



## **LABORATORIO DE RAYOS X**

**Cálculo de incertidumbre, límite de detección y de cuantificación  
de los métodos de medidas mediante FRX  
(ABRIL 2009)**

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 AXIOS, 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 ( $\bar{Y}_n$ ) más tres veces la desviación estándar del blanco ( $S_n$ ). Siendo  $n$  el número de veces que se repite la medida.

$$L_D = \bar{Y}_{10} + 3 \cdot S_{10}$$

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 ( $\bar{Y}_n$ ) más diez veces la desviación estándar del blanco ( $S_n$ ).

$$L_D = \bar{Y}_{10} + 10 \cdot S_{10}$$

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 8 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; y para el método de medida de *elementos mayoritarios y trazas (para poca cantidad de muestra)* una pastilla de ácido bórico. 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 CÁLCULO $u_i^2$	DESCRIPCIÓN DE VARIABLES	VALOR DE VARIABLES
$u_{\text{precisión}}^2$	$\left(\frac{S}{\sqrt{p}}\right)^2$	<b>S</b> : desviación estándar de la medida de una muestra cualquiera.	$S_{10}$
		<b>p</b> : número de veces que se mide una muestra para dar el resultado.	1
$u_{\text{trazabilidad}}^2$	$\left(\frac{S_{\text{CRM}}}{\sqrt{m}}\right)^2 + \left(\frac{S}{\sqrt{n}}\right)^2$	<b>S<sub>CRM</sub></b> : desviación estándar de un patrón calculada a partir de una intercomparación.	$S_{\text{CRM}}$
		<b>S</b> : desviación estándar de la medida de un estándar.	$S_{10}$
		<b>m</b> : número de laboratorios que han medido un estándar.	10*
$u_{\text{sesgo}}^2$	$\left(\frac{x_{\text{CRM}} - \bar{X}}{\sqrt{3}}\right)^2$	<b>x<sub>CRM</sub></b> : valor de la magnitud certificado.	$x_{\text{CRM}}$
		<b><math>\bar{X}</math></b> : valor medio de la medida de un patrón.	$\bar{X}_{10}$
$u_{\text{resolución}}^2$	$\left(\frac{R_E}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2$	<b>R<sub>E</sub></b> : valor más pequeño que se puede medir con un determinado método.	0,01%(mayor.) 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 laboratorios, lo cual sobreestima el término de la incertidumbre de la trazabilidad.

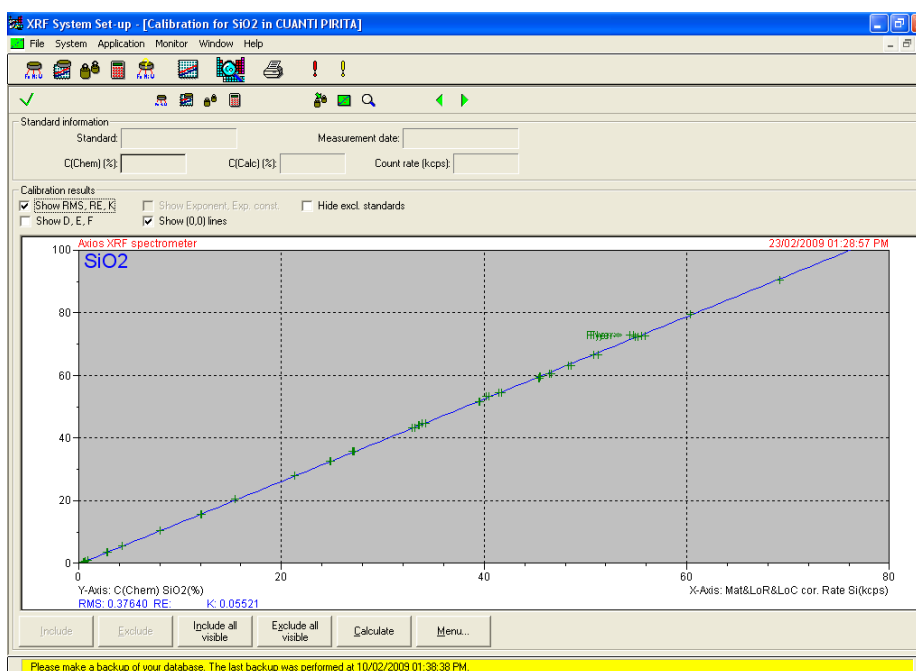


El Laboratorio de Rayos X ofrece a sus usuarios el valor de la incertidumbre expandida de la medida, que se calcula multiplicando la incertidumbre típica, calculada a partir de la ecuación anterior, multiplicada por un factor de cobertura **K**. Debido a la distribución estadística gaussiana de las medidas 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 6 y 10 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, obteniéndose 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<sub>2</sub>) en el método de medida 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.



## LABORATORIO DE RAYOS X

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
<b>SiO<sub>2</sub></b>	%	%	%	%	%	%	%
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

<b>Valor cert.</b>	54,48	35,69	90,36	0,45	5,55	44,05	10,50
<b>Error cert.</b>	0,06	0,07	0,15	-	0,07	0,50	0,15
<b>Desv. cert.</b>	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
<b>u<sup>2</sup><sub>precisión</sub></b>	0,01073	0,00381	0,01071	0,00007	0,00067	0,00508	0,00061
<b>u<sup>2</sup><sub>trazabilidad</sub></b>	0,00303	0,00263	0,00670	0,00170	0,00129	0,00116	0,00174
<b>u<sup>2</sup><sub>sesgo</sub></b>	0,03630	0,01841	0,15550	0,00132	0,00178	0,00000	0,00056
<b>u<sup>2</sup><sub>resolución</sub></b>	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
<b>u<sub>típica</sub></b>	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.

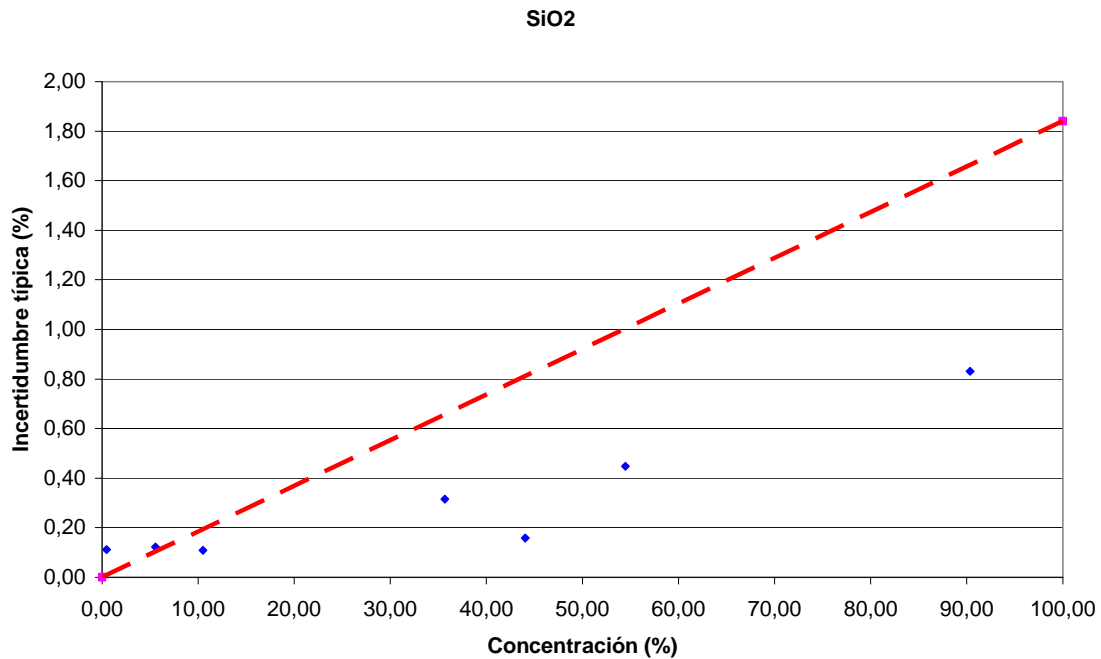
$$\varepsilon_{DC73304} = \frac{u_{DC73304}}{\bar{X}_{DC73304}} = \frac{0,83}{91,04} \approx 0,009$$



Este error relativo multiplicado por el factor de cobertura  $K=2$  es el error relativo “expandido” para el elemento Si (expresado en forma de  $\text{SiO}_2$ ) para el método de análisis de elementos mayoritarios.

$$\varepsilon_{\text{exp}}(\text{Si}) = 2 \cdot 0,009 = 0,018$$

Si se representa la incertidumbre típica calculada para el  $\text{SiO}_2$ , 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 (ABRIL 09)**

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 (en negro) con respecto a los valores certificados (en azul) de las distintas rondas GEOPT.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>L.D.</b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,00	0,02	0,02	0,04
<b>L.C.</b>	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,02	0,08	0,00	0,08	0,06	0,04
<b>E, RELATIVO</b>	0,015	0,007	0,050	0,185	0,033	0,044	0,034	0,039	0,037	0,013	0,188





	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
GEOPT 19	43,09 ± 0,64	22,12 ± 0,16	10,86 ± 0,54	0,10 ± 0,02	4,71 ± 0,15	15,15 ± 0,67	1,36 ± 0,05	0,09 ± 0,00	1,05 ± 0,04	0,04 ± 0,00	0,07 ± 0,01
	43,29 ± 0,49	22,25 ± 0,28	10,76 ± 0,15	0,10 ± 0,00	4,68 ± 0,07	15,29 ± 0,20	1,34 ± 0,03		0,96 ± 0,02		
GEOPT 20	44,02 ± 0,66	7,91 ± 0,06	11,93 ± 0,59	0,18 ± 0,03	21,43 ± 0,70	7,74 ± 0,34	1,12 ± 0,04	0,05 ± 0,00	0,40 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,01
	44,05 ± 0,50	7,95 ± 0,10	11,84 ± 0,16	0,18 ± 0,01	21,43 ± 0,27	7,80 ± 0,12	1,11 ± 0,02		0,38 ± 0,01		
GEOPT 21	72,02 ± 1,08	14,03 ± 0,08	2,31 ± 0,11	0,06 ± 0,01	0,35 ± 0,01	1,15 ± 0,05	3,63 ± 0,12	4,68 ± 0,18	0,31 ± 0,01	0,13 ± 0,00	0,03 ± 0,01
	72,35 ± 0,76	14,03 ± 0,19	2,42 ± 0,04	0,06 ± 0,00	0,38 ± 0,01	1,15 ± 0,02	3,65 ± 0,06	4,67 ± 0,07	0,29 ± 0,01	0,13 ± 0,00	
GEOPT 22	51,69 ± 0,77	14,42 ± 0,11	9,74 ± 0,48	0,13 ± 0,02	6,34 ± 0,21	5,40 ± 0,24	4,37 ± 0,15	3,82 ± 0,15	2,03 ± 0,08	0,85 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	51,76 ± 0,52	14,46 ± 0,30	9,78 ± 0,22	0,13 ± 0,01	6,30 ± 0,23	5,43 ± 0,15	4,38 ± 0,12	4,02 ± 0,11	2,11 ± 0,07	0,85 ± 0,05	
GEOPT 23	79,02 ± 1,18	12,32 ± 0,09	0,60 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,06 ± 0,00	0,30 ± 0,01	4,13 ± 0,14	1,32 ± 0,05	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00
	79,50 ± 0,82	12,35 ± 0,17	0,74 ± 0,02	0,11 ± 0,00		0,29 ± 0,01	4,17 ± 0,07	1,36 ± 0,03	0,06 ± 0,00	0,03 ± 0,00	
GEOPT 23A	10,58 ± 0,16	2,99 ± 0,02	9,41 ± 0,47	44,73 ± 8,27	2,85 ± 0,09	2,54 ± 0,11	3,59 ± 0,12	0,96 ± 0,04	0,54 ± 0,02	0,36 ± 0,00	0,02 ± 0,00
	10,50 ± 0,15	2,93 ± 0,05	8,69 ± 0,13	44,39 ± 0,50	2,82 ± 0,05	2,50 ± 0,04			0,29 ± 0,01	0,35 ± 0,09	
GEOPT 24	72,60 ± 1,09	10,84 ± 0,08	4,56 ± 0,23	0,11 ± 0,02	1,70 ± 0,06	2,27 ± 0,10	2,39 ± 0,08	1,22 ± 0,05	0,45 ± 0,02	0,09 ± 0,00	0,04 ± 0,01
	73,12 ± 0,77	10,80 ± 0,15	4,92 ± 0,08	0,12 ± 0,00	1,77 ± 0,03	2,34 ± 0,04	2,43 ± 0,04	1,28 ± 0,03	0,53 ± 0,01	0,09 ± 0,00	



**ANEXO II: LÍMITE DE DETECCIÓN, LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y ERROR RELATIVO CALCULADOS PARA EL MÉTODO DE MEDIDA DE ELEMENTOS TRAZA (ENERO 09)**

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, así como una comparativa de las medidas obtenidas (en negro) con respecto a los valores certificados (en azul) de las distintas rondas GEOPT,

	Cl (ppm)	Sc (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	As (ppm)
L,D,	52	1	1	1	1	0	1	1	2	0	1
L,C,	85	3	2	3	2	1	4	1	2	1	2
E, RELATIVO	0,384	0,139	0,132	0,093	0,138	0,138	0,097	0,117	0,182	-	0,899

	Se (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)	Sn (ppm)
L,D,	0	0	0	6	2	2	1	0	1	1	3
L,C,	1	0	0	8	4	2	2	1	3	2	3
E, RELATIVO	-	0,572	0,040	0,163	0,265	0,120	0,159	0,633	-	-	0,375

	Sb (ppm)	Te (ppm)	I (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Yb (ppm)	Hf (ppm)
L,D,	3	3	1	3	2	4	4	2	3	1	2
L,C,	4	5	3	7	8	10	12	4	8	2	3
E, RELATIVO	0,285	-	-	0,037	0,234	0,217	0,511	0,550	0,783	0,719	0,320



## LABORATORIO DE RAYOS X

	Ta (ppm)	W (ppm)	Tl (ppm)	Pb (ppm)	Bi (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)
L,D,	1	0	0	0	0	1	0
L,C,	2	1	1	1	1	2	1
E, RELATIVO	0,775	-	0,293	0,274	-	0,161	0,846



## LABORATORIO DE RAYOS X

	Cl (ppm)	Sc (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	As (ppm)
GEOPT 19	192 ± 74	41 ± 6	412 ± 54	38 ± 4	32 ± 4	16 ± 2	581 ± 56	87 ± 10	19 ± 3	0	N,D,
		41 ± 2	453 ± 14	40 ± 2	35 ± 2	20 ± 1	594 ± 18	93 ± 4	19 ± 1		2 ± 0
GEOPT 20	83 ± 32	27 ± 4	160 ± 21	2317 ± 216	81 ± 11	817 ± 113	43 ± 4	61 ± 7	9 ± 2	1	N,D,
		28 ± 1	168 ± 6	2421 ± 60	86 ± 4	871 ± 25	44 ± 2	62 ± 3	9 ± 1		
GEOPT 21	34 ± 13	3 ± 0	12 ± 2	247 ± 23	27 ± 4	6 ± 1	6 ± 1	54 ± 6	22 ± 4	3	3 ± 3
		4 ± 0	14 ± 1	187 ± 7	3 ± 0	6 ± 0	7 ± 0	55 ± 2	22 ± 1	1 ± 0	2 ± 0
GEOPT 22	304 ± 117	10 ± 1	92 ± 12	216 ± 20	31 ± 4	145 ± 20	34 ± 3	108 ± 13	22 ± 4	1	0 ± 0
		10 ± 1	105 ± 8	215 ± 22	36 ± 4	159 ± 13	32 ± 4	115 ± 9	23 ± 2	1 ± 0	
GEOPT 23	79 ± 30	N,D,	1 ± 0	12 ± 1	N,D,	3 ± 0	6 ± 1	30 ± 4	56 ± 10	5	3 ± 3
		3 ± 0						28 ± 1	57 ± 2	5 ± 0	
GEOPT 23A	20173 ± 7748	27 ± 4	1854 ± 244	N,D,	478 ± 66	13284 ± 1836	6018 ± 585	1861 ± 218	16 ± 3	N,D,	65 ± 58
		8 ± 1	469 ± 15		475 ± 15	13100 ± 252	5957 ± 129	1845 ± 48			
GEOPT 24	30 ± 12	9 ± 1	71 ± 9	36 ± 3	7 ± 1	15 ± 2	20 ± 2	52 ± 6	13 ± 2	1	0 ± 0
		11 ± 1	77 ± 3	34 ± 2	12 ± 1	18 ± 1	22 ± 1	54 ± 2	12 ± 1		

	Se (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)	Sn (ppm)
GEOPT 19	1	1 ± 1	3 ± 0	779 ± 127	5 ± 1	10 ± 1	1 ± 0	1 ± 1	3	5	N,D,
				787 ± 23	4 ± 0	10 ± 1				0 ± 0	
GEOPT 20	0	0 ± 0	1 ± 0	19 ± 3	9 ± 2	19 ± 2	1 ± 0	1 ± 1	2	5	N,D,
			1 ± 0	16 ± 1	9 ± 1	17 ± 1				0 ± 0	
GEOPT 21	N,D,	N,D,	273 ± 11	113 ± 18	24 ± 6	165 ± 20	16 ± 3	3 ± 2	N,D,	N,D,	14 ± 5
			272 ± 9	111 ± 4	25 ± 1	168 ± 6	15 ± 1	3 ± 0			13 ± 1
GEOPT 22	0	1 ± 1	61 ± 2	882 ± 143	21 ± 6	289 ± 35	50 ± 8	5 ± 3	N,D,	2	0 ± 0
			63 ± 3	921 ± 40	20 ± 2	288 ± 17	51 ± 5	5 ± 1			3 ± 1
GEOPT 23	0	2 ± 1	2528 ± 100	39 ± 6	10 ± 3	6 ± 1	144 ± 23	0 ±	N,D,	N,D,	166 ± 62
			2501 ± 62		8 ± 1		155 ± 6				
GEOPT 23A	0	31 ± 18	13 ± 1	675 ± 110	71 ± 19	325 ± 39	13 ± 2	505 ± 320	N,D,	35	N,D,
			13 ± 1	683 ± 20	69 ± 3	325 ± 11	13 ± 1	549 ± 17		20 ± 1	
GEOPT 24	0	0 ± 0	35 ± 1	169 ± 27	21 ± 6	122 ± 15	8 ± 1	1 ± 1	N,D,	N,D,	1 ± 0
			36 ± 2	174 ± 6	21 ± 1	123 ± 5	8 ± 0	1 ± 0		3 ± 0	



## LABORATORIO DE RAYOS X

	<b>Sb</b> (ppm)	<b>Te</b> (ppm)	<b>I</b> (ppm)	<b>Cs</b> (ppm)	<b>Ba</b> (ppm)	<b>La</b> (ppm)	<b>Ce</b> (ppm)	<b>Nd</b> (ppm)	<b>Sm</b> (ppm)	<b>Yb</b> (ppm)	<b>Hf</b> (ppm)
<b>GEOPT 19</b>	N,D,	N,D,	0	N,D,	72 ± 17	0 ± 0	6 ± 3	4 ± 2	3 ± 2	2 ± 1	1 ± 0
	0 ± 0			0 ± 0	53 ± 2	1 ± 0	3 ± 0	3 ± 0	1 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
<b>GEOPT 20</b>	N,D,	2	1	N,D,	31 ± 7	0 ± 0	N,D,	N,D,	N,D,	N,D,	1 ± 0
				0 ± 0		0 ± 0	1 ± 0	1 ± 0	1 ± 0	1 ± 0	1 ± 0
<b>GEOPT 21</b>	1 ± 0	0	1	18 ± 1	330 ± 77	28 ± 6	101 ± 52	22 ± 12	5 ± 4	0 ± 0	2 ± 1
	0 ± 0			17 ± 1	344 ± 11	29 ± 1	63 ± 3	26 ± 1	5 ± 0	2 ± 0	
<b>GEOPT 22</b>	N,D,	1	N,D,	N,D,	728 ± 170	58 ± 13	91 ± 46	40 ± 22	11 ± 9	2 ± 1	6 ± 2
	0 ± 0			1 ± 0	755 ± 41	56 ± 3	104 ± 6	47 ± 3	9 ± 1	1 ± 0	
<b>GEOPT 23</b>	8 ± 2	2	2	406 ± 15	28 ± 7	3 ± 1	2 ± 1	5 ± 3	6 ± 5	0 ± 0	0 ± 0
	8 ± 0			403 ± 13	9 ± 1	2 ± 0	7 ± 0	5 ± 0	3 ± 0		
<b>GEOPT 23A</b>	58 ± 17	N,D,	41	N,D,	12501 ± 2922	306 ± 66	255 ± 130	105 ± 58	13 ± 10	N,D,	2 ± 1
	61 ± 3			1 ± 0	3158 ± 75	68 ± 3	110 ± 4	63 ± 3	14 ± 1	10 ± 1	
<b>GEOPT 24</b>	1 ± 0	2	N,D,	3 ± 0	326 ± 76	17 ± 4	32 ± 16	17 ± 9	5 ± 4	2 ± 1	2 ± 1
				2 ± 0	311 ± 10	19 ± 1	38 ± 2	19 ± 1	4 ± 0	2 ± 0	3 ± 0

	<b>Ta</b> (ppm)	<b>W</b> (ppm)	<b>Tl</b> (ppm)	<b>Pb</b> (ppm)	<b>Bi</b> (ppm)	<b>Th</b> (ppm)	<b>U</b> (ppm)
<b>GEOPT 19</b>	N,D,	0	0 ± 0	6 ± 2	N,D,	0 ± 0	2 ± 2
		2 ± 0		5 ± 0			0 ± 0
<b>GEOPT 20</b>	1 ± 1	1	N,D,	3 ± 1	N,D,	N,D,	N,D,
	0 ± 0				0 ± 0		168 ± 6
<b>GEOPT 21</b>	1 ± 1	95	N,D,	26 ± 7	0	19 ± 3	4 ± 3
	3 ± 0	1 ± 0	2 ± 0	25 ± 1	1 ± 0	19 ± 1	5 ± 0
<b>GEOPT 22</b>	3 ± 2	0	N,D,	8 ± 2	N,D,	8 ± 1	4 ± 3
	3 ± 0		0 ± 0	9 ± 2		7 ± 1	2 ± 0
<b>GEOPT 23</b>	84 ± 65	1	12 ± 4	14 ± 4	N,D,	3 ± 0	1 ± 1
	125 ± 5	6 ± 0	14 ± 1			5 ± 0	4 ± 0
<b>GEOPT 23A</b>	N,D,	24	108 ± 32	128 ± 35	5	12 ± 2	4 ± 3
	0 ± 0	75 ± 3	129 ± 5	127 ± 5	3 ± 0	7 ± 0	4 ± 0
<b>GEOPT 24</b>	N,D,	0	N,D,	25 ± 7	N,D,	5 ± 1	N,D,
	1 ± 0		0 ± 0	27 ± 1		5 ± 0	1 ± 0



**ANEXO III: LÍMITE DE DETECCIÓN, LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN Y ERROR RELATIVO CALCULADOS PARA EL MÉTODO DE MEDIDA DE ELEMENTOS MAYORITARIOS Y TRAZA PARA POCA CANTIDAD DE MUESTRA (ENERO 09)**

A continuación se presentan los valores calculados para los límites de detección y de cuantificación y error relativo\* de los distintos elementos para el método de medida de elementos mayoritarios y elementos traza, así como una comparativa de las medidas obtenidas (en negro) con respecto a los valores certificados (en azul) de las distintas rondas GEOPT,

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	SO3
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>L,D,</b>	0,12	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01	0,08	0,01	0,01	0,00	0,06
<b>L,C,</b>	0,27	0,01	0,05	0,01	0,02	0,01	0,12	0,01	0,02	0,01	0,08
<b>E, RELATIVO</b>	0,103	0,216	0,436	0,254	0,250	0,170	0,149	0,106	0,457	0,871	0,082

	As	Ba	Cl	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
<b>L,D,</b>	12	217	45	25	56	76	21	36	69	4	46	37	16	30
<b>L,C,</b>	17	334	151	35	81	113	26	47	109	4	53	49	35	39
	Rb	Sc	Sm	Sr	Ta	Th	Tl	V	U	W	Y	Yb	Zn	Zr
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
<b>L,D,</b>	31	26	8	32	26	66	16	19	15	34	22	2	62	41
<b>L,C,</b>	39	44	11	38	50	77	25	37	19	63	24	2	71	50

\* Como consecuencia de la cantidad de muestra utilizada los valores medidos de elementos traza son orientativos, por tanto sólo se han calculado los errores de los elementos mayoritarios.



## LABORATORIO DE RAYOS X

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
GEOPT 19	42,23 ± 4,35	21,68 ± 4,68	10,29 ± 4,48	0,09 ± 0,02	4,44 ± 1,11	16,66 ± 2,83	1,34 ± 0,20	0,12 ± 0,01	0,65 ± 0,30	0,04 ± 0,04	0,06 ± 0,01
	43,29 ± 0,49	22,25 ± 0,28	10,76 ± 0,15	0,10 ± 0,00	4,68 ± 0,07	15,29 ± 0,20	1,34 ± 0,03		0,96 ± 0,02		
GEOPT 20	41,97 ± 4,32	6,66 ± 1,44	13,97 ± 6,09	0,20 ± 0,05	21,33 ± 5,33	8,33 ± 1,42	1,04 ± 0,16	0,06 ± 0,01	0,31 ± 0,14	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,00
	44,05 ± 0,50	7,95 ± 0,12	11,84 ± 0,16	0,18 ± 0,01	21,43 ± 0,27	7,80 ± 0,12	1,11 ± 0,02		0,38 ± 0,01		
GEOPT 21	73,49 ± 7,57	12,82 ± 2,77	2,55 ± 1,11	0,06 ± 0,02	0,52 ± 0,13	0,92 ± 0,16	3,41 ± 0,51	4,24 ± 0,45	0,21 ± 0,10	0,12 ± 0,10	0,03 ± 0,00
	72,35 ± 0,76	14,03 ± 0,19	2,42 ± 0,04	0,06 ± 0,00	0,38 ± 0,01	1,15 ± 0,02	3,65 ± 0,06	4,67 ± 0,07	0,29 ± 0,01	0,13 ± 0,00	
GEOPT 22	52,79 ± 5,44	13,55 ± 2,93	10,53 ± 4,59	0,12 ± 0,03	4,67 ± 1,17	5,08 ± 0,87	4,40 ± 0,66	4,70 ± 0,50	1,65 ± 0,75	0,67 ± 0,58	0,04 ± 0,00
	51,76 ± 0,52	14,46 ± 0,30	9,78 ± 0,22	0,13 ± 0,01	6,30 ± 0,23	5,43 ± 0,15	4,38 ± 0,12	4,02 ± 0,11	2,11 ± 0,07	0,85 ± 0,05	
GEOPT 23	77,69 ± 8,00	12,93 ± 2,79	0,79 ± 0,35	0,10 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	4,33 ± 0,65	1,26 ± 0,13	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,04	0,01 ± 0,00
	79,50 ± 0,82	12,35 ± 0,17	0,74 ± 0,02	0,11 ± 0,00			0,29 ± 0,01	4,17 ± 0,07	1,36 ± 0,03	0,06 ± 0,00	0,03 ± 0,00
GEOPT 24	70,05 ± 7,32	12,22 ± 2,64	6,05 ± 2,63	0,14 ± 0,04	2,62 ± 0,66	2,41 ± 0,41	2,07 ± 0,31	1,82 ± 0,19	0,46 ± 0,21	0,10 ± 0,09	0,07 ± 0,01
	73,12 ± 0,77	10,97 ± 0,15	4,92 ± 0,08	0,12 ± 0,00	1,77 ± 0,03	2,34 ± 0,04	2,43 ± 0,04	1,28 ± 0,03	0,53 ± 0,01	0,09 ± 0,00	

