entre los resultados de los diferentes métodos y entre los valores de la suma de CICE y la CICT y teniendo en cuenta que la incertidumbre expandida U reportada en la NC 626 para esta última es de ± 9 meq/100g, se corrobora que los métodos analíticos utilizados fueron metrológicamente adecuados.

Tabla III Análisis de Varianza del estudio de homogeneidad CICT.

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	382,26	127,42	0		
Columna 2	3	378,53	126,176667	5,57603333		
Columna 3	3	374,53	124,843333	2,00083333		
Columna 4	3	370,46	123,486667	26,8801333		
Columna 5	3	380,62	126,873333	0,22413333		
Columna 6	3	379,92	126,64	6,4827		
Columna 7	3	382,85	127,616667	0,22963333		
Columna 8	3	380,84	126,946667	0,22413333		
Columna 9	3	381,8	127,266667	0,89653333		
Columna 10	3	380,55	126,85	3,0292E-28		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	45,0418133	9	5,00464593	1,17717228	0,3604016	2,39
Dentro de los grupos	85,0282667	20	4,25141333			
Total	130,07008	29				

Tabla IV Resultados de Na y K intercambiables en dos laboratorios por diferentes vías.

Número Muestra	Meq/100gramos ^(a)							
	Na				K			
	Lab		Lab1		Lab		Lab1	
	EAA	ICP	EAA	ICP	EAA	ICP	EAA	ICP
2	54,1	54,0	54,0	54,1	7,3	6,9	7,3	7,2
10	54,8	54,0	54,1	54,9	7,3	7,2	6,8	6,9



(a) Promedio de tres determinaciones

Tabla V Resultados de Ca y Mg por diferentes vías.

Número Muestra	Meq/100gramos ^(a)							
	Ca				Mg			
	ICP	EAA	EDTA	Oxalato	ICP	EAA	EDTA	Fosfato
2	56,1	56,2	55,9	56,0	1,5	2,1	1,7	2,0
10	55,8	55,7	56,0	56,2	2,0	2,0	1,8	2,0

(a) Promedio de tres determinaciones

Tabla VI Comparación de la CICE y la CICT.

Número Muestra	Meq/100gramos ^(a)	
	Suma CICE ^(b)	CICT
2	~ 118	125,0
10	~ 119	126,2

(a) Promedio de tres determinaciones

(b) Considerando cualquiera de las combinaciones posibles

Estudio de homogeneidad para las determinaciones de Cd, Pb y As

De igual manera, a partir de los treinta resultados de las determinaciones de Cd, Pb, y As, se calcularon los correspondientes valores de F (Tablas VII, VIII y IX). En todos estos casos, dado que F calculado es mayor que F crítico, sí existen diferencias entre los frascos y por tanto debe ser contemplada la incertidumbre de esta contribución al cálculo final de la concentración.

Para los casos de Cd y Pb en que la repetibilidad de ambos métodos es adecuada para llevar a cabo los estudios de homogeneidad, se cumple que la incertidumbre entre los frascos (μ_{bb}), se calcula a través de la diferencia entre los promedios de los cuadrados obtenidos del ANOVA:

$$\mu_{bb} = \sqrt{\frac{PC(\text{entre}) - PC(\text{dentro})}{3}} \quad (1)$$

Sustituyendo los valores correspondientes de las Tablas VII y VIII en la expresión (1), se encuentra que las contribuciones de la incertidumbre debido a la heterogeneidad entre los frascos para el Cd, Pb y As, son respectivamente 0,06 g/t y 1,2 g/t.

Para el caso de arsénico, los valores obtenidos no tuvieron una repetibilidad adecuada debido a que no resultaron muy satisfactorias las características metrológicas del espectrómetro para esta longitud de onda. Es por esto, que para el cálculo de la incertidumbre, se tuvo en cuenta también la contribución de la desviación estándar de dicha repetibilidad:

$$\mu_{bb} = \sqrt{\frac{PC(\text{dentro})}{3}} \times \sqrt[4]{\frac{2}{100}} \quad (2)$$

Sustituyendo el valor de PC (dentro) de la Tabla 9 en la expresión (2), se obtuvo que la incertidumbre límite fue de 0,01g/t.





Tabla VII Análisis de Varianza del estudio de homogeneidad para Cadmio.

RESUMEN						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	7,01	2,33666667	0,00363333		
Columna 2	3	6,85	2,28333333	0,00373333		
Columna 3	3	7,03	2,34333333	0,00093333		
Columna 4	3	6,86	2,28666667	0,00043333		
Columna 5	3	6,96	2,32	0,0025		
Columna 6	3	6,71	2,23666667	0,00053333		
Columna 7	3	7,02	2,34	0,0036		
Columna 8	3	6,77	2,25666667	0,00063333		
Columna 9	3	6,8	2,26666667	0,00063333		
Columna 10	3	6,39	2,13	0,0031		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,11273333	9	0,01252593	6,3475976	0,00029452	2,39281411
Dentro de los grupos	0,03946667	20	0,00197333			
Total	0.1522	29				

Tabla VIII Análisis de Varianza del estudio de homogeneidad para Plomo.

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	57,3	19,1	0,13		
Columna 2	3	47,3	15,7666667	0,16333333		
Columna 3	3	52,1	17,3666667	1,01333333		
Columna 4	3	58,1	19,3666667	0,30333333		
Columna 5	3	46,5	15,5	0,75		
Columna 6	3	49,5	16,5	0		
Columna 7	3	52,4	17,4666667	0,22333333		
Columna 8	3	54,3	18,1	6,33		
Columna 9	3	49,2	16,4	0,16		
Columna 10	3	53	17,6666667	0,33333333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	46,0603333	9	5,11781481	5,44062525	0,00079238	2,39281411
Dentro de los grupos	18,8133333	20	0,94066667			
Total	64.8736667	29				



Tabla IX Análisis de Varianza del estudio de homogeneidad para Arsénico.

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	7,01	2,33666667	0,00363333		
Columna 2	3	6,85	2,28333333	0,00373333		
Columna 3	3	7,03	2,34333333	0,00093333		
Columna 4	3	6,86	2,28666667	0,00043333		
Columna 5	3	6,96	2,32	0,0025		
Columna 6	3	6,71	2,23666667	0,00053333		
Columna 7	3	7,02	2,34	0,0036		
Columna 8	3	6,77	2,25666667	0,00063333		
Columna 9	3	6,8	2,26666667	0,00063333		
Columna 10	3	6,39	2,13	0,0031		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,11273333	9	0,01252593	6,3475976	0,00029452	2,39281411
Dentro de los grupos	0,03946667	20	0,00197333			
Total	0,1522	29				

Valores reportados por los laboratorios participantes Análisis completo de ZECUAR-2

Los resultados de las determinaciones de los componentes mayoritarios y minoritarios de la muestra ZECUAR-2 realizados por FRX,EEA/ICP y LECO, se muestran en la Tabla 10. En la misma tabla se muestran también los resultados de algunos de estos componentes mediante la técnica de Análisis Activación Neutrónica Instrumental (AANI).

Se observa que existe una gran similitud entre los contenidos de todos los componentes mayoritarios reportados por dos métodos que son muy disímiles en todos los sentidos. Primero, porque en la FRX se utilizan para la medición al estado sólido, pastillas obtenidas por fusión con metaborato de litio, mientras que en la EEA/ICP se lleva a cabo la medición en la solución resultante de la fusión de la porción de ensayo con meta borato de litio y posterior disolución en ácidos minerales. Segundo, porque ambos métodos se fundamentan en la excitación de niveles muy diferentes de energía.

Además, en la tabla se observan también, valores muy adecuados del contenido total calculado por ambos métodos (95-105) %. Esta similitud explica por sí sola, en primera instancia, que ZECUAR-2 es un material homogéneo, y que aunque estos componentes no serán certificados, sus valores de concentración corresponden muy probablemente a la composición química real de este material que constituye un típico aluminosilicato.

También se infiere según los valores de Ca, Mg, Na y K, que ZECUAR-2 es una zeolita preponderantemente cálcica, lo cual ya se conocía de acuerdo a estudios litológicos previos con este tipo de mineral.

Tabla X Componentes mayoritarios y minoritarios de ZECUAR-2

Método	Contenidos (%)														Total calculado
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C*	S*	PPI	
FRX/ Lab 6	69,2	12,06	2,55	0,32	0,06	0,05	4,05	0,55	2,55	1,26	trazas	-	-	9,6	102,8
FRX/ Lab 16	70,0	9,2	2,3	0,36	-	-	4,3	0,62	-	1,2	-	-	-	-	-
EEA/ICP	64,3	11,0	2,21	0,31	0,05	0,05	3,91	0,45	2,35	1,14	-	0,28	0,02	8,8	94,7
AANI	-	-	1,45	-	-	-	3,61	-	1,73	-	-	-	-	-	-

Resultados de la determinación de las trazas en ZECUAR-2

Los resultados de las determinaciones realizadas por dos de los laboratorios para los componentes trazas en ZECUAR-2 mediante ICP/ Masa, EEA/ICP y Análisis Activación Neutrónica Instrumental (AANI), se muestran en la Tabla XI.

De todos los elementos en el orden de las trazas, se aprecia que como era de esperar desde el punto de vista geológico, los elementos alcalinos térreos Ba y Sr, y el de transición Zr, son los más abundantes (en el orden de 0,01% - 0,09 %), igual que como se encuentran el manganeso y el fósforo en la Tabla X.

Se muestran además señalados en amarillo, los contenidos de los elementos nocivos reportados por este laboratorio y solicitados para la certificación.

Resultados de los ensayos solicitados para los dos materiales de referencia.

En las Tablas XII, XIII, XIV, XV y XVI se ofrecen los resultados reportados por los laboratorios participantes de los ensayos de CICT, Cd, Pb, As y Hg respectivamente.

Análisis estadístico de los resultados de los laboratorios participantes

Un examen preliminar de la data de valores reportados por los laboratorios, mostró que solamente para el caso de la CICT (Tabla XII), existieron suficientes y consistentes resultados para la evaluación de la normalidad de la distribución y el rechazo de valores atípicos. También se aprecia la exactitud (veracidad y reproducibilidad) del método del utilizado en la Norma Cubana 626, lo cual era de esperarse según lo manifestado en el trabajo de maestría del propio autor de este trabajo ⁽¹⁸⁾. Después de aplicar el StatGraphic, para los 9 valores medios de los laboratorios participantes declarados en su columna 8, no resultó ningún valor atípico para el 95% de confiabilidad y por tanto se utilizaron todos los valores para la certificación (ver a continuación en cursiva):

La parte central de la tabla muestra los valores menor y mayor de Col_8. Los valores Estudentizados miden cuántas desviaciones típicas de cada valor proceden de la muestra media de 128.092. El valor más extremo es aquel en la fila 6, que es 2.09022 desviaciones típicas de la media. Dado que el p-valor para el test de Grubbs es superior o igual a 0.05, ese valor **no es un atípico** significativo al 5% de nivel de significación, asumiendo que el resto de los valores siguen una distribución normal.

El ANOVA con un solo factor se muestra en la Tabla XVII.



Tabla XI Componentes trazas de ZECUAR-2

Método	Contenidos g/t																		
	Ba	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd	Pr	Rb	Sm	Sn
ICP/Masa	862	26,9	40	0,80	4,06	2,69	0,73	11,1	3,62	4,0	0,89	12,7	0,48	4,6	16,3	3,71	24,0	3,75	4
AANI	770	26,4	10	0,9	-	-	0,70	-	-	4,0	-	12,6	0,49	-	14,0	-	27,8	3,7	-
	Sr	Ta	Tb	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zr	As	Bi	Hg	Sb	Se	Te	Sc
ICP/Masa	332	0,3	0,61	2,23	<0,5	0,43	1,06	42	7	25,9	2,99	140	3,0	0,05	0,028	0,56	0,3	0,01	-
AANI	-	-	0,70	-	-	-	1,0	-	-	-	2,80	-	3,38	-	-	0,80	-	-	8,8
	Ag	Cd	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn											
EAA/ICP/	<0,5	<0,5	2	34	<1	1	7	35											
AANI	-	-	3	-	-	-	-	39,8											

Tabla XII Resultados de las determinaciones de CICT.

Lab	Método analítico	Dilución	Contenido Cd (g/t)					Media	Des, Stand,
			0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		
1	NC 628-2: 2008	2g/50mL	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0
3	EEA/ICP	3g/50mL	0,55	0,57	0,55	0,53	0,55	0,55	0,02
4	NC 628-2: 2008	2g/50mL	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
5	NC 628-2: 2008	2g/50mL	1,52	1,45	1,57	1,51	1,44	1,50	0,05
6	Intercambio y EEA/ICP	-	1,07	1,09	1,09	1,07	1,09	1,08	0,01
8	NC 628-2:2008	2g/50mL	1,98	2,01	2,04	2,04	2,06	2,03	0,03
9	NC 628-2:2008	2g/50mL	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,05	0,01
11	EEA/ICP	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-
12	EAA	-	1,2	1,2	1,0	1,2	1,4	1,20	0,14
13	NC 628-2: 2008	2g/50mL	0	0,047	0	0,004	0,015	0,01	0,02
14	NC 628-2:2008	2g/50mL	0,015	0,014	0,014	0,011	0,015	0,01	0,00



Tabla XIII Resultados de las determinaciones de Cd

Lab	Método analítico	Dilución	Contenido Cd (g/t)					Media	Des, Stand,
1	NC 628-2: 2008	2g/50mL	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0
3	EEA/ICP	3g/50mL	0,55	0,57	0,55	0,53	0,55	0,55	0,02
4	NC 628-2: 2008	2g/50mL	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
5	NC 628-2: 2008	2g/50mL	1,52	1,45	1,57	1,51	1,44	1,50	0,05
6	Intercambio y EEA/ICP	-	1,07	1,09	1,09	1,07	1,09	1,08	0,01
8	NC 628-2:2008	2g/50mL	1,98	2,01	2,04	2,04	2,06	2,03	0,03
9	NC 628-2:2008	2g/50mL	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,05	0,01
11	EEA/ICP	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-
12	EAA	-	1,2	1,2	1,0	1,2	1,4	1,20	0,14
13	NC 628-2: 2008	2g/50mL	0	0,047	0	0,004	0,015	0,01	0,02
14	NC 628-2:2008	2g/50mL	0,015	0,014	0,014	0,011	0,015	0,01	0,00

Tabla XIV Resultados de las determinaciones de Plomo

Lab	Método analítico	Dilución	Contenido de Pb (g/t)					Media	Des, Stand,
1	EAA	2g/50mL	16	16,1	15,9	16,2	15,8	16,00	0,16
3	EEA/ICP	3g/50mL	0,998	1,8	1,53	0,81	1,44	1,32	0,40
4	NC 628-2: 2008	2g/50mL	0,59	0,58	0,58	0,57	0,61	0,59	0,02
5	NC 628-2: 2008	2g/50mL	32,10	31,88	31,68	32,18	31,55	31,88	0,27
6	Intercambio y EEA/ICP	-	8,09	8,56	8,30	8,25	8,36	8,31	0,17
8	NC 628-2: 2008	2g/50mL	19,3	20	20,3	21,5	21,5	20,52	0,97
9	NC 628-2: 2008	2g/50mL	4,08	3,83	3,44	4,42	2,99	3,75	0,56
11	EEA/ICP	-	7,0	7,0	7,1	7,0	6,9	7,0	7,0
13	NC 628-2: 2008	2g/50mL	6,10	6,30	6,50	6,6	6,6	6,30	0,20
14	NC 628-2:2008		7,09	6,89	6,51	6,81	6,84	6,83	0,21

Tabla XV Resultados de las determinaciones de As.

Lab	Método analítico	Dilución	Contenido As (g/t)					Media	Des, Stand,
1	NC 628-2: 2008	2g/50mL	1,54	1,48	1,44	1,66	1,57	1,54	0,08
3	EEA/ICP	3g/50mL	0,053	0,056	0,055	0,048	0,051	0,05	0,00
5	NC 628-2: 2008	2g/50mL	24,79	24,55	24,78	24,33	25,08	24,71	0,28
6	Intercambio y EEA/ICP	-	3,11	3,02	2,7	2,86	2,32	2,80	0,31
9	NC 628-2: 2008	2g/50mL	2,27	2,38	2,18	2,57	2,07	2,29	0,19
10	AANI	-	3,11	3,47	3,17	3,21	3,92	3,38	0,33
11	ICP/Masa	-	3,0	3,1	3,0	3,0	2,9	3,00	0,07
12	EAA	-	3,0	3,0	3,1	3,0	2,9	3,00	0,07
13	NC 628-2: 2008	2g/50mL	0,24	0,24	0,21	0,23	0,21	0,23	0,02
14	NC 628-2: 2008	2g/50mL	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	-

Tabla XVI Resultados de las determinaciones de Mercurio.

Lab	Método analítico	Dilución	Contenido Hg (g/t)					Media	Des, Stand,
1	EEA/ICP	2g/50mL	0,05	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01
3	EEA/ICP	3g/50mL	0,012	0,011	0,011	0,010	0,011	0,01	0,00
5	EEA/ICP	2g/50mL	48,24	48,93	49,71	50,43	49,33	49,33	0,82
6	Intercambio y EEA/ICP	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
11	ICP/Masa	-	0,03	0,025	0,03	0,03	0,035	0,03	0,00
13	NC 628-2: 2008	2g/50mL	0,05	0,05	0,02	0,02	0	0,03	0,02
14	NC 628-1: 2008	2g/50mL	<0,035	<0,035	<0,035	<0,035	<0,035	<0,035	-



Tabla XVII Análisis de Varianza de un factor de los resultados de CICT.

RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Fila 1	5	632,05	126,41	0,1379		
Fila 2	5	635,33	127,07	2,22748		
Fila 3	5	693,00	138,60	3,8		
Fila 4	5	609,44	121,89	0,87047		
Fila 5	5	615,04	123,01	2E-05		
Fila 6	5	730,00	146,00	0,055		
Fila 7	5	624,42	124,88	0,46668		
Fila 8	5	626,03	125,21	0,03623		
Fila 9	5	598,76	119,75	1,36787		
X Media=128,0904444					Sx=8,220526956	
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	2937,544191	8	367,1930239	368,7643	3,71889E-32	2,208518
Dentro de los grupos	35,8466	36	0,995738889			
Total	2973,390791	44				

Se calcularon la Media (X), la Varianza de la media (V), la Desviación Estándar entre Laboratorios (s_L) y la Desviación Estándar Intra Laboratorio (s_r), teniendo en cuenta las ecuaciones establecidas para ello. De esta manera, resultó que

$$X = 128.090444$$

$$s_r^2 = MS_{Dentro} = 0.995738889 \quad (3)$$

$$s_L^2 = \frac{MS_{Entre} - MS_{Dentro}}{n_0} = \frac{367.1930239 - 0.995738889}{5} = 73.23 \quad (4)$$

$$V(x) = \frac{1}{p} \left(s_L^2 + \frac{s_r^2}{n_0} \right) = \frac{1}{9} \left(73.2394570022 + \frac{0.995738889}{5} \right) = 8.15 \quad (5)$$

De acuerdo al criterio conocido de Steger⁽¹⁹⁾, la relación entre la Desviación Estándar de las Medias de los Laboratorios (s_x) y la Desviación Estándar Intra Laboratorio (s_r), no debe ser mayor que 9 para que la Media X se considere el estimado del Valor Certificado de la propiedad a medir.

En nuestro caso:

$$s_x = 8.22052696 \quad (6)$$

$$s_x/s_r = \frac{8.22}{0.99} = 8.3 \quad (7)$$

y por tanto es posible certificar la Capacidad de Intercambio Catiónico Total con el valor de 128.090444meq/100g.



El modelo establecido para certificar el valor de la propiedad de un Material de Referencia viene dado por:

$$\text{Valor Certificado} = X + \text{Error}_{bb} + \text{Error}_{lts} + \text{Error}_{sts} \quad (8)$$

Donde:

Error_{bb} es el error cometido entre los distintos frascos entregados,

Error_{lts} es el error cometido debido a la inestabilidad del MR a largo plazo, y

Error_{sts} es el error cometido debido a la inestabilidad del MR a corto plazo

Esto implica que la incertidumbre expandida asociada a la propiedad medida sea calculada combinando las incertidumbres estándar de cada uno de estas fuentes de variación, es decir:

$$\mu_{MR} = k \sqrt{\mu_{\text{caracterización}}^2 + \mu_{bb}^2 + \mu_{lts}^2 + \mu_{sts}^2} \quad (9)$$

En nuestro caso, las dos incertidumbres asociadas a la inestabilidad son despreciables debido a la naturaleza estable de este tipo de material. Del ensayo de la homogeneidad se comprobó que $s_{bb} = 0$, por lo que la ecuación anterior queda solamente con el componente de incertidumbre propia de la caracterización:

$$\mu_{MR} = k \sqrt{\mu_{\text{caracterización}}^2} = k \sqrt{V(x)} = k \sqrt{8.15984497555} = 5.7 \quad (10)$$

O sea, que finalmente el Valor Certificado resultó:

$$\text{Valor Certificado}_{(CIC)} = 128.1 \pm 5.7 \quad (11)$$

De igual manera para el resto de los componentes fue calculada la relación de Steger, obteniéndose valores de más de diez veces el máximo permisible para poder ser certificados. Es por esto que los valores que resultaran del estudio estadístico serían considerados como **informativos**, lo cual puede ser explicado por la irregularidad de las distribuciones de tales resultados por tratarse de concentraciones en el orden de las trazas. Aunque en el caso del Hg, la dispersión de los valores no fue tan alta (después de eliminar al laboratorio 5 por constituir un error grosero) como para los casos de As, Cd y Pb, no se aplicó tampoco el ANOVA de un factor por disponerse de apenas de los resultados de cuatro laboratorios. Cabe señalar, que tampoco se utilizaron las contribuciones de las incertidumbres aportadas por la diferencia entre las muestras (s_{bb}) calculadas en 3.5 por ser despreciables con respecto a las contribuciones de las incertidumbres de la caracterización $\mu_{\text{caracterización}}$.

Se utilizó entonces el tratamiento robusto de RobStat que no elimina valores atípicos y estima como valor certificado la mediana de los laboratorios en lugar de la media. En las Tablas XVIII, XIX, XX y XI se muestran los resultados obtenidos con este software, los cuales cumplen con las especificaciones de la NC 645, constituyendo esto un aspecto positivo de la evaluación.

Finalmente en la Tabla 22 aparece el valor certificado de la CICT y los valores informativos de los nocivos para ZECUAR-1 y ZECUAR- 2 respectivamente.



Tabla XVIII RobStat Mediana Cadmio.

ROBUST STATISTICS SUMMARY		
<i>Estimate</i>	<i>Estimate value</i>	<i>Parameters</i>
Median		0,3
<i>A15 mean</i>	0,352482844	c=1,5: Convrit=1,0
<i>H15 mean</i>	0,342069515	c=1,5: Convrit=1,0
<i>MAD</i>	0,29	
<i>MADe</i>	0,429954251	
<i>sMAD</i>	0,429954251	
<i>H15 Std Dev</i>	0,488647806	c=1,5: Convrit=1,0

Tabla XIX RobStat Mediana Plomo.

ROBUST STATISTICS SUMMARY		
<i>Estimate</i>	<i>Estimate value</i>	<i>Parameters</i>
Median	6,83	
<i>A15 mean</i>	6,612222222	c=1,5: Convrit=1,0
<i>H15 mean</i>	6,612222222	c=1,5: Convrit=1,0
<i>MAD</i>	3,08	
<i>MADe</i>	4,566410664	
<i>sMAD</i>	4,566410664	
<i>H15 Std Dev</i>	4,56747567	c=1,5: Convrit=1,0

Tabla XX RobStat Mediana Arsénico.

ROBUST STATISTICS SUMMARY		
<i>Estimate</i>	<i>Estimate value</i>	<i>Parameters</i>
Median	2,545	
<i>A15 mean</i>	2,404520916	c=1,5: Convrit=1,0
<i>H15 mean</i>	2,427681595	c=1,5: Convrit=1,0
<i>MAD</i>	0,645	
<i>MADe</i>	0,956277558	
<i>sMAD</i>	0,956277558	
<i>H15 Std Dev</i>	1,004059737	c=1,5: Convrit=1,0



Tabla XXI RobStat Mediana Mercurio.

ROBUST STATISTICS SUMMARY		
<i>Estimate</i>	<i>Estimate value</i>	<i>Parameters</i>
Median	0,03	
<i>A15 mean</i>	0,028433357	c=1,5: Convrit=1,0
<i>H15 mean</i>	0,028643248	c=1,5: Convrit=1,0
<i>MAD</i>	0	
<i>MADe</i>	0	
<i>sMAD</i>	0,006266571	
<i>H15 Std Dev</i>	0,004361646	c=1,5: Convrit=1,0

Tabla XXII Valores reportados para ambas muestras.

CICT (meq/100g)	128,1 ± 5,7
Cd* (g/t)	0,3
Pb* (g/t)	6,8
As* (g/t)	2,5
Hg* (g/t)	0,03

*valores de la mediana como informativos

CONCLUSIONES

Se produjeron dos Materiales de Referencia de zeolita ZECUAR-1 (para CICT) y ZECUAR-2 (contenidos de zeolita y de los elementos nocivos Cd, Pb, As y Hg) con una adecuada homogeneidad comprobada estadísticamente, los cuales pueden en un futuro convertirse en los números cuarto y quinto Materiales de Referencia Certificados de este tipo de mineral a nivel mundial.

Además, ZECUAR-1 es el primer Material de Referencia de Zeolita en el que se reporta la Capacidad de Intercambio Catiónico Total con su correspondiente incertidumbre, lo cual servirá de inmediato para efectuar el control de la calidad durante la producción y la exportación, así como en el campo de las investigaciones.

RECOMENDACIONES

Llevar a cabo una nueva ronda de análisis interlaboratorios para evaluar el comportamiento estadístico de los resultados de los contenidos de las fases de clinoptilolita–heulandita y mordenita, y de los elementos nocivos.



Anexo A Conformación de muestras para análisis.

Ambas muestras ZECUAR-1 y ZECUAR-2 fueron cuarteadas con cruceta y depositadas las cuatro muestras de cada una en las bandejas del cuarteador de John. Cada una de estas partes fue separada por este cuarteador de diez rifles, de las cuales cuatro fueron depositadas en frascos plásticos y las seis restantes en bolsas de nylon (sin motivo alguno); resultaron finalmente cuarenta muestras para cada uno de los MR, distribuidas en 16 frascos plásticos y 24 bolsas de nylon.

Las cuarenta muestras de ZECUAR-1 fueron numeradas del 1 al 16 las envasadas en frascos plásticos, y del 17 al 40 las envasadas en bolsas de nylon. No se tuvo en cuenta para esta numeración, alguna distinción entre cada una de las cuatro partes en que fue dividida inicialmente.

Las otras cuarenta muestras de ZECUAR-2 fueron numeradas del 41 al 80 consecutivamente, pero conservados para su distinción, los grupos de diez en que fueron separadas inicialmente y teniendo en cuenta el tipo de envase. Para el primer grupo de diez, se numeraron del 41 al 44 los frascos plásticos, mientras que del 45 al 50 los nylon; para el segundo grupo de diez, se numeraron del 51 al 54 los frascos plásticos, mientras que del 55 al 60 los nylon; y así sucesivamente para los dos otros grupos de diez hasta llegar a la muestra envasada en nylon número 80.

De cada uno de los dos grupos de 40 muestras de MR, se seleccionaron un número de diez muestras para el análisis de la homogeneidad de manera aleatoria mediante la opción de Excel de *generación de números aleatorios* y teniendo en cuenta las diferentes probabilidades de los frascos plásticos y las bolsas de nylon.

Anexo B Instrucciones para programa de mediciones interlaboratorios para la certificación de dos materiales de referencia ZECUAR-1 y ZECUAR-2

Los materiales de referencia ZECUAR-1 y ZECUAR-2, se prepararon a partir de un producto final de la industria minera cubana y son ambos un mineral típico de zeolita constituido fundamentalmente por las fases mineralógicas de clinoptilolita-heulandita y mordenita (aluminio - silicatos).

ZECUAR-1 es la muestra destinada para certificar la Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT) y tiene una granulometría de 98,7 % en el intervalo (0,1-1,0) mm. ZECUAR -2 presenta una granulometría de 100% <0,074 mm y es la muestra destinada para certificar los contenidos de zeolita y de los elementos nocivos cadmio, mercurio, plomo y arsénico. A continuación se muestran las concentraciones aproximadas para todos estos componentes:

ZECUAR-1

Capacidad de Intercambio Catiónico Total	> 120 meq/100g)
--	-----------------

ZECUAR-2

Contenido de zeolita	> 80 % (clinoptilolita-heulandita+ mordenita)
Plomo, mg/Kg	<10
Cadmio, mg/Kg	< 5
Arsénico, mg/Kg	< 5
Mercurio, mg/Kg	< 5

Cada laboratorio participante recibirá un frasco de cada uno de los materiales de referencia ZECUAR-1 y ZECUAR-2, doblemente tapados con un cierre que debe romperse antes de usar. Ambas muestras deben ser utilizadas después de agitar manualmente su contenido durante un minuto.



Es muy importante que ambos materiales no sean contaminados para que puedan utilizarse, una vez finalizado el estudio. No obstante, en caso de accidente u otro, puede contactarse con los directores del programa para evaluar el posible reenvío de otra cantidad.

Cada laboratorio deberá reportar los resultados analíticos para alguno o todos los componentes de interés, utilizando cualquiera de los métodos analíticos que entienda y que sean idóneos para el uso previsto. También pueden utilizar las normas cubanas vigentes, previa solicitud a los directores del programa.

Para cada componente/método analítico seleccionado, el laboratorio participante deberá realizar cinco determinaciones independientes en condiciones de repetibilidad según ISO 5725-1. Se sugiere utilizar los procedimientos establecidos en cada laboratorio para el control interno de la calidad.

Para cada componente/método analítico seleccionado, cada laboratorio deberá reportar:

- Los cinco valores individuales y la media.
- La masa de la porción de ensayo.
- Breve resumen del método utilizado y referencia bibliográfica en caso de existir.
- Nombre y productor de los MRC utilizados para el control interno de la calidad

Los resultados reportados por cada laboratorio serán tratados de forma estrictamente confidencial. Al final de la evaluación de todos los resultados, los directores del programa enviarán a los laboratorios participantes un informe detallado del análisis estadístico y un Certificado de Análisis de ambas muestras.

Fecha de entrega de resultados: 15 Diciembre/2011



BIBLIOGRAFÍA

- (1) ISO Guide 30:1992, 'Terms and definitions used in connection with reference materials.
- (2) Materiales de Referencia Certificados, Jordi Riu. Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Universitat Rovira i Virgili Pl. Imperial Tàrraco, 143005-Tarragona.
- (3) NC ISO GUÍA 34:1998. Lineamientos del sistema de calidad para la producción de materiales de referencia.
- (4) ISO GUÍA 35:2006. Reference materials – General and statistical principles for certification.
- (5) ISO Guide 31:1981, Reference materials — Contents of certificates and labels.
- (6) ISO 13528:2005(E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- (7) ININ Diciembre de 2002. Métodos estadísticos utilizados en los ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorios.
- (8) NC ISO/IEC GUÍA 43-1: 2000. Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios – Parte 1: desarrollo y funcionamiento de programas de ensayos de aptitud.
- (9) ININ Diciembre de 2002. Requisitos técnicos para la competencia de los organismos coordinadores de programas de ensayos de aptitud.
- (10) Geological Survey of Slovak Republic Geoanalytical Laboratories, CRM ZEOLITE
- (11) National Institute of Standards & Technology (NIST), Report of investigation, Reference Material 8851, CRM Zeolite A
- (12) NC 626:2008 Zeolitas. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico total. Método del cloruro de amonio
- (13) NC 629:2008 Zeolitas naturales. Determinación del contenido de zeolitas, arcilla y calcita mediante análisis térmico
- (14) NC 630:2008 Zeolitas naturales. Determinación del contenido de zeolitas mediante difracción de Rayos-X
- (15) NC 628-1:2008 Zeolitas naturales. Determinación de elementos nocivos. Parte 1: Determinación del contenido de mercurio. Método del vapor frío.
- (16) NC 628-2:2008 Zeolitas naturales. Determinación de elementos nocivos. Parte 2: Determinación de arsénico, cadmio y plomo mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.
- (17) ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- (18) Cilano, C.G., "Desarrollo de procedimientos analíticos para el control de la producción y la exportación de zeolita", Tesis de Maestría, Universidad de La Habana, 2010.
- (19) Steger, H.F. "A re-assessment of the criteria for certification in CCRMP", Geostandards Newsletter 6:1. 17-23, 1982