

## 1. INTRODUCCION

El propósito principal de la Geoquímica, es por un lado, determinar cuantitativamente la composición de la Tierra y sus partes, y por otro, la formulación de los principios que rigen esta distribución (Henderson, 1982; Richardson y McSween, 1989). Allègre y Michard (1974) han considerado a la Tierra como un gran sistema fisicoquímico (Figura 1.1), en el que gran parte de los procesos que ocurren se encuentran relacionados a la migración de elementos y reacciones químicas.

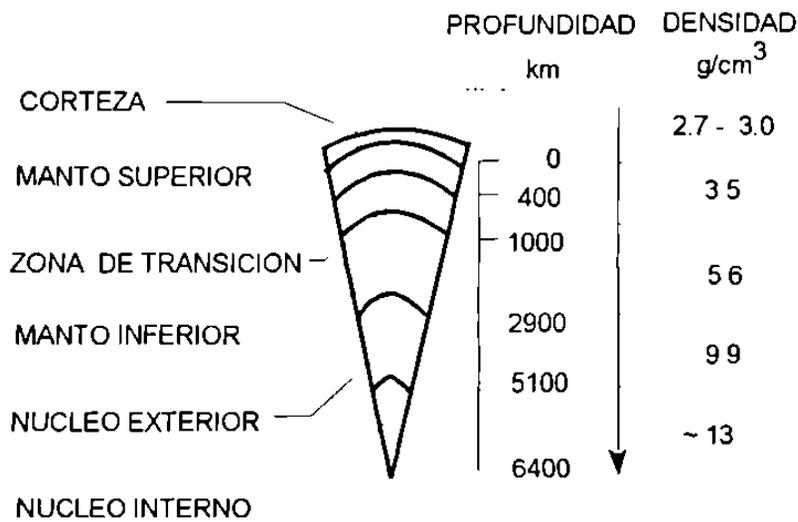


Figura 1.1 : Esquema que muestra las principales capas terrestres.

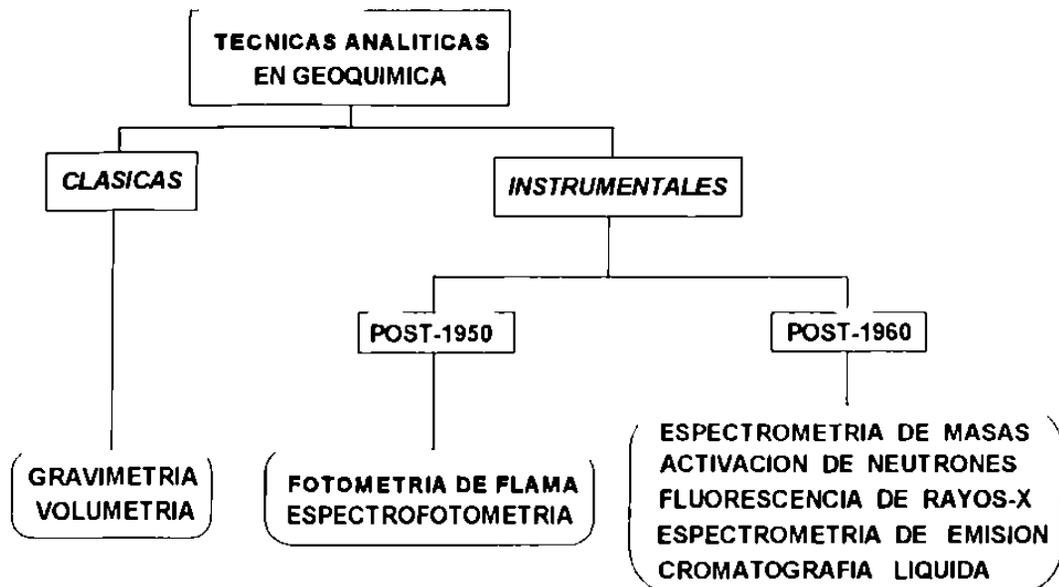
Para la resolución de los más variados problemas en Ciencias de la Tierra se ha utilizado, en muchas ocasiones, información geoquímica, por ejemplo en prospección minera (Govett, 1983), geotermia (Verma, 1990), eventos globales en la historia de la Tierra (Álvarez y Asaro, 1990; Courtillot, 1990), etc. La importancia de los datos geoquímicos ha aumentado constantemente, gracias al desarrollo de métodos que involucran técnicas altamente instrumentalizadas que permiten determinar con precisión y exactitud los contenidos de los elementos de una muestra, aún si se encuentran en concentraciones extremadamente bajas (< 1 ppm).

## 1.1 El análisis químico de materiales geológicos

Es importante señalar que, el análisis de rocas y minerales podría aparecer como una simple aplicación de análisis inorgánico. Sin embargo, el desarrollo de metodologías analíticas en este campo implica un conocimiento muy completo sobre las propiedades fisicoquímicas y geoquímicas del elemento a analizar y la naturaleza de la matriz, la cual en la mayoría de los casos es bastante compleja (Potts, 1987). El análisis químico de rocas puede dividirse en tres grandes secciones (Velasco y Verma, 1996a):

1. Análisis de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P), cuya composición se expresa como un porcentaje en peso de su óxido más común. En ocasiones, se reportan datos de Fe total y Fe<sup>+2</sup> por separado. Adicionalmente, junto a estos elementos se reportan H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, o pérdida por ignición (*loss on ignition*, LOI).
2. Análisis de elementos traza, constituyentes que presentan una concentración que se expresa en ppm (partes por millón) o ppb (partes por billón). Entre los más frecuentemente analizados se encuentran Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, Ga, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, lantánidos (La-Lu), Cs, Be, Th, U, Ag, B, Sn, Pb, As, Sb, Se, Te, Hg, Mo y Bi; con un menor frecuencia son determinados elementos del grupo del Pt y Au.
3. Análisis isotópico, encaminado a establecer las relaciones de abundancia de núclidos importantes existentes en la roca. Estas relaciones tienen aplicación en (a) geocronología, como la relación <sup>40</sup>K/<sup>40</sup>Ar (Geyh y Schleicher, 1990), ó (b) petrología, como la relación <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (Cox et al., 1979).

La gran complejidad de la matriz a analizar implica la aplicación de técnicas analíticas diversas. La Figura 1.2 presenta una clasificación de técnicas analíticas aplicadas en Geoquímica. De este grupo, el análisis por activación de neutrones (p.ej., Aota et al., 1994) y la espectrometría de masas (p.ej., Garbe-Schönberg, 1993) se consideran las más precisas y exactas, especialmente en el caso del análisis de elementos traza.



**Figura 1.2 : Clasificación de las técnicas analíticas aplicadas en Geoquímica (Velasco y Verma, 1996a).**

Sin embargo, estas técnicas son, en general, sumamente complejas en su implementación y altamente costosas (Henderson, 1983). Esto ha motivado, especialmente en países que se encuentran en desarrollo, la búsqueda de alternativas que reúnan bajos costos, así como alta precisión y exactitud.

## 1.2 Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica (MIRG)

En la Figura 1.3 se muestra un esquema simplificado de las etapas que conforman el análisis geoquímico de materiales geológicos. Tal como se señala en este diagrama, la obtención de datos geoquímicos confiables requiere, de manera indispensable, del análisis de Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica (MIRG) dentro del programa de calibración de la técnica analítica y previo al análisis de muestras de campo (Johnson, 1991).

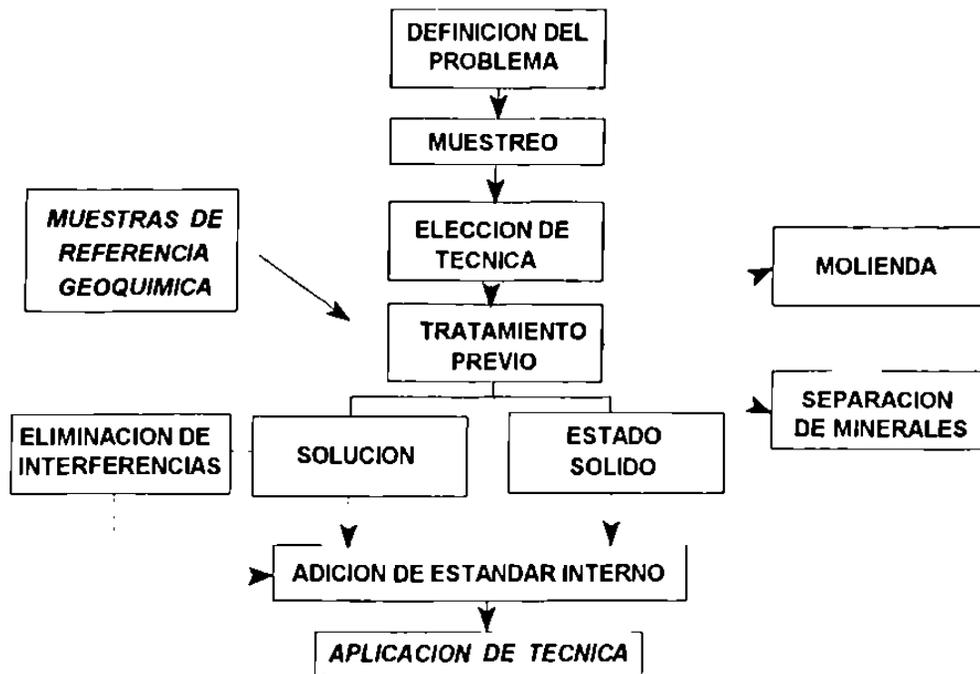


Figura 1.3 : Esquema general del análisis químico de materiales geológicos (Velasco y Verma, 1996a).

Una MIRG puede ser definida como una muestra de roca o mineral finamente dividida, de una homogeneidad tan alta como sea posible y de una composición tan exactamente conocida como sea posible, en términos de todos sus constituyentes de interés (Abbey, 1992). Una amplia selección de MIRG (~300) es disponible para su uso en laboratorios geoquímicos, siendo empleadas en la calibración de nuevos métodos analíticos y para controlar la precisión, exactitud y sensibilidad del análisis de rutina (Govindaraju, 1989; Potts *et al.*, 1992).

La estimación de valores confiables de concentración para cada elemento en las MIRG ha sido motivo de una discusión continua entre los miembros de la comunidad geoquímica (p.ej. Lister, 1982; Abbey y Rosseau, 1985; Abbey, 1992). Los esquemas, que se han propuesto con este fin, se clasifican en tres categorías:

1. Método de "Laboratorios Selectos": Los "valores más probables" son calculados utilizando datos generados por un grupo de laboratorios con una "alta" eficiencia (Abbey, 1983).

2. Métodos estadísticos relacionados a parámetros de tendencia central: Se basan en la colección de un gran número de datos, generados por laboratorios alrededor del mundo, y la estimación de indicadores de tendencia central, tal como modas, medianas y medias ponderadas. Estos parámetros se consideran resistentes a la influencia de valores desviados o "outliers" (identificados en base a una serie de pruebas estadísticas) presentes en la población (Ellis y Steele, 1982; Lister, 1982) y han sido utilizados en la evaluación de datos compilados en varios MIRG (Govindaraju, 1987; Govindaraju *et al.*, 1994; Abbey, 1992).
3. Métodos estadísticos relacionados a valores desviados o "outliers": En estos esquemas se realiza la colección de un gran número de datos analíticos, la identificación y eliminación de valores desviados, aplicando una serie de pruebas estadísticas, y el cálculo final de una media aritmética y otros parámetros estadísticos de los datos remanentes. Algunos autores han aplicado los valores  $\pm 2\sigma$  o  $\pm 3\sigma$  como criterios para identificar valores desviados (p.ej. Stoch y Steele, 1978; Gladney *et al.*, 1991; Itoh *et al.*, 1993). Por otro lado, Dybczynski (1980) ha propuesto un esquema estadístico en el que observaciones aberrantes son identificados y eliminados aplicando cuatro pruebas (coeficiente de sesgo o "skewness",  $S_k$ ; coeficiente de aplastamiento o "kurtosis",  $K_u$ ; prueba de Dixon,  $D_i$ ; prueba de Grubbs,  $G_r$ ). Finalmente, la media aritmética es evaluada con los datos remanentes y reportada como un valor de "consenso".

### 1.3 Los elementos mayores

Como ya se ha mencionado, los elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) son aquellos que predominan en cualquier análisis de rocas ígneas. Junto al oxígeno, son la base de los principales minerales presentes en la corteza terrestre. Este grupo de elementos ha tenido cuatro aplicaciones en geoquímica (Rollinson, 1993):

1. Los elementos mayores han sido utilizados ampliamente en petrología ígnea, y de manera reciente en rocas sedimentarias, en la clasificación y nomenclatura de rocas.

2. La segunda aplicación de los datos de elementos mayores es la construcción de diagramas de variación, en donde se les gráfica en espacios binarios (x-y) y ternarios (x-y-z). Este tipo de diagramas se utilizan para mostrar la relación existente entre elementos en una serie de datos y de la cual algunos procesos geoquímicos pueden ser reconocidos.
3. Las concentraciones de elementos mayores pueden ser utilizadas para desarrollar balances de masa de los procesos petrológicos involucrados en la formación de una serie de rocas, cuando se dispone de información relacionada a la composición de los minerales.
4. Los datos de elementos mayores se pueden graficar sobre diagramas de fases, preparados bajo condiciones fisicoquímicas controladas. A partir de estos diagramas pueden inferirse las condiciones en las cuales se dio la cristalización de las rocas estudiadas.

#### 1.4 El análisis químico de elementos mayores

Los primeros esquemas de análisis químico para la determinación de elementos mayores se desarrollaron a finales del siglo XIX. Posteriormente, alrededor de 1920, se publicaron dos compendios sobre análisis de rocas (Washington, 1918; Hillebrand, 1919). En esta época las únicas técnicas bien establecidas eran de tipo gravimétrico y volumétrico. A partir de 1950, debido al avance del análisis químico y la electrónica, se establecieron la fotometría de llama y la espectrofotometría. Kirschenbaum (1983) preparó un compendio sobre el análisis químico clásico de rocas. Sin embargo, estas técnicas presentan dos desventajas evidentes. El análisis de los elementos es individual y usualmente las determinaciones se ven afectadas por interferencias de matriz o inter-elemento.

Esta situación cambió fuertemente, con el advenimiento de técnicas instrumentales para análisis multi-elemento, especialmente en el caso de la fluorescencia de rayos-X (FX). Actualmente, esta es la técnica más ampliamente utilizada en el análisis de elementos mayores y algunos a nivel traza (Govindaraju *et al.*, 1994). La determinación puede realizarse de manera rápida

como de "contracción lantánida" (Shanon, 1976), tal como se muestra en la Figura 1.4.

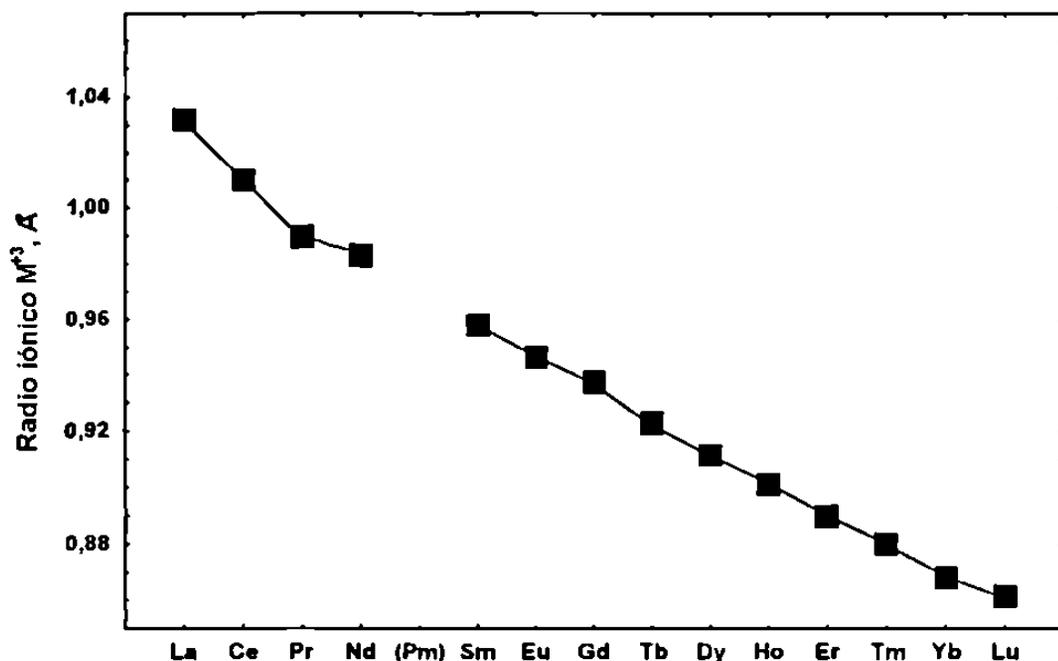


Figura 1.4 : Variación del radio iónico ( $r^3$ ) en la familia de lantánidos (Shanon, 1976).

Este fenómeno es el resultado de la protección de los electrones que se encuentran en el orbital  $f$ . La protección ocasionada por la naturaleza de los orbitales  $f$  causa que, por cada electrón añadido, se tenga una interacción electrostática en aumento hacia el núcleo, con la consecuente disminución en el radio iónico.

Los elementos Sm, Eu y Yb, en contraste a los otros lantánidos, forman especies estables +2, que pueden actuar como agentes reductores fuertes. Los radios iónicos de estas especies presentan valores similares a los del  $\text{Ca}^{+2}$  (0.94 Å) y el  $\text{Sr}^{+2}$  (1.29 Å). Este hecho es de gran importancia en reacciones de sustitución en el estado sólido.

Los estados de oxidación superiores a +3 son poco frecuentes. El Ce forma una especie estable de +4, la cual es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa ( $E^\circ = + 1.74 \text{ V}$ ), aunque la reacción con el agua es lo suficientemente

lenta como para permitir su existencia (Lagowski, 1973).

Por otro lado, los enlaces de las especies de lantánidos  $M^{+n}$  son en principio iónicos, con una mínima contribución covalente. De este modo, las sales de lantánidos exhiben altos puntos de fusión y conductividades apreciables.

En cuanto a su química de coordinación (Huheey, 1981), los elementos lantánidos exhiben una pobre tendencia a la formación de compuestos de coordinación. Este comportamiento se explica en base a una interacción limitada entre el ligando y los orbitales  $4f$ , lo que provoca campos de estabilización débiles y números de coordinación altos (6 a 9).

Entre los ligandos utilizados para formar quelatos destacan: el agua, el ácido etilendiamino-tetra acético (EDTA), la antipirina (AP), la N,N-dimetilacetamina (DMA), el ácido dietilentriamino-penta acético (DTPA), el 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) y el ácido 2,2'-(1,8-dihidroxi-3,6-disulfonaftalen-2,7-bisazo)-bisbencenarsónico (Arsenazo III).

De manera particular, el proceso de acomplejación con Arsenazo III ha sido muy utilizado, en concentraciones de  $\sim 1.5 \times 10^{-4}$  M en soluciones acéticas reguladoras, para la detección espectrofotométrica de los lantánidos (p. ej., Savvin, 1961). Los complejos Arsenazo III- $Ln^{+3}$  son de un color azul intenso, presentando un máximo de absorbancia a  $\sim 658$  nm (pH = 2.5-4.6). Su aplicación se debe principalmente a la gran selectividad hacia lantánidos, en relación a metales como  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  y  $Pb^{+2}$ .

## 1.7 Propiedades geoquímicas de lantánidos

La abundancia relativa de los lantánidos en el sistema solar se ha estimado a partir de información recabada en meteoritos de tipo condritas carbonáceas y de estudios espectrales en estrellas jóvenes.

El patrón de abundancias cósmicas de lantánidos (Figura 1.5) muestra una alternancia rítmica entre elementos pares y nones, fenómeno conocido como Regla de Oddo-Harkins (Cameron, 1973).

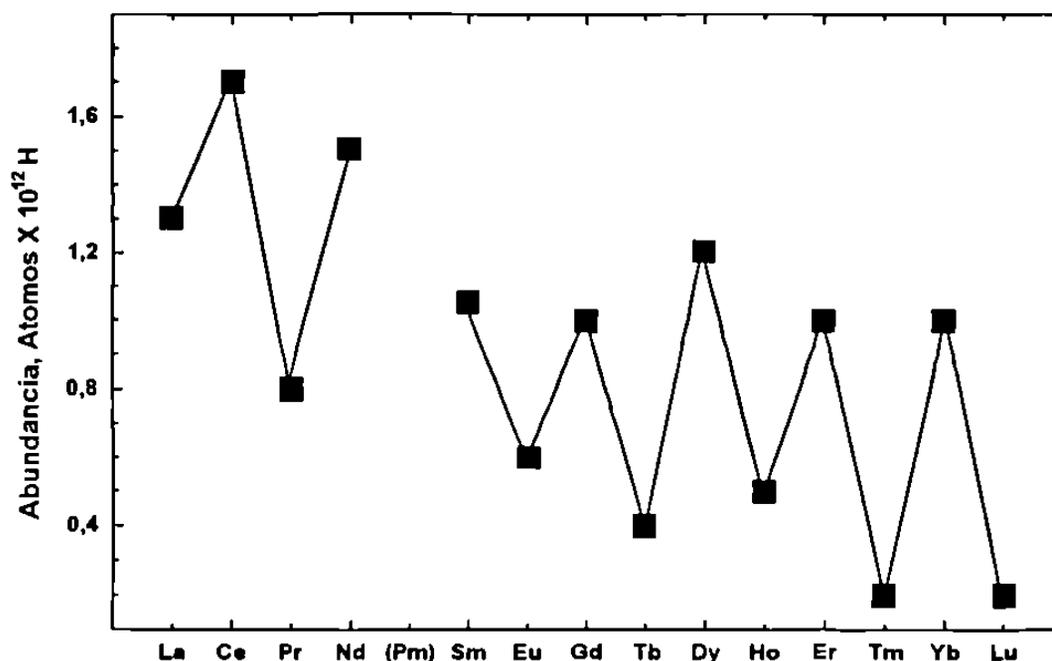


Figura 1.5: Patrón de abundancias cósmicas para el grupo de lantánidos (Cameron, 1973).

La estimación de la abundancia de lantánidos en la Tierra total ha implicado una dificultad mayor, ya que es necesario asumir la composición de las capas que forman el planeta (núcleo, manto y corteza), así como la proporción de cada una de ellas. Sin embargo, dos ideas claras se han establecido: (a) la Tierra, al igual que los demás planetas interiores, se ha formado a partir de la condensación de materiales de composición similar a los meteoritos de tipo condrítico, y (b) en el proceso de la evolución del planeta, los lantánidos se han distribuido preferentemente en la corteza, como se muestra en la Figura 1.6 (Cox, 1989).

Los lantánidos, en la naturaleza, se presentan en un estado de oxidación +3, aunque son bien conocidos los casos de  $Ce^{+4}$  y  $Eu^{+2}$ . Son clasificados como elementos litófilos, es decir presentan una fuerte afinidad por el oxígeno, así como en minerales de tipo óxido o silicato. Se encuentran ampliamente distribuidos en las rocas de la corteza terrestre (Henderson, 1983). Sin embargo, las concentraciones en la mayor parte de las rocas son del orden de ppm (o aún ppb). Existen algunas excepciones, como los yacimientos de monazita (~50% como  $Ln_2O_3$ ).

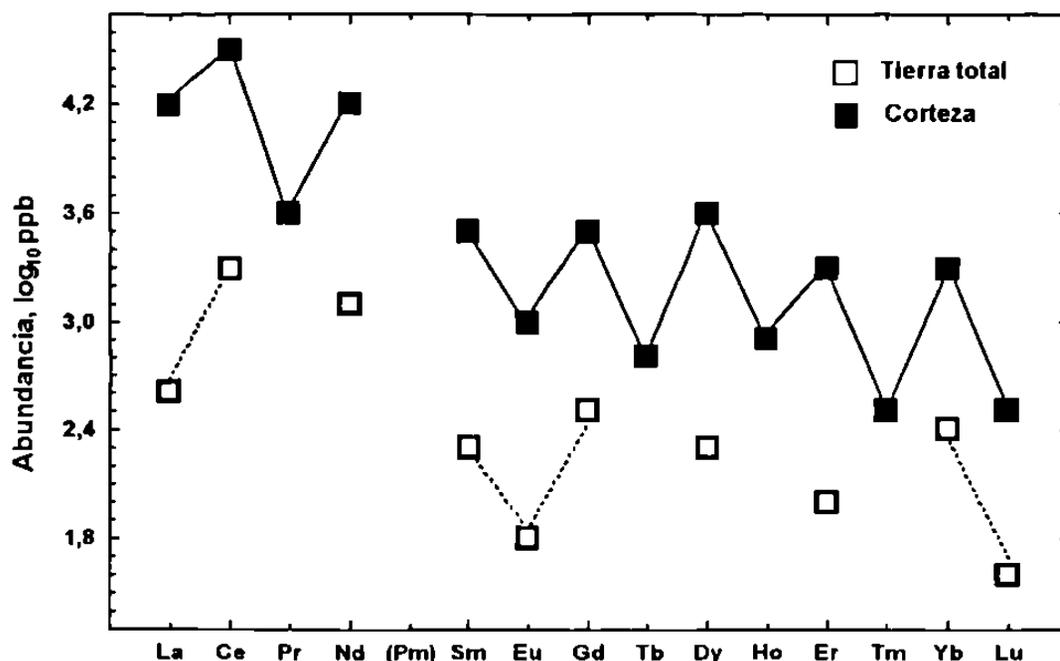


Figura 1.6 : Composición química promedio de lantánidos en la Tierra total y en la corteza, expresada en  $\log_{10}$  ppb (Cox, 1989).

Al igual que otros elementos traza, los lantánidos presentan el fenómeno de fraccionación entre dos fases durante el desarrollo de los diversos procesos que afectan a las rocas (Coryell *et al.*, 1963). Esta distribución está gobernada por factores composicionales, condiciones de óxido-reducción, fugacidad de oxígeno, temperatura y presión.

De esta manera, por ejemplo, la fraccionación se puede llevar a cabo entre magma y cristales en los procesos de consolidación y fusión parcial de rocas ígneas. Este fenómeno ha sido utilizado como herramienta en la construcción de modelos geoquímicos sobre el origen y evolución de complejos magmáticos (Hanson, 1980; Rollinson, 1993).

## 1.8 El análisis químico de lantánidos

En principio, la pequeña diferencia en radio iónico (Figura 1.4) es la base para cualquier procedimiento de separación de estas especies, desde los procedimientos clásicos hasta los métodos instrumentales (Henderson, 1983). Entre los métodos que han sido aplicados para la determinación de lantánidos en

materiales geológicos se encuentran (Kantipuly y Westland, 1988; Verma y Velasco, 1996):

1. Espectrometría de masas (MS)
2. Métodos Nucleares (NM)
3. Espectrometría de emisión atómica (ES)
4. Espectrometría de fluorescencia de rayos-X (XF)
5. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (LC)
6. Espectrometría de Absorción Atómica (AA)
7. Métodos espectrofotométricos (SP)

En la Figura 1.7 se presenta la distribución, en función de la técnica analítica, de datos analíticos para lantánidos en veintiséis MIRG de tipo roca ígnea, colectados de cuarenta y ocho publicaciones periódicas del área de química y geología entre 1951 y 1993 (Verma y Velasco, 1996).

Tal como se observa en este diagrama, la mayor parte de los datos disponibles para La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Tm, y Lu han sido determinados por medio de NM. MS y ES son otras técnicas aplicadas normalmente en la determinación de lantánidos. De estas técnicas, la MS se ha aplicado para determinar los lantánidos que se presentan en concentraciones más bajas (Pr, Gd, Dy, Ho, Er, y Tm). Sin embargo, estas tres técnicas involucran grandes inversiones económicas en instalación y mantenimiento, inversiones no accesibles en muchos casos para países en desarrollo.

Los métodos de XF han sido aplicados generalmente para la determinación de lantánidos ligeros (La-Nd) y, sólo en algunos casos, al grupo completo con un procedimiento previo de separación por intercambio iónico. Por otro lado, poca información analítica ha sido generada utilizando las técnicas AA y SP.

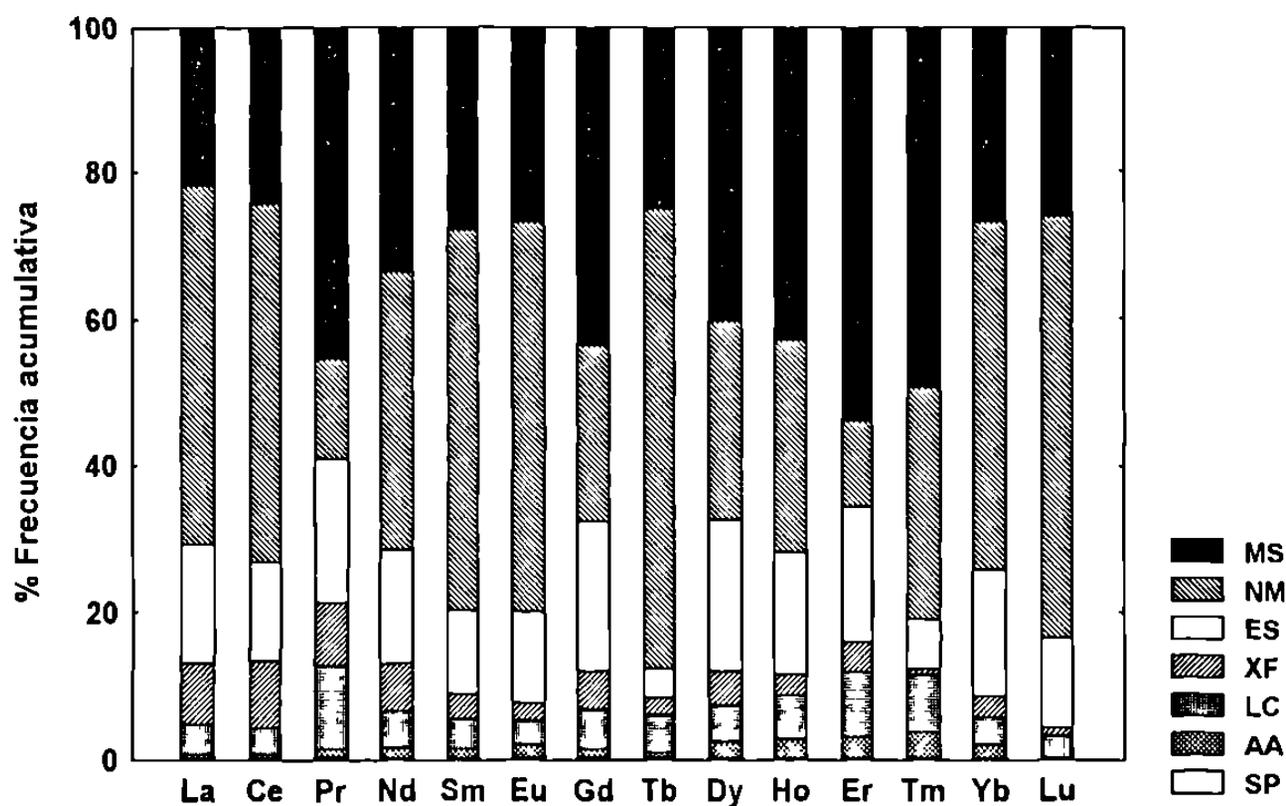


Figura 1.7 : Porcentaje de frecuencia acumulativa de lantánidos en veintiséis MIRG , como función de las técnicas analíticas aplicadas (Verma y Velasco, 1996).

En los últimos dos décadas, se han desarrollado métodos cromatográficos de líquidos que se han aplicado para el análisis de metales (p.ej., Cassidy y Elchuk, 1980). Sin embargo, existen pocos reportes en la literatura sobre la aplicación de estos métodos al análisis de lantánidos en materiales geológicos. En general, se han aplicado dos metodologías: una que involucra un intercambio iónico clásico y otra que aprovecha la formación de un sistema de par-iónico (Kumar, 1994). Finalmente, la cromatografía líquida de alta resolución (LC) es una técnica analítica con una gran versatilidad, lo cual puede ser aprovechado en estudios geoquímicos de elementos traza (p.ej. Verma, 1996a).

## 1.9 Objetivos

### 1.9.1 Objetivo general

Desarrollar aspectos básicos del análisis químico de materiales geológicos, como una preparación para realizar en el futuro estudios de interpretación geoquímica.

### 1.9.2 Objetivos específicos

1. Aplicar una metodología totalmente objetiva, siguiendo criterios estadísticos, para evaluar la concentración de lantánidos en MIRG.
2. Evaluar las técnicas analíticas más utilizadas en el análisis geoquímico de lantánidos, siguiendo una metodología estadística.
3. Estandarizar un sistema de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (LC) para el análisis de lantánidos, siguiendo un método de Cromatografía de Par-Iónico.
4. Calibrar, utilizando una serie de MIRG, un sistema de Fluorescencia de Rayos-X (XF) para el análisis de elementos mayores en rocas ígneas.
5. Realizar un estudio petrográfico y geoquímico de elementos mayores en el complejo volcánico de la Sierra de Chichinautzin (D.F.-Edo. de México-Morelos).

## 2. EVALUACION ESTADISTICA DE MIRG

Como se ha mencionado, la composición química más probable de las MIRG es una información útil durante el proceso de calibración de técnicas analíticas (Abbey, 1992). En el presente capítulo se describe el proceso aplicado para establecer la composición más probable de lantánidos en un grupo seleccionado de MIRG. La metodología consistió en las siguientes etapas:

- 2.1 Selección del grupo de MIRG.
- 2.2 Búsqueda en la literatura y compilación de información sobre datos analíticos de lantánidos para las MIRG seleccionadas.
- 2.3 Aplicación de pruebas estadísticas para la detección y eliminación de valores desviados en las poblaciones de datos analíticos.
- 2.4 Evaluación de la composición más probable de lantánidos en las MIRG.

### 2.1 Selección del grupo de MIRG

Engels y Ingamells (1977) han señalado que la aplicación de una MIRG en procedimientos para los que no fue preparada o certificada puede conducir a resultados erróneos y a un gasto enorme de tiempo y esfuerzo. Por esta razón, se tomaron en cuenta los siguientes criterios en la selección del grupo:

1. Fueron seleccionadas MIRG de tipo rocas ígneas, tanto de tipo extrusivo (magma consolidado en superficie) como de tipo intrusivo (magma consolidado bajo la superficie), ya que la finalidad del programa es el análisis de rocas que se originaron por procesos magmáticos.
2. En la selección se buscó contar con un grupo de MIRG que cubriera el intervalo composicional en que se presentan normalmente las rocas ígneas (40-75% en  $\text{SiO}_2$ ).

De esta forma, veinticuatro MIRG fueron seleccionadas (Tabla 2.1). De ellas, nueve distribuidas por el Servicio Geológico de los EE.UU. (USGS, U.S. Geological Survey) y el resto provenientes del Servicio Geológico del Japón (GSJ, Geological Survey of Japan).

Tabla 2.1 : MIRG de tipo rocas ígneas compiladas en este estudio.

Fuente	Origen de Roca	MIRG	Tipo de Roca	Referencia
USGS	■	GSP-1	granodiorita	Flanagan, 1967
	■	G-1	granito	Fairbain, 1951
	■	G-2	granito	Flanagan, 1967
	■	W-1	diabasa	Fairbain, 1951
	■	W-2	diabasa	Flanagan, 1984
	□	BCR-1	basalto	Flanagan, 1967
	□	BHVO-1	basalto	Flanagan, 1976
	□	BIR-1	basalto	Flanagan, 1984
	□	AGV-1	andesita	Flanagan, 1967
GSJ	■	JP-1	peridotita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JGb-1	gabro	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JG-1	granodiorita	Ando, 1967
	■	JG-3	granodiorita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JG-1a	granodiorita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JG-2	granito	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JB-1	basalto	Kurasawa, 1968
	□	JB-2	basalto	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JB-3	basalto	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JB-1a	basalto	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JA-1	andesita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JA-2	andesita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JA-3	andesita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JR-1	riolita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JR-2	riolita	Ando <i>et al.</i> , 1987

Claves: USGS = U.S. Geological Survey, GSJ = Geological Survey of Japan; □ = roca extrusiva; ■ = roca intrusiva.

Una descripción de las características y la composición química en elementos mayores de las MIRG puede consultarse en el Anexo I. El intervalo composicional en %SiO<sub>2</sub> y %Na<sub>2</sub>O + % K<sub>2</sub>O que cubren las muestras seleccionadas se presenta en la Figura 2.1. Por otro lado, y como se discutirá posteriormente, este diagrama, conocido como TAS (Total Alkali-Silica), es utilizado en la clasificación química de las rocas volcánicas (Le Bas *et al.*, 1986; Wilson, 1989).

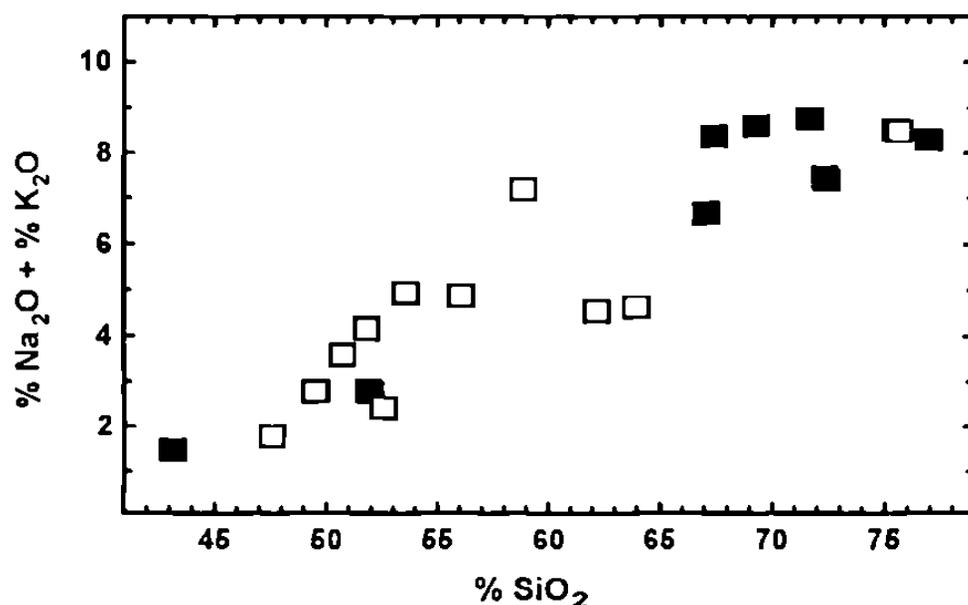


Figura 2.1 : Diagrama %Na<sub>2</sub>O + %K<sub>2</sub>O vs. %SiO<sub>2</sub> (referidos como porcentaje en peso), en que se grafican datos para las veinticuatro MIRG seleccionadas. El símbolo □ corresponde a rocas extrusivas, mientras que el símbolo ■ a rocas intrusivas.

## 2.2 Búsqueda de literatura y construcción de bases de datos

Después de seleccionar el grupo de MIRG de interés, se realizó una búsqueda sobre los contenidos de lantánidos que se reportan en la literatura para estas muestras de referencia y las técnicas utilizadas en su determinación. En un desarrollo inicial (Velasco y Verma, 1993), la revisión se realizó tomando como base los artículos "GeostandaRef Corner", que publica anualmente la revista *Geostandards Newsletter*.

Sin embargo, en la metodología actual se revisaron servicios bibliográficos (p.ej. *Chemical Abstracts*, *Geological Abstracts*, etc). En este punto, cabe mencionar que la búsqueda de información resultó muy complicada, ya que estos servicios han incluido en sus índices, hace relativamente poco tiempo, el término "estándares geoquímicos" y sus equivalentes.

De esta manera, cuarenta y ocho publicaciones periódicas, especializadas en química analítica, geología, petrología y geoquímica, fueron consultadas en el período 1951-1994 (Tabla 2.2). A esta información se suma la consultada en libros y reportes institucionales. Para cada artículo, reporte o libro consultado, fue recopilada la siguiente información: a) nombre de la MIRG analizada, b) contenido de lantánidos (La-Lu) en ppm, c) técnica analítica aplicada, y d) referencia bibliográfica. Para realizar la compilación y manejo estadístico de estos datos, se utilizó el programa comercial STATISTICA 5.0 for MS WINDOWS (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, 1986-1995).

**Tabla 2.2 : Publicaciones periódicas consultadas (1951-1993).**

Publicación periódica	Publicación periódica
American Journal of Science	Journal of Analytical Atomic Spectroscopy
American Mineralogist	Journal of Chromatography
Anales del Instituto de Geofísica ( UNAM)	Journal of Geochemical Exploration
Analisis	Journal of Petrology
Analyst	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Analytica Chimica Acta	Journal of Research of the USGS
Analytical Chemistry	Journal of the Geological Society (London)
Analytical Proceedings	Journal of the South American Earth Sciences
Atomic Spectroscopy	Journal of the Volcanology and Geothermal Research
Bulletin of Chemical Society of Japan	Lanthanide and Actinide Research
Bulletin of Volcanology	Lithos
Canadian Journal of Earth Sciences	Marine Geology
Chemical Geology	Mineralogical Magazine
Comptes-Rendus H.S.l'Académie des Sciences	Nature
Contributions to Mineralogy and Petrology	Precambrian Research
Earth and Planetary Science Letters	Proceedings of the Ocean Drilling Program
Economic Geology	Radiochemical and Radioanalytical Letters
Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie	Sedimentology
Geochemistry International	Science
Geochemical Journal	National Institute for Metallurgy Report (South Africa)
Geochimica et Cosmochimica Acta	Talanta
Geofísica Internacional	U.S. Geological Survey Bulletin
Geology	U.S. Geological Survey Professional Paper
Geostandards Newsletter	X-Ray Spectrometry

Los archivos principales de cada MIRG fueron separados en archivos secundarios en función de la técnica analítica. De esta manera, por ejemplo, fue preparado el archivo principal BCR1.STA, que contenía toda la información recopilada de lantánidos para este basalto, y los archivos secundarios BCR1MSI.STA (datos de MS), BCR1NMI.STA (datos de NM), BCR1ESI.STA (datos de ES), BCR1XFI.STA (datos de XF), BCR1LCI.STA (datos de LC), BCR1AAI.STA (datos de AA) y BCR1SPI.STA (datos de SP).

### 2.3 Detección y eliminación de valores desviados

Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, para realizar la estimación de la concentración más probable de cada constituyente en las MIRG, se pueden aplicar tres metodologías: (a) el método de "Laboratorios Selectos", (b) métodos estadísticos que involucran parámetros de tendencia central en la población, y (c) métodos estadísticos que involucran detección y eliminación de datos aberrantes en la población (Velasco y Verma, 1996b).

En la presente investigación, el método de "Laboratorios Selectos" (Abbey, 1983) ha sido descartado, debido a que está basado en criterios subjetivos de estimación de parte del compilador. Ciertamente, la aplicación de un método estadístico de evaluación no es totalmente satisfactorio del todo. Sin embargo, la aplicación de un método objetivo y riguroso en la solución de un problema científico siempre será mejor que esquemas que involucran criterios subjetivos.

Por otro lado, los esquemas que involucran parámetros de tendencia central, tienen la ventaja de que estos estimadores se consideran resistentes a la presencia de valores aberrantes obvios (Ellis y Steele, 1982; Lister, 1982). Sin embargo, estos procedimientos no son muy eficientes en la evaluación de especies que se presentan a niveles de concentración muy bajos, por ejemplo lantánidos en peridotitas (Verma, 1996b).

Por esta razón, se decidió utilizar un método estadístico que involucrará la detección y eliminación de valores erróneos en una serie de datos compilados, aplicando diferentes pruebas estadísticas. De manera más específica se utilizaron, como criterio de detección y eliminación, los coeficientes de sesgo o "skewness" ( $Sk$ ) y de aplastamiento o "kurtosis" ( $Ku$ ). Las ecuaciones de todos los parámetros estadísticos utilizados se presentan en el Anexo 2 (Dybczynski, 1980; Lister, 1982).

En primera instancia, para cada archivo secundario de una MIRG se realizó una evaluación estadística inicial. Este proceso consistió en establecer, para cada lantánido, el número de datos compilados ( $N_i$ ), el valor máximo compilado, ( $M_i$ ), el valor mínimo compilado ( $m_i$ ), la media aritmética ( $\bar{x}_i$ ), la desviación estándar ( $s_i$ ), el porcentaje de desviación estándar relativa ( $\%Rsd_i$ ), el coeficiente  $Sk_i$  y el coeficiente  $Ku_i$ . Se generó un histograma de la población, con el objeto de presentar de manera gráfica la distribución.

Es importante señalar que se estableció un valor de  $N_i = 5$  como mínimo para considerar la información estadística como significativa. De hecho, este valor de datos compilados es el mínimo requerido para poder aplicar las pruebas de  $Sk$  y  $Ku$  en una población de datos univariados (Barnett y Lewis, 1987).

Cuando los coeficientes  $Sk_i$  y  $Ku_i$  resultantes mostraron que la distribución de datos difería significativamente de una distribución normal, a un nivel de confianza del 99%, un valor extremo (el más alejado de la media,  $M_i$  o  $m_i$ ) fue eliminado. El proceso se repitió de manera iterativa hasta que ambos coeficientes indicaron una distribución "normal".

Los valores remanentes fueron almacenados en archivos secundarios finales para cada técnica: BCR1MSF.STA, BCR1NMF.STA, BCR1ESF.STA, BCR1XFF.STA, BCR1LCF.STA, BCR1AAF.STA y BCR1SPF.STA. Para cada archivo se calcularon los parámetros estadísticos finales:  $N_r$ ,  $M_r$ ,  $m_r$ ,  $\bar{x}_r$ ,  $s_r$ ,  $\%Rsd_r$ ,  $Sk_r$  y  $Ku_r$ . Al igual que en la evaluación inicial, un histograma fue preparado para ilustrar gráficamente la distribución.

Para cada una de las técnicas aplicadas, la información resultante de cada lantánido se presentó mediante tablas y de manera gráfica por medio de diagramas normalizados de Masuda-Coryell (Masuda, 1962; Coryell *et al.*, 1963).

Estos diagramas se obtienen dividiendo la concentración de los lantánidos (La-Lu) en la roca entre la concentración de estos elementos en un meteorito condritico, un material primitivo del cual se cree que se formó el sistema solar hace ~ 4,600 m.a. (Rollinson, 1993). Los valores de normalización de lantánidos en condritas se reportan en el Anexo 3 y fueron tomados de Haskin *et al.* (1968) y Nakamura (1974).

## 2.4 Estimación de la concentración más probable de lantánidos

Para establecer el valor más probable de un elemento en una MIRG, ha sido práctica común de los investigadores el mezclar poblaciones de diferentes técnicas (p.ej., Gladney *et al.*, 1990). La media global  $\bar{x}_{(TEC1 + TEC2 + \dots + TECN)}$  es presentada como valor más probable de concentración, mientras que su desviación estándar asociada  $s_{(TEC1 + TEC2 + \dots + TECN)}$  se reporta como una estimación de la dispersión de la población.

Sin embargo, aún cuando las técnicas se consideren bien establecidas, es necesario en primer lugar probar si no existen diferencias significativas entre las medias de cada población ( $H_0: \mu_1 = \mu_2$ ) o, si por contrario, provienen de dos poblaciones totalmente distintas ( $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ ). Esta evaluación se puede realizar por medio de la Prueba-t (Davis, 1973) a un nivel de confianza determinado ( $\alpha = 0.01$  o 99%, 0.05 o 95%, etc.). La ecuación para calcular el parámetro "t" puede consultarse en el Anexo 2. Es importante señalar que la aplicación de la Prueba-t sobre dos muestras de población está condicionada a que se cumplan los siguientes requerimientos:

1. Ambas muestras deben presentar poblaciones aleatorias. En la presente evaluación fue posible afirmar que una situación de "azar" se cumple satisfactoriamente, ya que los datos analíticos de lantánidos compilados en la literatura provienen de un gran número de laboratorios localizados en diferentes países.
2. Ambas poblaciones deben presentar una distribución cercana a la normal. La aplicación de las pruebas Sk y Ku, en la detección y eliminación de datos aberrantes, aseguró características "gaussianas" a la distribución de las poblaciones finales de datos.
3. La varianza de las poblaciones debe ser equivalente. Este requerimiento es de suma importancia y puede evaluarse en base a una Prueba-F, en donde se evalúa la hipótesis  $H_0: \sigma^2_1 = \sigma^2_2$  contra  $H_1: \sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$  a un cierto nivel de confianza ( $\alpha = 0.01$  o 99%, 0.05 o 95%, etc.). Para más detalles sobre la Prueba-F consultar el Anexo 2.
4. En la presente evaluación, un número mínimo de  $N_r = 10$  por población se estableció como condición adicional a las tres ya mencionadas.

De este modo para cada MIRG, la Prueba-t ( $\alpha = 0.05$ ) fue aplicada a poblaciones de cada lantánido generados por MS y aquellos obtenidos por las otras tres técnicas (p. ej. archivos BCR1MSF.CSS y BCR1NMF.CSS, archivos BCR1MSF.CSS y BCR1ESF.CSS, BCR1MSF.CSS y BCR1XFF.CSS) y en donde  $H_0: \sigma^2_1 = \sigma^2_2$  resultó la hipótesis válida para la Prueba-F ( $\alpha = 0.05$ ). En el caso de que la hipótesis  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  fue considerada la válida, las poblaciones se mezclaron y una media global fue evaluada, considerandola como un valor de concentración sugerido para el elemento en la MIRG.

Por otro lado, la media  $\bar{x}_i$  de la técnica más precisa (es decir con un valor menor de %Rsd<sub>i</sub>) fue considerada como un estimativo de la concentración del elemento en la MIRG, en los siguientes casos: (a) la Prueba-F ( $\alpha = 0.05$ ) tuvo como hipótesis válida  $H_0: \sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$ , (b) en las situaciones donde la hipótesis  $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$  fue considerada la válida en la Prueba-t ( $\alpha = 0.05$ ), o (c) cuando el número de datos de alguna de las poblaciones fue menor a diez. Se pretende que, en estudios posteriores, se aplique una modificación de la Prueba-t en casos en que  $\sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$  siguiendo un modelo propuesto por Guenther (1965).

Finalmente, la calidad de las concentraciones propuestas para cada lantánido en una MIRG fue evaluada, siguiendo los criterios propuestos por Potts y Kane (1992) y modificaciones de Verma (1996b). En este esquema, la asignación de una calidad de dato como "certificado" (cve), "recomendado" (rv) o "valor provisional" (pv, pv<sub>1</sub> o pv<sub>2</sub>) está basada en el nivel de concentración del elemento y de su % Rsd<sub>i</sub>, tal como se muestra en la Tabla 2.3.

## 2.5 Ejemplos de aplicación

Para ejemplificar el proceso de evaluación de las MIRG, se presentan los resultados obtenidos al aplicar el proceso sobre las bases de datos del basalto BCR-1 (Flanagan, 1967), que distribuye el USGS. Este material de referencia proviene de un afloramiento situado cerca del río Columbia, en los límites de los estados de Washington y Oregon (EE.UU.). Este es considerado como la MIRG mejor estudiada en la actualidad, debido a que fue utilizado de manera intensiva durante la calibración de metodologías analíticas aplicadas al estudio de rocas lunares durante los setentas (p. ej., Gast *et al.*, 1970). De esta forma, la información reportada fue la siguiente:

2.5.1 Se presentan los resultados de aplicación de la metodología estadística de detección y eliminación de datos erróneos en las bases de datos para Ce, el lantánido que presenta la mayor concentración en el basalto BCR-1.

**Tabla 2.3 : Bandas de concentración y límites de confianza para categorías de calidad basados en % desviación estándar relativa, %Rsd (Potts y Kane, 1992; Verma, 1996b).**

Banda de Concentración	Valor certificado	Valor recomendado	Valor provisional		
	<i>cve</i>	<i>rv</i>	<i>pv</i>	<i>pv<sub>1</sub></i>	<i>pv<sub>2</sub></i>
10 - 100 %	< 1 %	< 5 %	< 10 %	< 20 %	≥ 20 %
1 - 10 %	< 2.5 %	< 10 %	< 20 %	< 30 %	≥ 30 %
0.1 - 1 %	< 5 %	< 15 %	< 30 %	< 40 %	≥ 40 %
10 - 1000 ppm	< 5 %	< 20 %	< 40 %	< 60 %	≥ 60 %
0.1 - 10 ppm	< 7.5 %	< 30 %	< 50 %	< 80 %	≥ 80 %
< 0.1 ppm	< 10 %	< 40 %	< 60 %	< 100 %	≥ 100 %
Criterio analítico	(i) $N_f \geq 6$ Técnicas $\geq 2$	(i) ó (ii) $N_f \geq 10$ Técnicas $\geq 1$	(iii) $N_f \geq 5$ Técnicas $\geq 1$		

2.5.2 En forma similar, se presenta la aplicación de las pruebas Sk y Ku en las bases de datos para Lu, el lantánido que muestra la menor concentración en el basalto BCR-1.

2.5.3 A continuación se presentan los resultados finales para todo el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1, por medio de tablas y de diagramas normalizados de Masuda-Coryell, para cada técnica analítica.

2.5.4 Finalmente, se presentan los resultados de las Pruebas-t entre pares de poblaciones para cada lantánido. En función de los resultados de esta prueba, se proponen valores de concentración para el basalto BCR-1 y la evaluación de calidad de los mismos.

Las bases de datos para basalto BCR-1, al igual que para las demás MIRG utilizadas en este trabajo, se encuentran disponibles, en la Facultad de Ciencias de la Tierra (UANL), como archivos almacenados (\*.STA) en disco 3.5" y en forma impresa.

### 2.5.1 Ce en el basalto BCR-1

Un total de 260 datos de Ce en el basalto BCR-1 fueron colectados en la literatura, siendo separados en función de su técnica analítica. La información fue clasificada en función de la técnica analítica, siendo MS, NM, ES y XF las que presentan un  $N_i \geq 5$ .

La estadística inicial para cada una de las técnicas se presenta en la Tabla 2.4, en los renglones marcados con un valor de ciclo igual a cero. Como era de esperarse, MS ( $N_i = 84$ ) y NM ( $N_i = 135$ ) fueron las técnicas más utilizadas en la determinación de Ce. Ambas poblaciones presentaron coeficientes  $Sk$  positivos y distribuciones altamente leptocúrticas ( $Ku_i > +10$ ). Se requirieron siete ciclos de detección y eliminación para que los coeficientes  $Sk$  y  $Ku$  indicaran una distribución "normal".

La Figura 2.2 presenta los histogramas iniciales y finales para MS y NM. En la distribución de MS, es evidente la presencia de valores muy desviados hacia concentraciones altas y bajas. Por otro lado, en la distribución NM, un sólo valor (121.0 ppm) es el causante de coeficientes de sesgo y aplastamiento relativamente altos.

Por otro lado, para ES y XF se compilaron  $< 20$  datos. Las dos poblaciones presentaron coeficientes  $Sk_i$  y  $Ku_i$  ligeramente diferentes de un valor de cero. Por esta razón, la población ES sólo requirió de un ciclo de eliminación para presentar características normales, mientras que en XF ningún dato fue detectado como erróneo.

Las distribuciones de ES y XF se presentan, de manera gráfica, mediante histogramas iniciales y finales (Figura 2.3). De manera particular, en el histograma de ES, es obvia la presencia de un valor mínimo erróneo (45.0 ppm). Para XF sólo se presenta el histograma de condiciones iniciales, ya que ningún dato fue eliminado.

Por otro lado, como se puede observar en la columna VE de la Tabla 2.4, la detección de datos desviados en las cuatro distribuciones se dio tanto entre valores mínimos como en valores máximos de concentración. En general,  $< 8.5$  % de los datos iniciales fueron considerados equivocados al aplicar las pruebas de  $Sk$  y  $Ku$ .

Tabla 2.4 : Aplicación de la metodología estadística en las bases de datos para Ce en BCR-1.

Técnica	N	m (ppm)	M (ppm)	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	%Rsd	Sk	Ku	VE	Ciclo
MS	84	44.0	67.0	53.4	2.7	5.1	+ 0.4	+ 10.1	67.0	0
	83	44.0	58.7	53.2	2.2	4.1	- 2.0	+ 6.5	44.0	1
	82	45.0	58.7	53.3	2.0	3.7	- 1.8	+ 6.7	45.0	2
	81	45.0	58.7	53.4	1.7	3.2	-1.4	+ 6.7	45.0	3
	80	49.0	58.7	53.5	1.5	2.8	- 0.2	+ 2.8	58.7	4
	79	49.0	56.4	53.4	1.3	2.4	- 0.9	+ 2.1	49.0	5
	78	49.0	56.4	53.5	1.3	2.4	- 0.7	+ 2.0	49.0	6
	77	49.0	56.4	53.6	1.1	2.0	- 0.3	+ 1.1	✓	7
NM	135	30.0	121.0	53.3	7.4	13.9	+ 5.3	+ 50.6	121.0	0
	134	30.0	66.55	52.8	4.5	8.5	- 1.5	+ 6.3	30.0	1
	133	35.0	66.5	53.0	4.1	7.7	- 0.9	+ 3.9	66.53	2
	132	35.0	62.5	52.9	3.9	7.4	- 1.2	+ 3.9	35.0	3
	131	39.0	62.5	53.0	3.6	6.8	- 0.8	+ 2.1	39.0	4
	130	43.0	62.5	53.1	3.4	6.4	- 0.4	+ 1.3	62.5	5
	129	43.0	62.0	53.1	3.3	6.2	- 0.6	+ 1.2	43.0	6
	128	44.0	62.0	53.1	3.2	6.0	- 0.5	+ 1.1	✓	7
ES	19	45.0	56.2	52.9	2.5	4.7	- 1.5	+ 2.6	45.0	0
	18	50.0	56.2	53.3	1.7	3.2	- 0.4	- 0.6	✓	1
XF	17	42.0	76.0	55.8	8.1	14.5	- 0.9	+ 0.5	✓	0

Claves: N = Número de datos, m = valor mínimo compilado, M = valor máximo compilado,  $\bar{x}$  = media aritmética, s = desviación estándar, %Rsd = porcentaje de desviación estándar relativa, Sk = coeficiente de sesgo, Ku = coeficiente de aplastamiento, VE = valor mínimo o máximo erróneo detectado y eliminado, ✓ = población de datos sin presencia de datos erróneos, en base a pruebas de Sk y Ku, Ciclo = ciclo de análisis estadístico.

El valor de %Rsd<sub>r</sub> da una idea inicial de precisión para las técnicas. En este caso particular, MS se presentó como la técnica con un menor error de medición (%Rsd<sub>r</sub> = 2.1), mientras que los errores mas altos correspondieron a XF (%Rsd<sub>r</sub> = 14.5%).

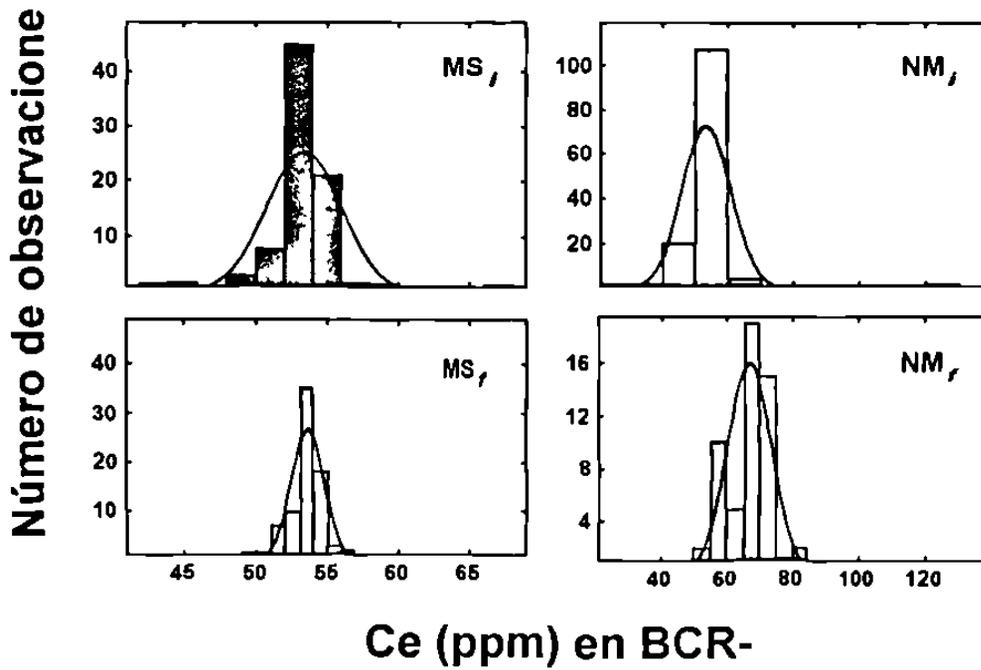


Figura 2.2 : Histogramas iniciales y finales para datos de Ce (ppm) obtenidos por MS y NM en el basalto BCR-1.

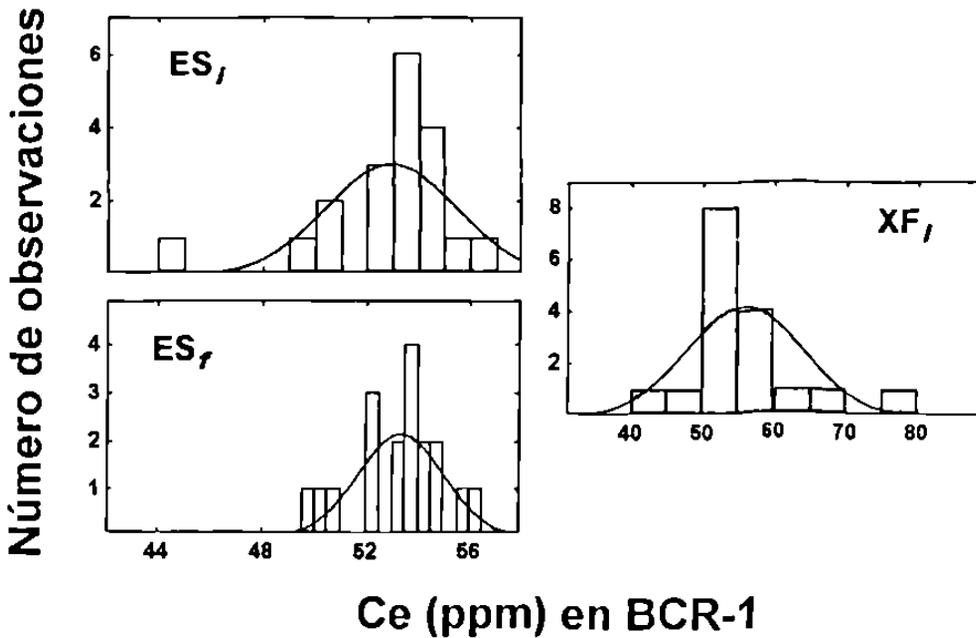


Figura 2.3 : Histogramas iniciales y finales para datos de Ce (ppm) obtenidos por ES y XF en el basalto BCR-1.

### 2.5.2 Lu en el basalto BCR-1

Un total de 197 datos fueron compilados para Lu en el basalto BCR-1. Esta información fue clasificada en función de la técnica analítica aplicada para su determinación. En la evaluación de las poblaciones sólo fueron tomados en cuenta los datos generados por MS, NM y ES, ya que para las demás técnicas  $N_i < 5$ .

Las poblaciones iniciales de MS ( $N_i = 58$ ) y ES ( $N_i = 13$ ) presentaron coeficientes de Sk y Ku que permiten considerarlas como distribuciones "normales". Por esta razón, en ambos casos ningún dato fue eliminado. Este hecho se muestra tanto en la Tabla 2.5, como en los histogramas que presenta la Figura 2.4.

La población de datos compilados para NM, alrededor del doble que MS y más de diez veces la de ES, muestra una distribución inicial altamente sesgada positivamente ( $Sk = + 9.7$ ) y marcadamente leptocúrtica ( $Ku = + 100$ ), como se muestra en la Tabla 2.5..

En el histograma NM<sub>i</sub> (Figura 2.4) se observa un valor erróneo obvio (2.4 ppm), cuya eliminación dio por resultado una disminución significativa para Sk y Ku. Sin embargo, doce ciclos de eliminación fueron necesarios para contar con una distribución de características "normales".

En el proceso estadístico, ~10% de los datos iniciales de NM fueron considerados por las pruebas Sk y Ku como mediciones erróneas y en donde en la mayoría de los casos se sobreestimó la concentración de Lu en la MIRG.

Por otro lado, la precisión en la medición de Lu es comparable para NM y ES (~6.7%), mientras que MS presenta un valor de % Rsd<sub>r</sub> ligeramente más bajo (~5.0%).

Es importante señalar que para las dos técnicas mejor establecidas, MS y NM el valor de %Rsd<sub>r</sub> para Lu (el lantánido de menor concentración) es mayor aproximadamente en un factor de tres, comparado al de Ce (el lantánido de mayor concentración).

Tabla 2.5 : Aplicación de la metodología estadística en las bases de datos para Lu en BCR-1.

Técnica	N	m (ppm)	M (ppm)	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	%Rsd	Sk	Ku	VE	Ciclo
MS	58	0.42	0.59	0.521	0.034	6.5	+ 0.6	+ 0.2	✓	0
NM	123	0.42	2.4	0.55	0.17	30.9	+ 9.7	+ 100	2.4	0
	122	0.42	0.81	0.534	0.046	8.6	+ 2.0	+ 9.9	0.81	1
	121	0.42	0.66	0.532	0.039	7.3	+ 0.6	+ 2.1	0.66	2
	120	0.42	0.66	0.531	0.037	7.0	+ 0.4	+ 2.0	0.66	3
	119	0.42	0.634	0.530	0.035	6.6	+ 0.2	+ 1.7	0.634	4
	118	0.42	0.63	0.529	0.034	6.4	+ 0.1	+ 1.7	0.63	5
	117	0.42	0.62	0.528	0.033	6.3	- 0.1	+ 1.7	0.62	6
	116	0.42	0.62	0.527	0.032	6.1	- 0.3	+ 1.7	0.62	7
	115	0.42	0.60	0.526	0.031	6.0	- 0.4	+ 1.7	0.60	8
	114	0.42	0.60	0.526	0.030	5.7	- 0.5	+ 1.8	0.6	9
	113	0.42	0.60	0.525	0.028	5.3	- 0.6	+ 1.9	0.42	10
	112	0.43	0.60	0.526	0.028	5.3	- 0.4	+ 1.5	0.60	11
	111	0.43	0.60	0.525	0.027	5.1	- 0.5	+ 1.5	0.43	12
110	0.44	0.60	0.526	0.026	4.9	- 0.3	+ 1.0	✓	13	
ES	13	0.45	0.60	0.519	0.036	6.9	+ 0.4	0.0	✓	0

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

### 2.5.3 Lantánidos en el basalto BCR-1

La metodología estadística ya descrita fue aplicada a cada población de lantánidos (La-Lu), determinados por cada técnica particular. Las Tablas 2.6-2.9 presentan los resultados del análisis estadístico (N,  $\bar{x}$ , s, Sk y Ku) inicial y final para cada lantánido en el BCR-1 en las técnicas principales (MS, NM, ES y XF). Se puede concluir que:

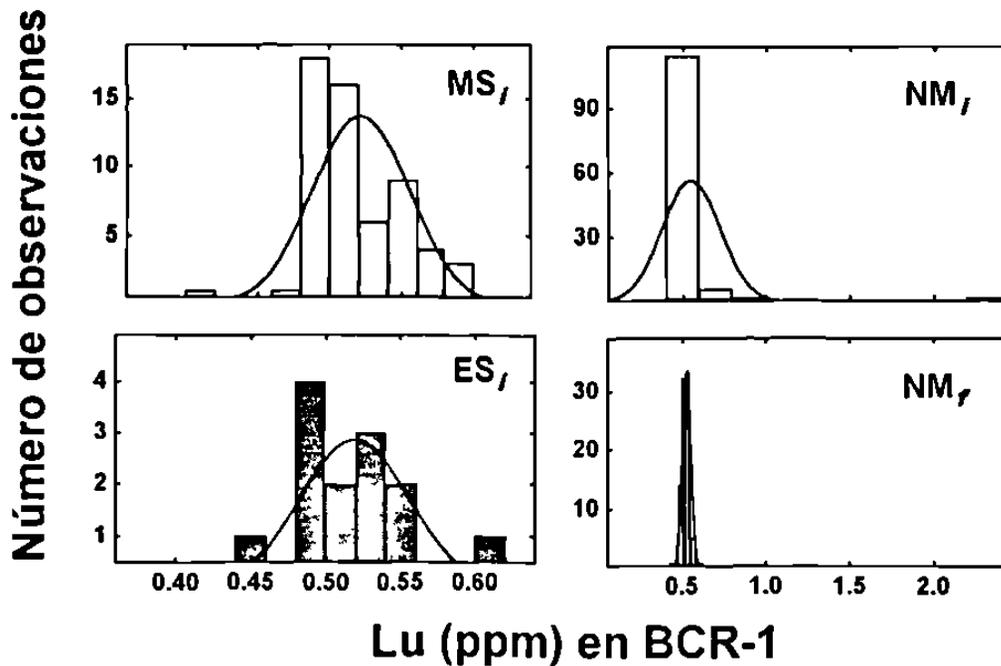


Figura 2.4 : Histogramas iniciales y finales para datos de Lu (ppm) obtenidos por MS, NM y ES en el basalto BCR-1.

1. NM fue la técnica más utilizada para el análisis de lantánidos, excepto para Pr, Nd, Gd, Dy y Er. Para estos elementos MS se aplicó con más frecuencia. ES se presentó como la tercera técnica en importancia. En general, una cantidad muy baja de datos para XF se compiló, siendo de importancia sólo para La, Ce y Nd. En la Figura 2.5 se presentan de manera gráfica estos resultados.
2. Aunque las poblaciones de datos iniciales para los lantánidos presentaron sesgos negativos y positivos, estos últimos fueron más marcados (Figura 2.6). De manera general, para las cuatro técnicas  $Sk_i$  presentó un intervalo entre +3 y -1.5, excepto para Sm (+4.1) determinado por MS, Ce (+5.3) y Lu (+9.7) determinados por NM.

**Tabla 2.6 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica MS.**

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	61	25.1	1.1	+ 0.6	+ 0.2	61	25.1	1.1	+ 0.6	+ 0.2
Ce	84	53.4	2.7	+ 0.4	+10.6	77	53.6	1.1	- 0.3	+ 1.1
Pr	28	6.82	0.46	+ 0.4	- 0.2	28	6.82	0.46	+ 0.4	- 0.2
Nd	115	28.8	1.9	- 1.0	+20.3	104	28.75	0.57	- 0.5	+ 1.2
Sm	114	6.61	0.35	+ 4.1	+31.8	108	6.58	0.19	- 0.3	+ 0.8
Eu	87	1.97	0.10	- 0.1	+ 9.6	84	1.963	0.062	- 0.1	+ 1.4
Gd	82	6.65	0.29	- 1.1	+ 3.5	81	6.67	0.26	- 0.4	+ 1.0
Tb	27	1.018	0.093	- 0.4	- 0.7	27	1.018	0.093	- 0.4	- 0.7
Dy	83	6.35	0.25	+ 0.3	+ 4.0	77	6.34	0.15	- 0.3	+ 0.7
Ho	27	1.24	0.13	- 0.9	+ 0.6	27	1.24	0.13	- 0.9	+ 0.6
Er	84	3.61	0.27	+ 0.3	+11.8	80	3.63	0.15	- 0.6	+ 1.2
Tm	22	0.527	0.073	- 1.3	+ 1.7	21	0.537	0.055	- 0.4	- 0.8
Yb	82	3.39	0.14	- 0.5	+ 2.5	76	3.39	0.10	+ 0.1	+ 1.0
Lu	58	0.521	0.034	+ 0.2	+ 0.2	58	0.521	0.034	+ 0.2	+ 0.2

Claves : Consultar en la Tabla 2.4

- La distribución de datos en la mayoría de las poblaciones presentó características ligeramente leptocúrticas, con intervalos, en general, de  $K_u$ , entre +20 y -2 (Figura 2.7). De nueva cuenta, Sm (+31.8) determinado por MS, Ce (+50.6) y Lu (+100) determinados por NM mostraron distribuciones marcadamente leptocúrticas.
- La aplicación de la metodología de detección y eliminación de datos erróneos, basada en los coeficientes de  $S_k$  y  $K_u$ , dio como resultado poblaciones de características más cercanas a la normal (Figuras 2.8 y 2.9). De este modo, el intervalo de  $S_k$ , finalizó entre +0.7 y -1.3, mientras que para  $K_u$ , quedó entre +1.8 y -2.2.

**Tabla 2.7 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica NM.**

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	137	25.4	1.8	+ 1.3	+ 5.1	133	25.2	1.4	- 0.2	+ 1.1
Ce	135	53.3	7.4	+ 5.3	+50.6	128	53.1	3.2	- 0.5	+ 1.1
Pr	6	6.81	0.44	+ 0.1	- 1.9	6	6.81	0.44	+ 0.1	- 1.9
Nd	103	29.5	3.7	- 0.4	+ 7.7	96	29.3	2.2	0.0	+ 0.2
Sm	137	6.66	0.49	- 0.1	+ 1.3	136	6.64	0.47	- 0.3	+ 0.9
Eu	141	1.97	0.12	0.0	+ 3.4	126	1.957	0.073	- 0.3	+ 1.0
Gd	46	6.62	0.90	- 0.1	0.0	46	6.62	0.90	- 0.1	0.0
Tb	122	1.08	0.15	+ 1.2	+ 6.5	112	1.057	0.099	- 0.3	+ 0.8
Dy	43	6.41	0.33	+ 0.7	+ 0.8	43	6.41	0.33	+ 0.7	+ 0.8
Ho	36	1.08	0.17	- 0.5	+ 0.9	36	1.25	0.17	- 0.5	+ 0.9
Er	11	3.62	0.13	- 1.3	+ 0.5	11	3.62	0.13	- 1.3	+ 0.5
Tm	40	0.586	0.048	+ 0.3	+ 0.7	40	0.586	0.048	+ 0.3	+ 0.7
Yb	128	3.40	0.15	+ 0.2	+ 1.7	127	3.40	0.14	- 0.2	+ 0.7
Lu	123	0.54	0.17	+ 9.7	100.0	110	0.526	0.026	- 0.3	+ 1.0

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

- La Figura 2.10 muestra gráficamente el porcentaje de datos eliminados en cada población de lantánidos. MS se presentó como la técnica en donde menos datos fueron detectados como erróneos (<6%). Para NM y ES el número de datos eliminados fue <15%, excepto para Nd determinado por ES (~22%) y Gd determinado por NM (~26%). Las poblaciones de datos de La y Ce y para XF presentaron porcentajes de datos aberrantes más altos que las otras técnicas.
- En la Figura 2.11 se presentan las concentraciones finales  $\bar{x}_f$  para cada lantánido en el BCR-1, para cada una de las técnicas, en la forma de diagramas normalizados de Masuda-Coryell (Masuda, 1962; Coryell *et al.*, 1963). Como se observa en este diagrama, los valores promedio que se establecieron para las diferentes técnicas son comparables.

**Tabla 2.8 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica ES.**

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	19	25.9	4.5	+ 2.9	+ 8.9	18	25.0	1.6	- 0.9	- 0.2
Ce	19	52.9	2.5	- 1.5	+ 2.6	18	53.3	1.7	- 0.4	- 0.6
Pr	11	6.65	0.67	- 1.1	+ 0.6	11	6.65	0.67	- 1.1	+ 0.6
Nd	18	30.3	3.1	+ 1.0	- 0.5	18	30.3	3.1	+ 1.0	- 0.5
Sm	16	6.65	0.34	- 0.2	- 0.6	16	6.65	0.34	- 0.2	- 0.6
Eu	18	2.01	0.15	+ 1.8	+ 3.8	17	1.984	0.088	0.0	- 0.4
Gd	16	6.89	0.81	+ 2.5	+ 6.2	15	6.70	0.32	0.0	- 1.1
Dy	15	6.33	0.37	- 0.6	+ 0.6	15	6.33	0.37	- 0.6	+ 0.6
Ho	8	1.28	0.11	- 0.1	- 1.6	8	1.28	0.11	- 0.1	- 1.6
Er	13	3.60	0.23	+ 0.2	- 1.4	13	3.60	0.23	+ 0.2	- 1.4
Yb	20	3.59	0.64	+ 2.1	+ 3.9	18	3.40	0.24	+ 0.2	- 0.9
Lu	13	0.519	0.036	+ 0.4	0.0	13	0.519	0.036	+ 0.4	0.0

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.9 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica XF.**

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	15	26.3	3.7	0.5	1.8	15	26.3	3.7	0.5	1.8
Ce	17	55.8	8.1	0.9	0.5	17	55.8	8.1	0.9	0.5
Pr	5	6.87	0.17	- 0.1	- 1.4	5	6.87	0.17	- 0.1	- 1.4
Nd	10	28.8	3.1	- 0.4	- 1.1	10	28.8	3.1	- 0.4	- 1.1
Sm	6	6.6	1.3	- 1.2	- 0.3	6	6.6	1.3	- 1.2	- 0.3
Eu	5	2.00	0.14	- 0.1	- 1.5	5	2.00	0.14	- 0.1	- 1.5
Gd	5	7.16	0.49	0.0	- 1.9	5	7.16	0.49	0.0	- 1.9
Dy	5	6.42	0.26	- 0.5	- 1.4	5	6.42	0.26	- 0.5	- 1.4
Er	5	3.61	0.24	- 0.9	- 1.1	5	3.61	0.24	- 0.9	- 1.1
Yb	5	3.05	0.28	0.3	- 2.2	5	3.05	0.28	0.3	- 2.2

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

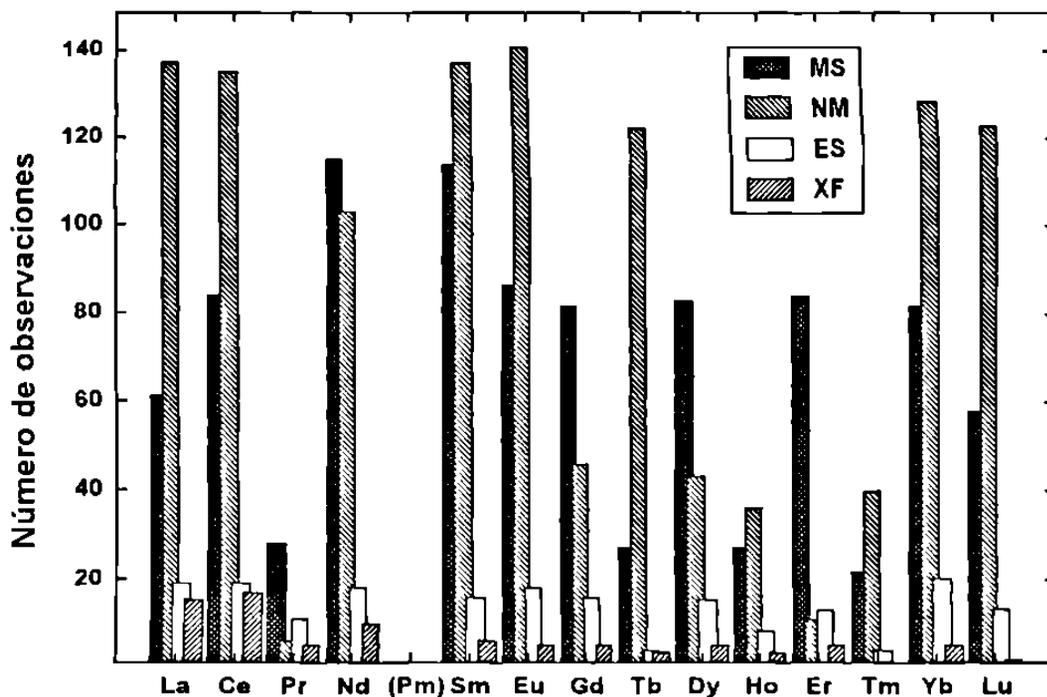


Figura 2.5 : Número de observaciones iniciales compiladas para las técnicas más utilizadas en el análisis de lantánidos.

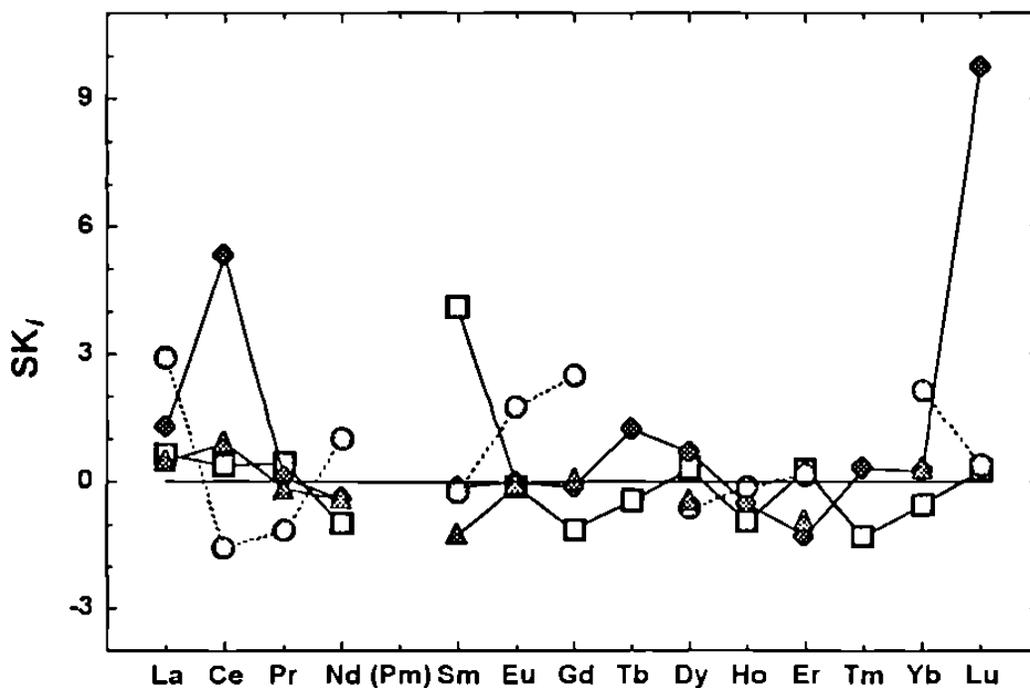


Figura 2.6 : Coeficiente de sesgo inicial ( $Sk_i$ ) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea  $Sk_i = 0$  indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Claves de técnicas analíticas:  $\square$  = MS,  $\blacklozenge$  = NM,  $\circ$  = ES y  $\blacktriangle$  = XF.

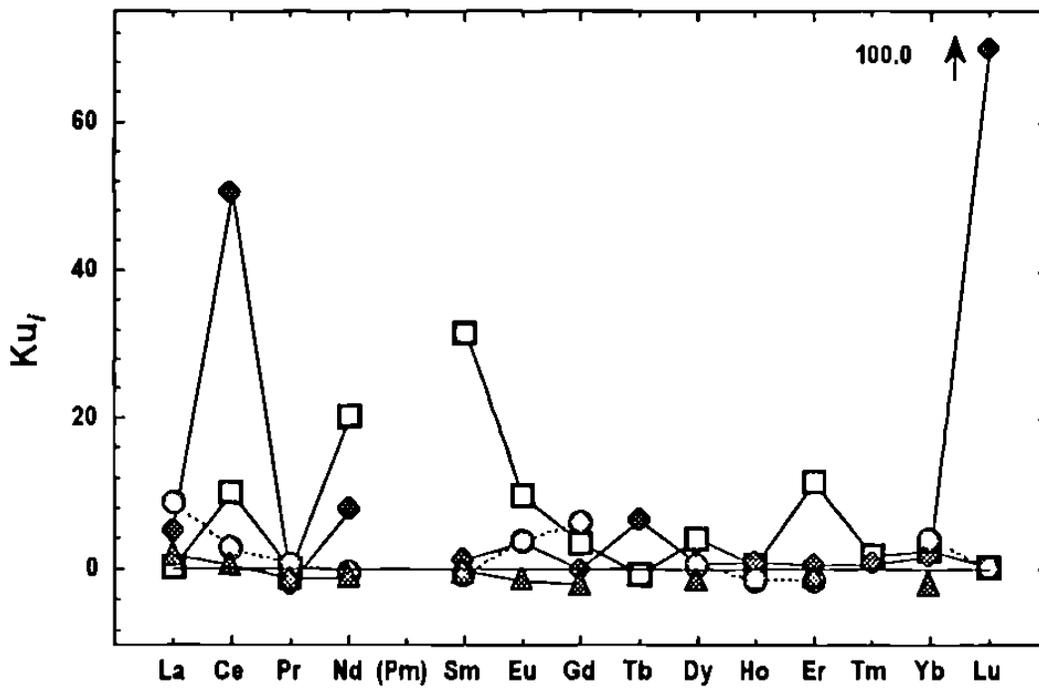


Figura 2.7 : Coeficiente de aplastamiento inicial ( $Ku_i$ ) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea con  $Ku_i = 0$  indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

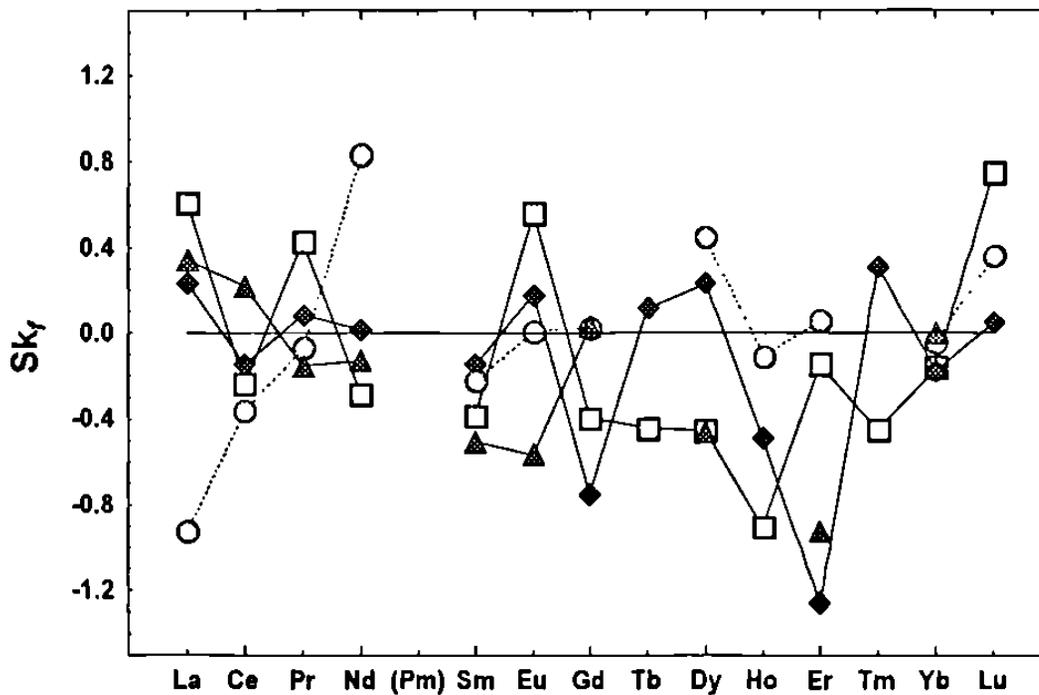


Figura 2.8 : Coeficiente de sesgo final ( $Sk_f$ ) para el grupo de lantánidos en el BCR-1 de las técnicas principales. La línea con  $Sk_f = 0$  indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

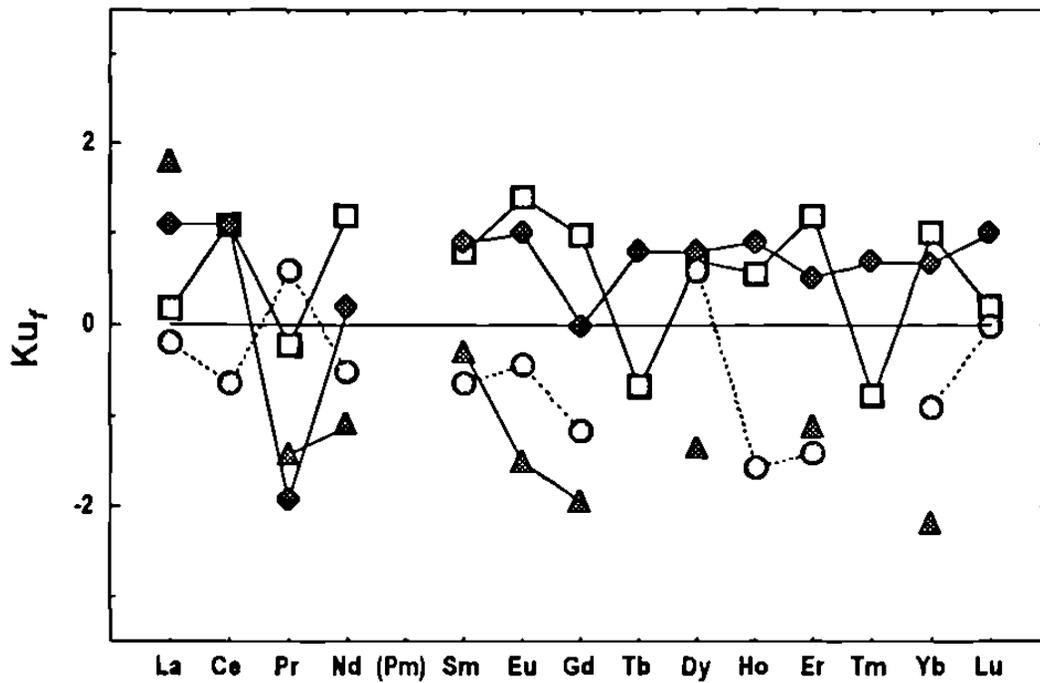


Figura 2.9 : Coeficiente de aplastamiento final ( $Ku_f$ ) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea con  $Ku_f = 0$  indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

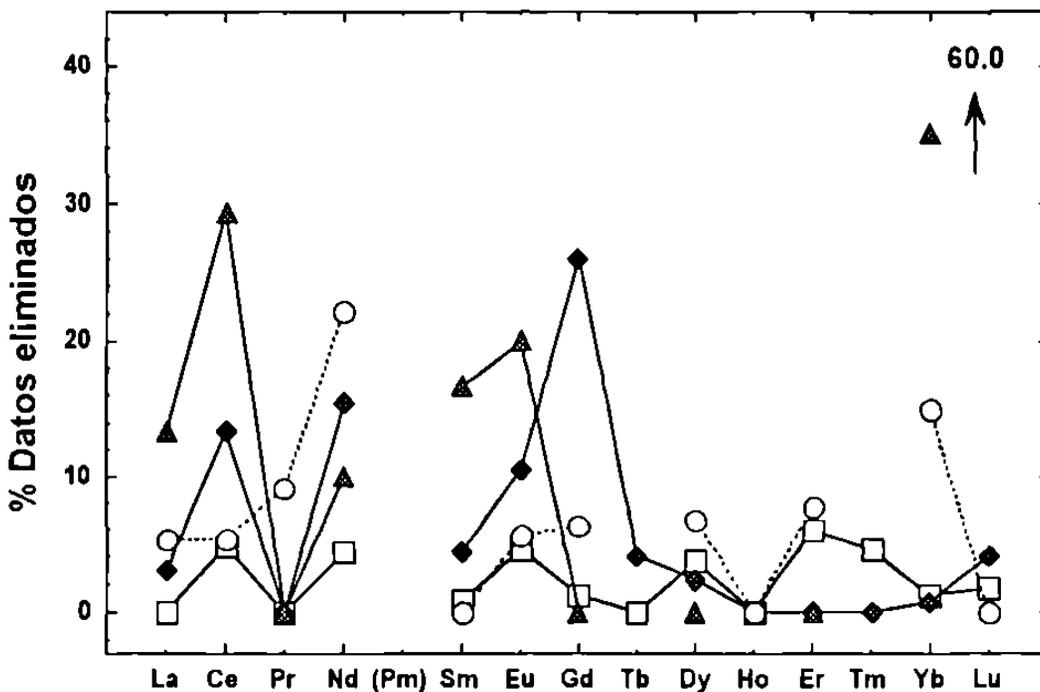


Figura 2.10: Porcentaje de datos eliminados por las pruebas Sk y Ku en las poblaciones iniciales de lantánidos para las diferentes técnicas. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

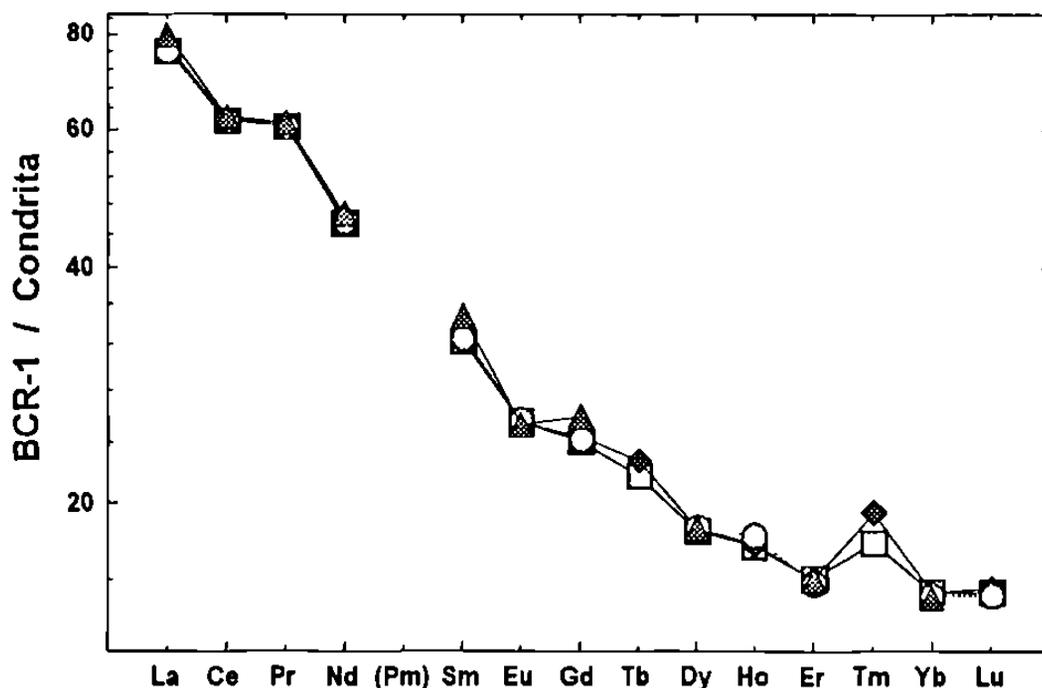


Figura 2.11 : Diagramas normalizados tipo Masuda-Coryell de lantánidos para las técnicas principales. Valores de normalización condritica tomados de Haskin *et al.* (1968) y Nakamura (1974). Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

7. La precisión de las determinaciones fue expresada como %Rsd, (Figura 2.12). Se presentaron diferencias importantes entre las técnicas principales. MS se mostró como la técnica más precisa para cada lantánido (%Rsd, < 10%), salvo en Tm en donde NM apareció con un error de menor magnitud. Los valores de %Rsd, de XF en Pr y en Yb fueron muy bajos, lo cual indica aparentemente una precisión superior a las otras técnicas. Sin embargo, esta situación es engañosa, ya que el cálculo de este parámetro se realizó en base a  $N_r = 5$ , mientras que las otras técnicas tienen un número de datos mucho más elevado. Por otro lado, y para cada técnica particular, es importante mencionar el comportamiento en "zig-zag" que mostró la precisión en función del número atómico.

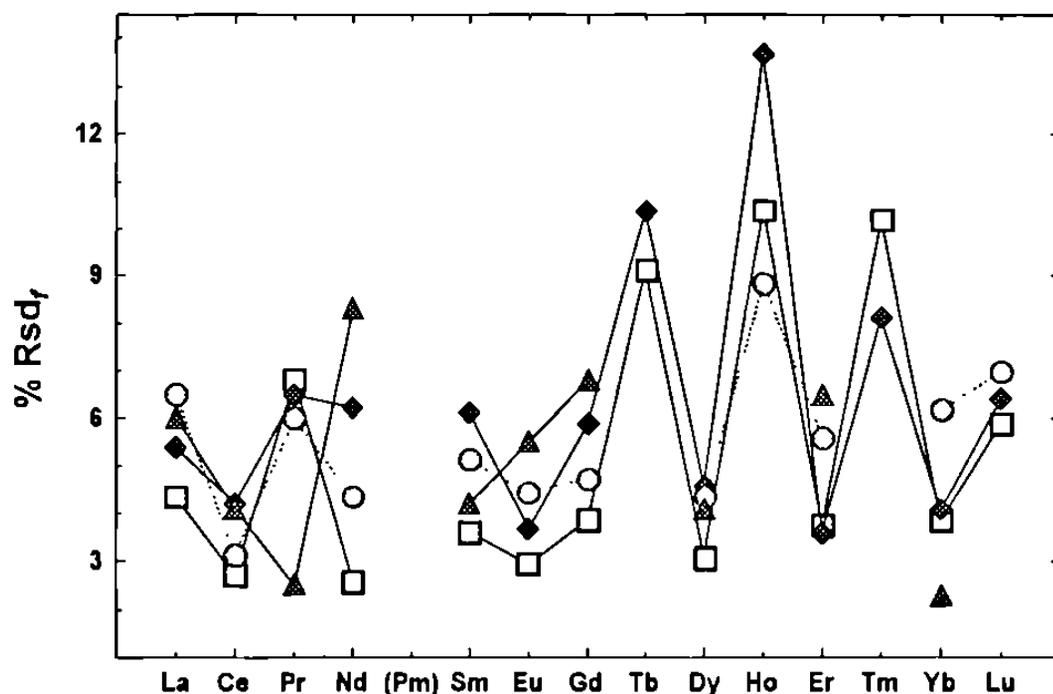


Figura 2.12 : Porcentaje de desviación estándar relativa final (%Rsd<sub>f</sub>) para las técnicas principales en el grupo de lantánidos. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

8. La aplicación de las pruebas estadísticas F y t, a un nivel de confianza  $\alpha = 0.05$ , mostró que no es conveniente mezclar información entre MS, NM y ES, salvo en casos muy contados (Tabla 2.10-2.11). Para el caso de XF, la prueba contra MS sólo pudo ser aplicada para los datos de La, Ce y Nd. Sin embargo, la prueba-F, en los tres casos, mostró que existe una gran diferencia entre las medias de población de las dos técnicas. La Tabla 2.12 presenta los valores de concentración de lantánidos que se proponen como más probables en el BCR-1 y su desviación estándar asociada.

Tabla 2.10 : Resultados de las pruebas estadísticas F y t para las poblaciones de MS y NM.

Lantánido	N, MS	N, NM	Prueba - F ( $\alpha = 0.05$ )			Prueba - t ( $\alpha = 0.05$ )		
			F	$p_F$	HV	t	$p_t$	HV
La	60	133	1.65	0.03	$H_1$			
Ce	77	128	7.59	< 0.01	$H_1$			
Pr	28	6						
Nd	104	96	15.5	< 0.01	$H_1$			
Sm	108	136	5.83	< 0.01	$H_1$			
Eu	84	126	1.39	0.11	$H_0$	0.57	0.57	$H_0$
Gd	81	46	12.3	< 0.01	$H_1$			
Tb	27	112	1.14	0.73	$H_0$	- 1.82	0.07	$H_0$
Dy	77	43	4.73	< 0.01	$H_1$			
Ho	27	36	1.76	0.14	$H_0$	- 0.30	0.77	$H_0$
Er	80	11	1.26	0.73	$H_0$	0.08	0.93	$H_0$
Tm	21	40	1.32	0.45	$H_0$	- 3.57	< 0.01	$H_1$
Yb	76	127	1.88	< 0.01	$H_1$			
Lu	58	110	1.68	0.02	$H_1$			

Claves: N,MS = casos válidos de MS; N,NM = casos válidos de NM; p = probabilidad; HV = Hipótesis válida, para Prueba-F  $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$  y  $H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ , para Prueba-t  $H_0: \mu_0 = \mu_1$  y  $H_0 \neq \mu_1$ .

9. Finalmente, en la Tabla 2.12 también se presentan los resultados de evaluación de calidad de los datos propuestos, en base a niveles de concentración y %Rsd. Los valores de concentración propuestos para Eu, Gd, Er y Lu presentaron una calidad (cve), mientras que el resto se consideró como de tipo recomendado.

Tabla 2.11 : Resultados de las pruebas estadísticas F y t para las poblaciones de MS y ES.

Lantánido	N, MS	N, ES	Prueba - F ( $\alpha = 0.05$ )			Prueba - t ( $\alpha = 0.05$ )		
			F	$p_F$	HV	t	$p_t$	HV
La	60	18	2.32	0.02	$H_1$			
Ce	77	18	2.11	0.03	$H_1$			
Pr	28	11	2.10	0.12	$H_0$	0.89	0.38	$H_0$
Nd	104	18	29.4	< 0.01	$H_1$			
Sm	108	16	3.13	< 0.01	$H_1$			
Eu	84	17	2.01	0.04	$H_1$			
Gd	81	15	1.52	0.24	$H_0$	- 0.40	0.69	$H_0$
Tb	27	4						
Dy	77	15	5.90	< 0.00	$H_1$			
Ho	27	8						
Er	80	13	2.33	0.03	$H_1$			
Tm	21	4						
Yb	76	18	5.46	< 0.00	$H_1$			
Lu	58	13	1.17	0.65	$H_0$	0.22	0.83	$H_0$

Claves: N, ES = casos válidos de ES; el resto consultar en la Tabla 2.10.

Tabla 2.12 : Concentración de lantánidos y nivel de calidad para el basalto BCR-1.

Lantánido	Fuente	N	x (ppm)	Calidad	s (ppm)	%Rsd
La	MS	61	25.1	rv	1.1	4.4
Ce	MS	77	53.6	rv	1.1	2.1
Pr	MS + ES	39	6.77	rv	0.53	7.8
Nd	MS	104	28.75	rv	0.57	2.0
Sm	MS	108	6.58	rv	0.19	2.9
Eu	MS + NM	210	1.960	cve	0.069	3.5
Gd	MS + ES	96	6.67	cve	0.27	4.0
Tb	MS + NM	139	1.050	rv	0.099	9.4
Dy	MS	77	6.34	rv	0.17	2.7
Ho	MS + NM	63	1.25	rv	0.15	12.0
Er	MS + NM	91	3.63	cve	0.15	4.1
Tm	NM	40	0.586	rv	0.048	8.2
Yb	MS	76	3.39	rv	0.10	2.9
Lu	MS + ES	71	0.521	cve	0.034	6.5

Claves : nivel de calidad (Potts y Kane, 1992; Verma, 1996b), cve = valor certificado, rv = valor recomendado; el resto consultar en la Tabla 2.4.

### 3. EVALUACION ESTADISTICA DE TECNICAS

La información generada en el análisis estadístico de las veinticuatro MIRC dio la oportunidad de realizar una evaluación estadística inter-laboratorio de las cuatro técnicas mejor establecidas (MS, NM, ES y XF) para llevar a cabo el análisis de lantánidos en materiales geológicos.

La evaluación entre técnicas analíticas no es una práctica común en la literatura y los escasos artículos publicados se pueden dividir en dos grupos. En el primero de ellos se encuentran aquellos trabajos que simplemente detallan procedimientos experimentales (p.ej. Kantipuly y Westland, 1988). En el segundo grupo se encuentran aquellos artículos en los que se compara la precisión entre dos o más técnicas (p.ej. Moraes y Iyer, 1990; Hall *et al.*, 1990; Kawabe *et al.*, 1994) o entre variantes de una misma técnica (p.ej. Tomura *et al.*, 1968; Jarvis, 1990; Jochum *et al.*, 1994).

En la presente evaluación inter-laboratorio, la metodología aplicada y los parámetros comparados son similares a los utilizados en programas estadísticos de validación analítica (p.ej. Thompson, 1982; Ripley y Thompson, 1987; Sutarno y Steger, 1985a, 1985b; Kalantar *et al.*, 1995; Ramsey *et al.*, 1995) y de evaluación poblacional (p.ej., Draper y Smith, 1966; Davis, 1973; Chou, 1990), aplicados en otros sistemas analíticos. En resumen, la metodología consistió en las siguientes etapas:

- 3.1 Determinar la frecuencia de uso y establecer la proporción de observaciones aberrantes (detectados por las pruebas Sk y Ku en los datos analíticos inter-laboratorio) para las técnicas de uso más frecuente.
- 3.2 Evaluar y comparar la precisión inter-laboratorio que presentan las técnicas principales (esquemas de comparación directa y de regresión lineal).
- 3.3 Evaluar y comparar los límites de detección inter-laboratorio de las técnicas principales.
- 3.4 Detectar la presencia de un error sistemático o "bias" analítico entre las técnicas de uso más frecuente.

A continuación se describe, de manera detallada, la metodología aplicada y los resultados más relevantes.

### 3.1 Frecuencia de aplicación y detección de valores aberrantes

Como se mencionó en el capítulo anterior, para cada una de las MIRG se realizó una revisión y compilación de datos analíticos. La población de cada muestra de referencia se dividió sobre la base del tipo de técnica analítica y se realizó un análisis estadístico inicial de cada subgrupo analítico ( $N_i$ ,  $\bar{x}_i$ ,  $s_i$ ,  $\%Rsd_i$ ,  $Sk_i$  y  $Ku_i$ ).

Para determinar la frecuencia de aplicación para cada técnica, se realizó la sumatoria de las observaciones compiladas por elemento  $N_i$  en el grupo de veinticuatro MIRG. De esta manera, el número de datos para cada elemento, determinados por una técnica, se calculó de la siguiente manera:

$$N_{i, \text{MIRG}} = N_{i, \text{GSP-1}} + N_{i, \text{G-1}} + \dots + N_{i, \text{JR-1}} + N_{i, \text{JR-2}}$$

Los valores resultantes se utilizaron para preparar un diagrama de frecuencia acumulativa para cada lantánido.

A continuación, en cada MIRG se aplicaron las pruebas estadísticas  $Sk$  y  $Ku$ , con el objeto de detectar y eliminar de manera iterativa valores aberrantes, tal como se describió en la Sección 2.3. De este modo, fue posible establecer valores de  $\%E_{\text{MIRG}}$  o porcentaje de número de datos aberrantes identificados por elemento, para una técnica en el grupo de MIRG:

$$\%E_{\text{MIRG}} = (E_{\text{GSP-1}} + E_{\text{G-1}} + \dots + E_{\text{JR-1}} + E_{\text{JR-2}}) / N_{i, \text{MIRG}}$$

### 3.2 Evaluación de la precisión inter-laboratorio

La precisión analítica es uno de los atributos fundamentales que debe ser caracterizado para realizar una comparación entre métodos analíticos (Thompson, 1982). De manera tradicional, para establecer la superioridad analítica entre dos métodos, los porcentajes de desviación estándar relativa  $\%Rsd$  son comparados directamente.

Como se ha mencionado previamente, para cada elemento en una MIRG se calculó la precisión analítica  $\%Rsd_i$  de las técnicas principales y en donde  $N_i \geq 5$ . Estos datos individuales fueron utilizados para obtener una primera impresión sobre la precisión inter-laboratorio en el grupo de muestras, expresada como un promedio global  $\%Rsd_{\text{MIRG}}$ , el cual fue calculado como:

$$\%Rsd_{MIRG} = (\%Rsd_{f,GSP-1} + \%Rsd_{f,G-1} + \dots + \%Rsd_{f,JR-1} + \%Rsd_{f,JR-2}) / N_v$$

en donde  $N_v$  expresa el número de casos válidos ( $N_f \geq 5$ ) utilizados en el cálculo. Junto a este valor se evaluó la desviación estándar asociada de la precisión global, así como los límites de confianza, superior e inferior, de la media al 95% (LCS 95% y LCI 95%). Con el objeto de realizar una comparación visual directa, para cada técnica se prepararon gráficos de tipo "box & whisker" (caja y extensión; Walpole y Myers, 1992).

Es claro que, bajo este esquema, se puede establecer una impresión inicial, pero no definitiva, en cuanto a la precisión analítica entre métodos. Thompson y Howarth (1976) han propuesto, como alternativa, un modelo sencillo que asume la variación de la precisión del método analítico (representada por la desviación estándar,  $S_c$ ) como una función lineal de la concentración  $C$  (Figura 3.1) de acuerdo a la ecuación:

$$S_c = S_o + kC$$

y en donde la pendiente  $k$  es un indicador de la precisión analítica que el método puede alcanzar. Por otra parte, el intercepto  $S_o$  da una estimación de la desviación estándar a concentración cero, la cual es relacionada al límite de detección del método. La confiabilidad de los parámetros  $k$  y  $S_o$  es evaluada por medio de su error estándar ( $s.e._k$  y  $s.e._{s_o}$ ) utilizando una Prueba-t al 95%.

De esta manera, para cada método analítico, los promedios individuales calculados para las MIRG, con  $N_f \geq 5$ , y sus desviaciones estándares fueron utilizados para realizar el análisis de regresión lineal simple. Adicionalmente, el análisis de regresión fue realizado por separado para MIRG tipo rocas ígneas extrusivas e intrusivas.

Sin embargo, este modelo de regresión simple no toma en cuenta la heteroscedasticidad de la precisión analítica, es decir la variación de su error absoluto con la concentración (Thompson, 1982). Como una solución a este problema, Thompson (1988) ha propuesto la aplicación de un modelo de regresión lineal ponderada, una extensión de la regresión simple en el que a las observaciones  $S_c$  se les asigna un cierto peso por medio de un factor  $W_i$ , el cual es inversamente proporcional a su varianza:

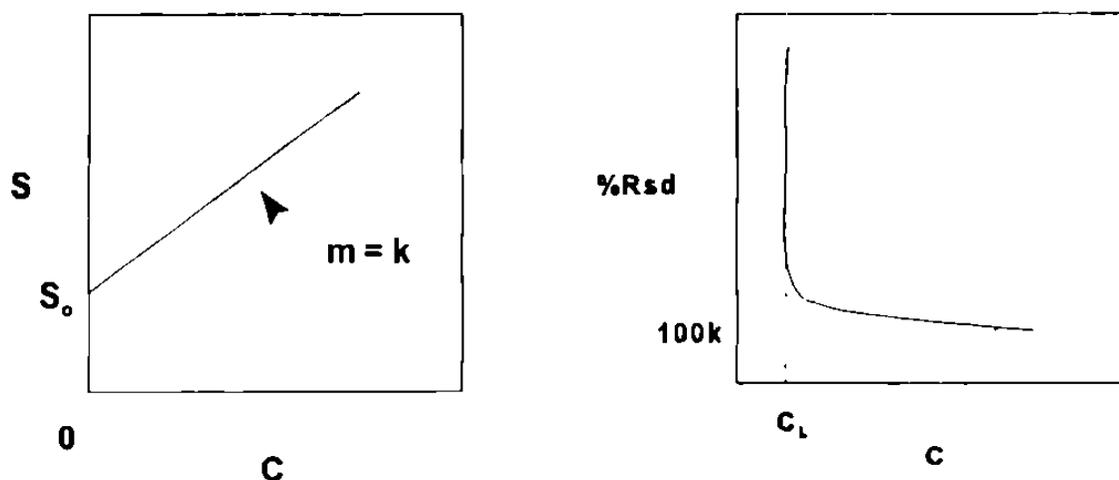


Figura 3.1 : Representación esquemática del cambio de la precisión de un método analítico con la concentración (Thompson, 1988). (a) La precisión expresada como la desviación estándar  $S_c$  que varía linealmente con la concentración  $C$ . Esta función es definida por el intercepto  $S_0$  y la pendiente  $k$ . (b) La precisión es expresada como %Rsd, en donde mantiene un valor constante a altas concentraciones pero aumenta de manera significativa al acercarse al límite de detección  $C_L = 3S_0$ , siguiendo un patrón logarítmico.

$$W_i = 1/S_c^2$$

En otras palabras, la regresión da una menor importancia a puntos con una variación absoluta relativamente alta y genera una línea que tiende a pasar a través de los puntos con una varianza pequeña y que será representada por coeficientes de regresión (pendiente e intercepto) de tipo ponderado.

Por las razones expuestas, el modelo de regresión lineal ponderada fue aplicado a los promedios individuales para el conjunto de MIRG, así como a los grupos extrusivo y intrusivo. La confiabilidad de los parámetros  $S_0$  y  $k$  ponderados fue evaluada, utilizando los valores  $s.e._{S_0}$  y  $s.e._k$ , por medio de Pruebas-t.

### 3.3 Evaluación de límites de detección inter-laboratorio

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha recomendado (Analytical Methods Committee, 1987) que el límite de detección de un procedimiento analítico, definido en términos de una concentración ( $C_L$ ), sea relacionado a la medición de respuesta más baja ( $X_L$ ) que puede ser distinguida con una confianza razonable, donde:

$$X_L = \bar{x}_B + kS_B$$

y  $\bar{x}_B$  es la media de las mediciones de una muestra blanco (concentración hipotética cero del analito),  $S_B$  es la desviación estándar de las mediciones de la muestra blanco y  $k$  es una constante numérica. El límite de detección estará dado por:

$$C_L = kS_B / S_e \approx kS_0$$

donde  $S_e$  es la sensibilidad del método. Un valor de  $k = 3$  es recomendado ampliamente por la IUPAC.

Por otro lado, a partir de los resultados obtenidos al aplicar modelos de regresión lineal simple y ponderada, es posible establecer límites de detección a partir del intercepto  $S_0$  (Analytical Methods Committee, 1987; Thompson, 1988; Ramsey *et al.*, 1995). Un límite de detección de método (MDL) y definido por  $3S_0$ , puede ser estimado en el caso de que el intercepto presente un valor significativo en un nivel de confianza del 95%. Cuando esta condición no se cumple, sólo es posible calcular un límite de detección máximo de método (MMDL), por medio de la ecuación:

$$\text{MMDL} = 3 (S_0 + t_{(n-2)} * \text{s.e.}_{S_0})$$

en donde  $\text{s.e.}_{S_0}$  es el error estándar del valor  $S_0$ , y  $t_{(n-2)}$  es el coeficiente de la distribución-t con  $[n-2]$  grados de libertad, a un nivel de confianza del 95% (probabilidad  $p = 0.05$ ). Los coeficientes de la distribución-t pueden ser consultados en Davis (1973).

De esta manera, a partir de los modelos de regresión simple y ponderada, fueron evaluados los límites de detección (MDL ó MMDL) de las técnicas analíticas principales, utilizando la información del grupo de MIRG y de los subgrupos extrusivo e intrusivo.

### 3.4 Evaluación de error sistemático entre técnicas analíticas

La comparación de dos técnicas analíticas es una práctica común en Química Analítica. De esta manera: (1) un nuevo método puede ser evaluado contra un método bien establecido, (2) dos métodos bien establecidos pueden ser comparados y (3) dos variantes de un mismo método pueden ser estudiadas (Ripley y Thompson, 1987).

Errores sistemáticos entre dos técnicas pueden aparecer en un gran número de formas. Un error sistemático no corregible en el punto cero de la calibración para un método podría conducir a un "bias" analítico de tipo traslacional o constante, dando por resultado una línea paralela a aquella con una pendiente unitaria (Figura 3.2a). Por otro lado, un error de tipo rotacional o factorial puede presentarse si la pendiente de la relación lineal es inexacta (Figura 3.2b), p.ej. debido al uso de un material estándar no-estequiométrico. Una tercera opción de error analítico que se podría presentar es el tipo mixto traslacional-rotacional (Figura 3.2c).

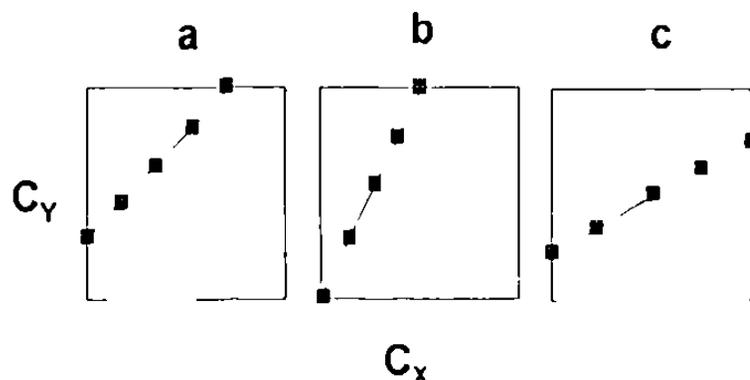


Figura 3.2 : Tipos de error sistemático (línea continua con cuadros) que se presentan entre un método X y un método Y, comparados contra resultados con ausencia de "bias analítico" (línea discontinua: [a] de tipo constante o traslacional, [b] de tipo factorial o rotacional, y [c] de tipo mixto.

Los modelos de regresión lineal son comúnmente aplicados para comparar dos métodos analíticos en un intervalo de concentraciones y para evaluar los errores sistemáticos de un método con respecto al otro (Thompson, 1982). De esta manera, un error de tipo traslacional es evaluado mediante una Prueba-t de

significancia del intercepto. Un error de tipo rotacional puede ser identificado y evaluado mediante una Prueba-t sobre la magnitud de la desviación que presente la pendiente de un valor igual a la unidad.

El modelo de regresión simple da una estimación correcta de errores sistemáticos si se cumplen los siguientes requisitos: (1) un número de datos  $N > 10$  debe de ser utilizado, (2) las muestras deben cubrir de manera uniforme el intervalo de concentración y (3) los resultados del método con una varianza menor deben de utilizarse como variable independiente. Sin embargo, la heteroscedasticidad entre los métodos, característica muy común en el caso de los elementos traza, sólo puede ser resuelta mediante la aplicación de un método de regresión lineal ponderada.

Por lo anterior, fue probada la existencia de errores sistemáticos entre los métodos analíticos, aplicando modelos de regresión simple y de tipo ponderado. La información de MS fue tomada como la registrada para la variable independiente, ya que en general, esta técnica es la que presentó la mayor precisión analítica. De este modo, fueron evaluadas las combinaciones MS-NM y MS-ES.

### 3.5 Aplicación de la metodología

La aplicación de la metodología de comparación inter-laboratorio generó resultados interesantes (Verma y Velasco, 1996), algunos de los cuales se presentan a continuación.

#### 3.5.1 Frecuencia de observaciones

La Figura 3.3 compara, por medio de un histograma, el número acumulado de observaciones para cada lantánido ( $N_{i,MIRG}$ ) en las veinticuatro MIRG, como una función de las técnicas analíticas. MS, NM y ES resultaron las técnicas de mayor aplicación analítica. De manera particular, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu son determinados en la mayoría de los casos por NM. Por otro lado, MS es frecuentemente empleada en la medición de Pr, Gd, Dy, Ho, Er y Tm. Los métodos de ES se presentan como el siguiente grupo de importancia.

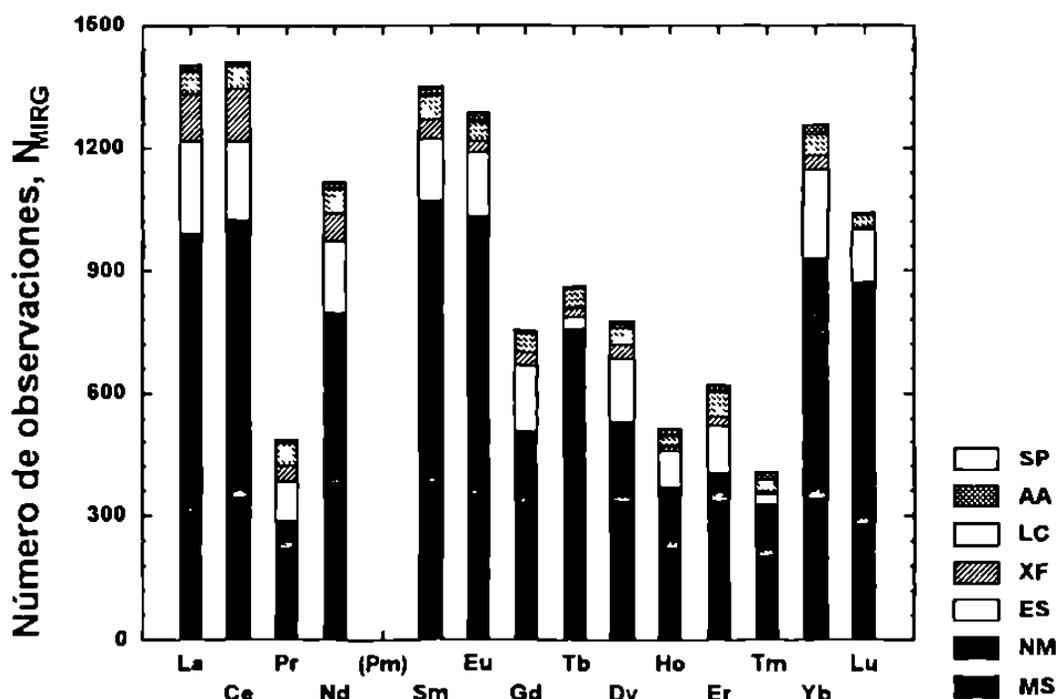


Figura 3.3 : Número total de observaciones ( $N_{MIRG}$ ) para lantánidos en el grupo de veinticuatro MIRG, como una función de las técnicas analíticas.

Los otros cuatro grupos de técnicas (XF, LC, AA y SP) presentan una aplicación restringida en el estudio de los lantánidos. XF se aplica generalmente en la medición de La y Ce, aunque cuando se combina con un método de separación de grupo, previo a la irradiación, puede ser aplicado a todo el grupo.

Recientemente, las variantes de LC, intercambio iónico y par-iónico, han empezado a ser aplicadas con éxito en la medición de la mayoría del grupo. Finalmente, AA y SP tienen una aplicación muy limitada en el análisis de La-Lu en materiales geológicos.

### 3.5.2 Coeficientes de sesgo y aplastamiento

En general, las poblaciones iniciales de datos en el grupo de MIRG, utilizadas en el presente estudio, presentaron distribuciones altamente sesgadas. Este comportamiento es debido a la presencia de datos aberrantes. Los coeficientes  $Sk_i$ , en la mayoría de los casos, mostraron un signo positivo (frecuentemente  $> +3$ ), lo cual implica que los valores aberrantes de altas concentraciones se presentaron con más frecuencia. De manera similar,

coeficientes  $Ku_i$  de valor positivo fueron más comunes que los de signo negativo. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Thompson y Howarth (1980), quienes reportan que las distribuciones de frecuencia de la concentración para elementos traza en un gran número de muestras geológicas presentan características de sesgo positivo.

Después de la aplicación de las pruebas estadísticas  $Sk$  y  $Ku$ , en la detección y eliminación de valores erróneos generados por técnicas individuales, las poblaciones de datos alcanzan características "normales" ( $Sk_i$  y  $Ku_i \approx 0$ ). La Figura 3.4 presenta una comparación del porcentaje de valores aberrantes detectados ( $\%E_{MIRG}$ ) en los tres grupos de técnicas de mayor aplicación analítica (MS, NM y ES), el cual varió entre el 0.5 y 6.0%. Este hecho implica que las poblaciones iniciales de datos fueron generalmente coherentes para las tres técnicas.

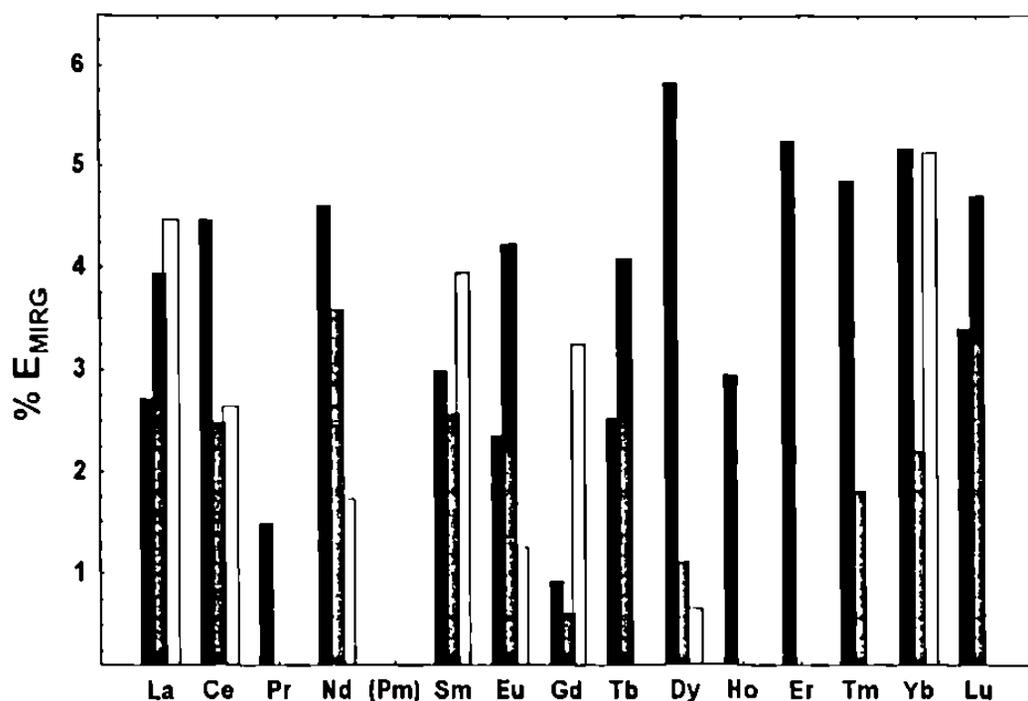


Figura 3.4 : Porcentaje de observaciones aberrantes ( $\%E_{MIRG}$ ) de lantánidos en el grupo total de MIRG, para las técnicas principales (MS, NM y ES). Simbología de las barras similar a la Figura 3.3.

### 3.5.3 Precisión inter-laboratorio: método de comparación directa

Un resumen sobre la estimación de la precisión inter-laboratorio para MS, NM, ES y XF, por medio de una comparación directa del promedio de %Rsd ( $\bar{x}_{\%Rsd}$ ), se presenta en las Tablas 3.1-3.4. Esta misma comparación, pero de manera gráfica, se presenta en las Figuras 3.5-3.8 por medio de diagramas tipo "box & whisker". En la Tabla 3.1 también se incluyen valores de la desviación estándar del promedio de %Rsd ( $s_{\%Rsd}$ ) y los límites de confianza superior e inferior al 95% para el promedio de %Rsd (LCS 95% y LCI 95%).

Tabla 3.1 : Evaluación de la precisión analítica para MS, por el método de comparación directa.

Lantánido	N <sub>v</sub>	$\bar{x}_{\%Rsd}$	S <sub>%Rsd</sub>	LCS 95%	LCI 95%
La	20	9.5	5.1	11.9	7.1
Ce	21	8.3	4.3	10.3	6.4
Pr	18	11.1	5.9	14.0	8.1
Nd	21	9.0	4.3	11.0	7.0
Sm	21	9.3	4.7	11.5	7.2
Eu	21	12.0	6.4	14.9	9.0
Gd	21	12.2	6.1	14.9	9.4
Tb	18	13.4	8.4	17.7	9.3
Dy	21	9.5	5.6	12.0	6.9
Ho	18	12.7	7.8	16.6	8.8
Er	21	11.7	8.0	15.4	8.0
Tm	18	17.4	6.2	25.5	9.3
Yb	21	12.3	8.7	16.3	8.3
Lu	18	15.7	12.1	21.7	9.6

Claves : N<sub>v</sub> = número de casos válidos o MIRG incluidas en el análisis;  $\bar{x}_{\%Rsd}$  = valor promedio del % Rsd; S<sub>%Rsd</sub> = desviación estándar del promedio de %Rsd; LC 95% = límites de confianza, superior e inferior, para el promedio de %Rsd.

Tabla 3.2 : Evaluación de la precisión analítica para NM, por el método de comparación directa.

Lantánido	N <sub>v</sub>	$\bar{x}_{\%Rsd}$	S <sub>%Rsd</sub>	LCS 95%	LCI 95%
La	23	8.0	3.4	9.5	6.6
Ce	23	9.4	4.8	11.5	7.3
Nd	22	13.9	8.1	17.5	10.3
Sm	23	7.2	2.7	8.4	6.1
Eu	23	10.8	14.9	17.3	4.4
Gd	10	14.3	3.9	17.2	11.4
Tb	23	18.4	9.3	20.4	14.4
Dy	18	24.9	21.0	35.4	14.4
Ho	9	19.0	11.9	28.4	9.7
Tm	8	24.5	25.1	46.2	2.8
Yb	22	12.0	5.3	14.3	9.6
Lu	23	12.6	5.2	14.8	10.3

Claves : Consultar en la Tabla 3.1.

Tabla 3.3 : Evaluación de la precisión analítica para ES, por el método de comparación directa.

Lantánido	N <sub>v</sub>	$\bar{x}_{\%Rsd}$	S <sub>%Rsd</sub>	LCS 95%	LCI 95%
La	18	9.5	6.3	12.6	6.3
Ce	16	7.3	3.3	9.1	5.6
Pr	7	10.4	2.7	13.0	7.8
Nd	17	9.6	7.5	13.5	5.7
Sm	14	8.6	4.6	11.3	5.9
Eu	15	10.7	11.0	16.9	4.6
Gd	15	9.4	6.8	13.2	5.6
Dy	16	9.8	5.8	12.9	6.7
Ho	6	9.7	4.9	15.2	4.2
Er	11	15.4	11.3	23.1	7.7
Yb	16	9.8	5.8	12.9	6.7
Lu	13	12.7	5.4	16.0	9.3

Claves : consultar Tabla 3.1.

El  $\bar{x}_{\%Rsd}$  para MS (Tabla 3.1 y Figura 3.5) presenta una magnitud comparable para la mayoría de los lantánidos, mostrando valores entre 8-13. Esta técnica tiene una precisión menor para Tm y Lu, expresada por un valor  $\bar{x}_{\%Rsd} > 15$ .

Tabla 3.4 : Evaluación de la precisión analítica para XF, por el método de comparación directa.

Lantánido	$N_v$	$\bar{x}_{\%Rsd}$	$s_{\%Rsd}$	LCS 95%	LCI 95%
La	10	19.6	16.8	31.8	7.3
Ce	8	18.3	20.9	36.4	0.2

Claves : consultar Tabla 3.1.

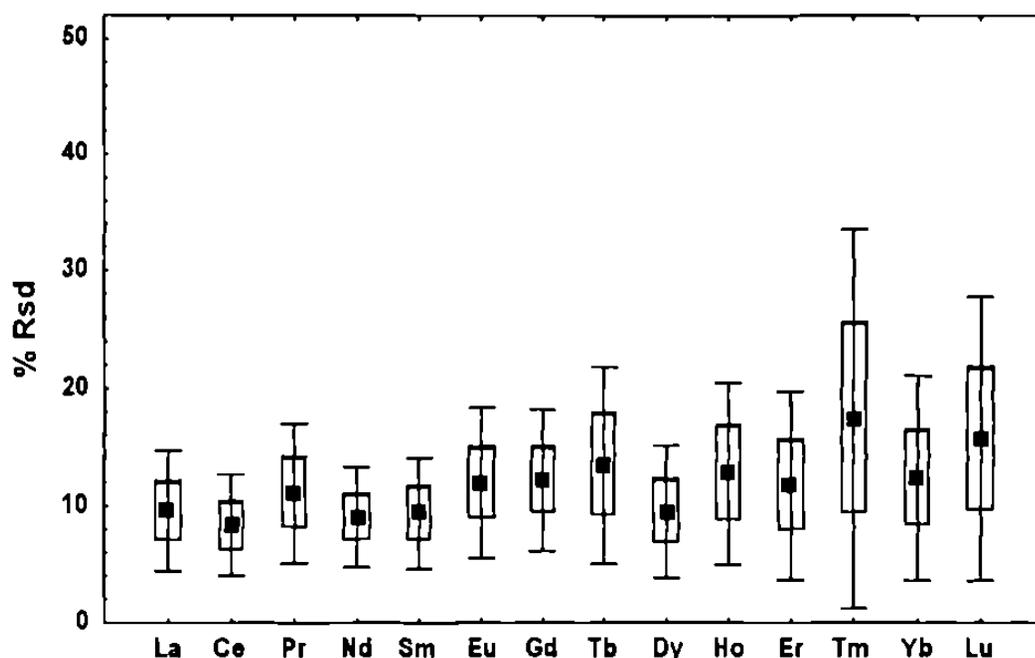


Figura 3.5 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por MS, en el grupo total de MIRG. El gráfico incluye promedios (cuadros pequeños rellenos), límites de confianza superior e inferior (barra de extensión) y la desviación estándar (caja vacía).

Los valores de  $\bar{x}_{\%Rsd}$  muestran una mayor variabilidad en el caso de NM (Tabla 3.2 y Figura 3.6), particularmente para Eu, Dy y Tm. El valor de  $\bar{x}_{\%Rsd}$  varía entre 7-10 para La, Ce y Sm; 10-15 para Nd, Eu, Gd, Yb y Lu; 15-20 para Tb y Ho; y de 20-25 para Dy y Tm. La técnica NM presenta una gran dificultad analítica en la determinación de Pr y Er.

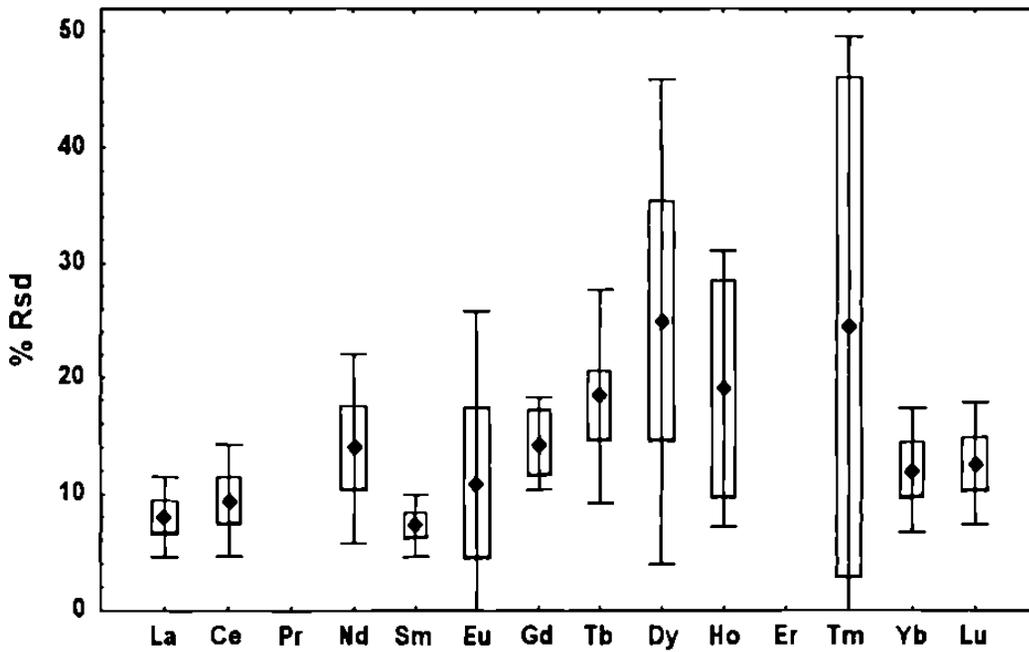


Figura 3.6 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por NM, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5.

Los métodos de ES presentan valores de  $\bar{x}_{\%Rsd}$  uniformes y de una relativa baja magnitud (7-11), excepto para Er y Lu (Tabla 3.3 y Figura 3.7). Estos elementos presentan valores superiores al 12%. Los elementos Tb y Tm no son determinados por esta técnica.

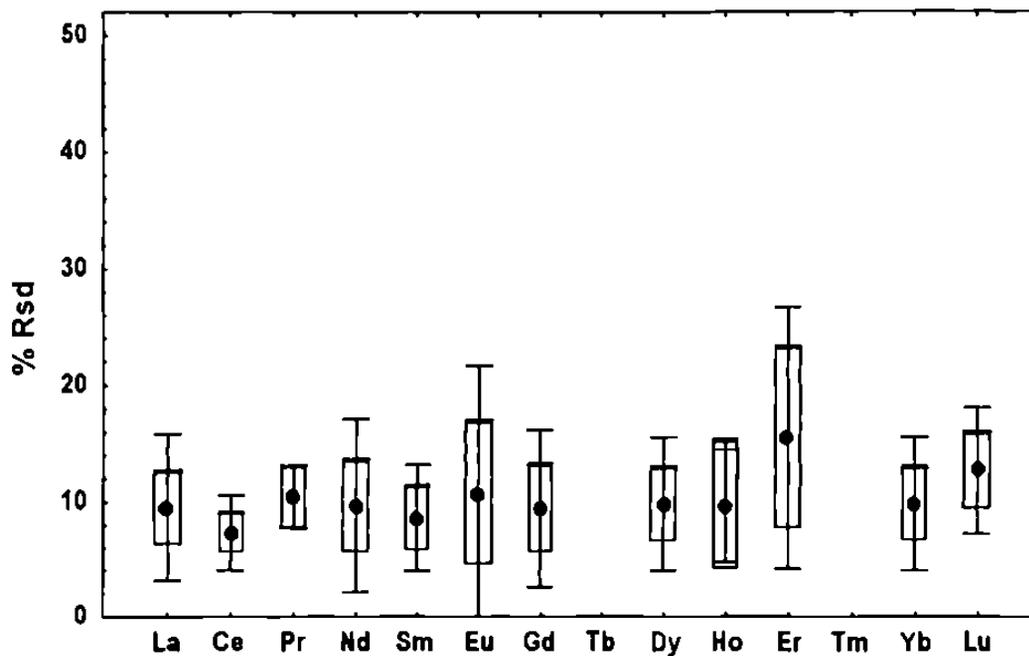


Figura 3.7 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por ES, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5.

Para XF, sólo se incluye información de precisión para La y Ce (Tabla 3.4 y Figura 3.8). En ambos casos  $\bar{x}_{\%Rsd}$  presenta valores altos (18-20) y con un intervalo muy amplio de los límites de confianza.

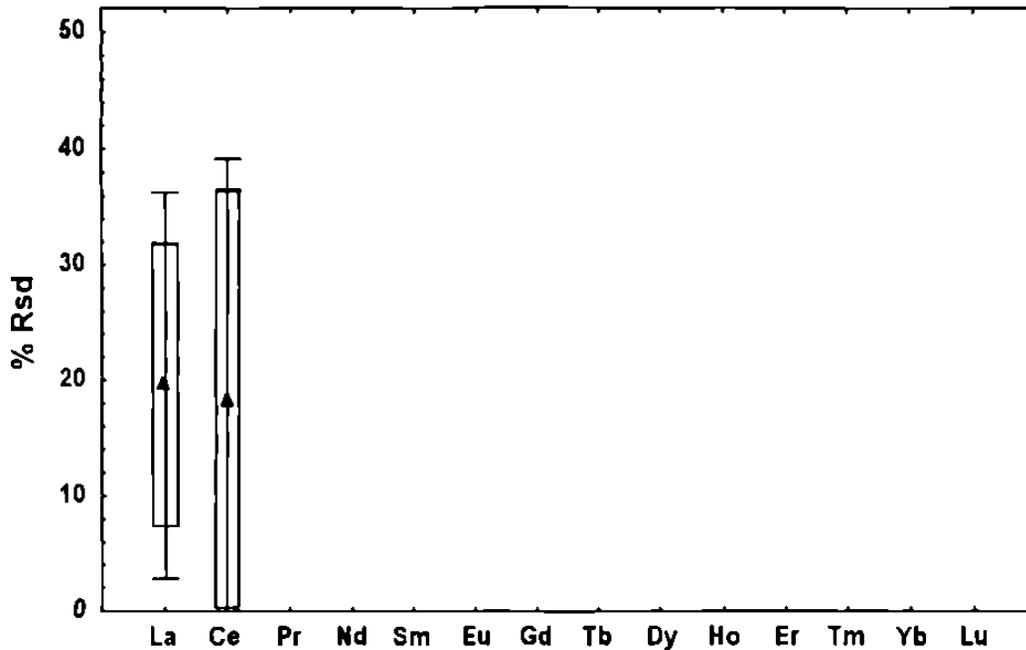


Figura 3.8 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por XF, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5.

#### 3.5.4 Precisión inter-laboratorio: método de regresión simple

El método propuesto por Thompson y Howarth (1976) fue aplicado para obtener los coeficientes de regresión de un modelo de precisión lineal simple. Las Tablas 3.5-3.8 muestran los resultados de regresión utilizando el grupo total MIRG y analizadas, respectivamente, por MS, NM, ES y XF. Es importante señalar que los coeficientes de regresión no se reportaron cuando  $S_0$  presento un valor negativo o cuando  $N_v < 5$ .

Tabla 3.5 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de MS.

Lantánido	$N_v$	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	$p_k$	$s_o$	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	$p_{s_o}$
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	20	0.882	0.052*	0.007	< 0.001	0.560	0.321	0.098
Ce	21	0.848	0.079*	0.011	< 0.001	0.526	0.294	0.526
Pr	18	0.827	0.033*	0.006	< 0.001	0.340*	0.081	0.001
Nd	21	0.918	0.083*	0.008	< 0.001	0.253	0.427	0.561
Sm	21	0.966	0.158*	0.010	< 0.001			
Eu	21	0.454	0.072*	0.032	0.039	0.040	0.042	0.344
Gd	21	0.609	0.100*	0.030	0.003	0.097	0.155	0.539
Tb	18	0.315	0.078	0.058	0.203	0.038	0.045	0.406
Dy	21	0.245	0.047	0.042	0.284	0.183	0.182	0.325
Ho	18	0.449	0.105	0.052	0.062	0.019	0.045	0.678
Er	21	0.278	0.049	0.039	0.223	0.135	0.097	0.179
Tm	18	0.444	0.253	0.128	0.065			
Yb	21	0.318	0.049	0.038	0.159	0.132	0.083	0.130
Lu	18	0.259	0.048	0.045	0.300	0.029	0.018	0.114
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.624	0.036*	0.014	0.023	0.519	0.293	0.104
Ce	13	0.570	0.042*	0.018	0.042	0.774	0.776	0.340
Pr	12	0.715	0.080*	0.025	0.009	0.071	0.127	0.587
Nd	13	0.675	0.076*	0.026	0.013			
Ho	12	0.610	0.118*	0.048	0.035			
Er	13	0.592	0.100*	0.041	0.033			
Tm	12	0.744	0.104*	0.029	0.006	0.008	0.013	0.579
Lu	12	0.739	0.086*	0.025	0.006			
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	7	0.887	0.048*	0.011	0.008	1.314	0.875	0.184
Ce	8	0.827	0.074*	0.020	0.011	0.886	3.609	0.454
Pr	6	0.862	0.029*	0.008	0.027	0.512	0.202	0.064
Nd	8	0.926	0.077*	0.013	0.001	1.340	1.026	0.240
Sm	8	0.991	0.156*	0.008	< 0.001			
Gd	8	0.815	0.103*	0.030	0.014	0.178	0.184	0.372
Tm	8	0.853	0.860*	0.263	0.031			

Claves :  $N_v$  = número de MIRG incluidos en el análisis de regresión; R = coeficiente de correlación lineal; s.e. = error estándar; p = probabilidad al 95%; \* = valor estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 95% ( $p < 0.05$ ). En la Tabla, no se reportan valores de intercepto negativos.

**Tabla 3.6 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión  
( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de NM.**

Lantánido	N <sub>v</sub>	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	23	0.937	0.081*	0.007	< 0.001			
Ce	23	0.960	0.080*	0.005	< 0.001	0.239	0.532	0.658
Nd	22	0.944	0.096*	0.008	< 0.001	0.660	0.365	0.086
Sm	23	0.908	0.074*	0.007	< 0.001	0.003	0.055	0.955
Eu	23	0.642	0.055*	0.014	0.001	0.023	0.018	0.197
Gd	10	0.817	0.086*	0.022	0.005	0.295	0.139	0.067
Tb	23	0.517	0.153*	0.055	0.012	0.018	0.045	0.694
Dy	18	-0.059	-0.038	0.161	0.818	1.089	0.686	0.132
Ho	9	0.203	0.062	0.113	0.601	0.087	0.093	0.381
Tm	8	0.694	0.762	0.323	0.056			
Yb	22	0.648	0.076*	0.020	0.001	0.078	0.051	0.143
Lu	23	0.759	0.065*	0.012	< 0.001	0.018*	0.006	0.004
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.918	0.054*	0.007	< 0.001	0.175	0.157	0.291
Ce	13	0.831	0.066*	0.013	< 0.001	0.390	0.576	0.512
Sm	13	0.764	0.073*	0.019	0.002			
Eu	13	0.854	0.038*	0.007	< 0.001	0.023*	0.009	0.025
Gd	6	0.953	0.159*	0.025	0.003			
Yb	13	0.821	0.094*	0.020	0.001	0.007	0.057	0.904
Lu	13	0.684	0.073*	0.024	0.010	0.015	0.011	0.190
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	10	0.929	0.080*	0.011	< 0.001	0.209	0.839	0.810
Ce	10	0.961	0.078*	0.008	< 0.001	0.830	1.218	0.515
Nd	10	0.957	0.096*	0.010	< 0.001	0.787	0.698	0.292
Sm	10	0.918	0.071*	0.011	< 0.001	0.060	0.107	0.591
Eu	10	0.791	0.086*	0.024	0.006	0.016	0.028	0.578
Tb	10	0.757	0.232*	0.071	0.011			
Lu	10	0.834	0.060*	0.014	0.003	0.019*	0.007	0.022

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.7 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión  
( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de ES.**

Lantánido	N <sub>v</sub>	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	18	0.687	0.098*	0.026	0.002	0.078	1.512	0.960
Ce	16	0.985	0.085*	0.004	< 0.001			
Pr	7	0.994	0.118*	0.006	< 0.001			
Nd	17	0.843	0.132*	0.022	< 0.001			
Sm	14	0.872	0.086*	0.014	< 0.001	0.002	0.121	0.987
Eu	15	0.710	0.110*	0.030	0.003			
Gd	15	0.908	0.335*	0.043	< 0.001			
Dy	16	0.123	0.018	0.039	0.649	0.339	0.189	0.095
Ho	6	-0.287	-0.040	0.067	0.582	0.127	0.066	0.128
Er	11	-0.023	-0.008	0.113	0.947	0.380	0.298	0.235
Yb	19	0.028	0.005	0.045	0.909	0.373*	0.121	0.007
Lu	13	0.564	0.066*	0.029	0.045	0.019	0.013	0.157
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	11	0.703	0.071*	0.024	0.016	0.034	0.572	0.953
Ce	10	0.619	0.038*	0.017	0.056	0.189	0.745	0.321
Pr	5	0.829	0.063*	0.014	0.023	0.201	0.089	0.110
Gd	9	0.738	0.157*	0.054	0.023			
Yb	10	0.654	0.058*	0.024	0.040	0.069	0.121	0.585
Lu	9	0.791	0.078*	0.023	0.011	0.007	0.011	0.554
<i>MIRG intrusivas:</i>								
Ce	6	0.993	0.085*	0.005	< 0.001			
Nd	7	0.819	0.118*	0.037	0.024	2.005	2.965	0.529
Sm	5	0.891	0.081*	0.024	0.042	0.169	0.305	0.618
Eu	6	0.959	0.186*	0.027	0.002			
Gd	6	0.987	0.365*	0.030	< 0.001			

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.8 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de XF.

Lantánido	N <sub>v</sub>	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	10	0.993	0.148*	0.006	< 0.001	0.162	0.413	0.706
Ce	8	0.974	0.129*	0.012	< 0.001			
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	7	0.867	0.117*	0.030	0.012	0.856	0.743	0.302

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Como se puede observar en la Tabla 3.5, los coeficientes de regresión lineal (R) presentaron un valor significativo sólo para un número reducido de lantánidos (La-Gd y Ho) determinados por MS. De manera similar, pendientes positivas y estadísticamente significantes fueron determinadas para lantánidos ligeros (La-Gd). Este hecho refleja probablemente una mayor dispersión de la precisión para los lantánidos pesados (Tb-Lu). Un intercepto con valor significativo fue obtenido solamente en Pr.

Para MS, un mayor número de correlaciones positivas y de confianza estadística se obtuvieron al separar las MIRG en los tipos extrusivos e intrusivo. Las pendientes de las regresiones en MIRG extrusivas para todos los lantánidos, excepto Pr, mostraron valores más pequeños que las correspondientes a intrusivas. De manera que la desviación estándar aumenta con la concentración de los elementos de forma más significativa en rocas intrusivas que en rocas extrusivas. En otras palabras, los errores finales para materiales intrusivos se ven fuertemente influenciados por errores pre-instrumentales, p.ej. en el muestreo (problema de heterogeneidad) o de preparación química (problema de disolución incompleta).

Los coeficientes de correlación y las pendientes positivas para lantánidos medidos por NM presentaron valores significantes, con excepción de Dy, Ho y Tm (Tabla 3.6). Sin embargo, sólo Lu presentó un intercepto de alta confianza estadística. Al igual que en el análisis de regresión en MS, la separación de las MIRG en los dos grupos de rocas dio por resultado un número mayor de

coeficientes de regresión  $k$  de valor significativo, siendo las rocas extrusivas las que presentaron valores más bajos.

La aplicación de la regresión simple en ES reportó coeficientes  $R$  y  $k$  significantes al 95% para el grupo La-Gd y Lu (Tabla 3.7). Para Yb se obtuvo un intercepto confiable, aunque la pendiente de la regresión no fue de alta confianza. De nueva cuenta, y en los elementos en donde fue posible la comparación, las pendientes de MIRG extrusivas presentaron una magnitud menor que las correspondientes a las MIRG intrusivas.

La y Ce fueron los únicos lantánidos con datos suficientes de XF para ser incluidos en la Tabla 3.8. Para ambos elementos, los coeficientes de correlación y las pendientes mostraron valores significantes. Sin embargo, las pendientes para este método son mayores en magnitud comparadas a MS, NM y ES.

Finalmente, los resultados del análisis de regresión simple indican que MS se muestra con una mayor precisión y seguida por NM y ES, mientras que XF tiene una aplicación muy limitada a lantánidos. Un ejemplo de líneas de regresión para La se presenta en la Figura 3.9 en donde la pendiente  $k$  se incrementa desde MS, pasando por NM y ES, hasta XF.

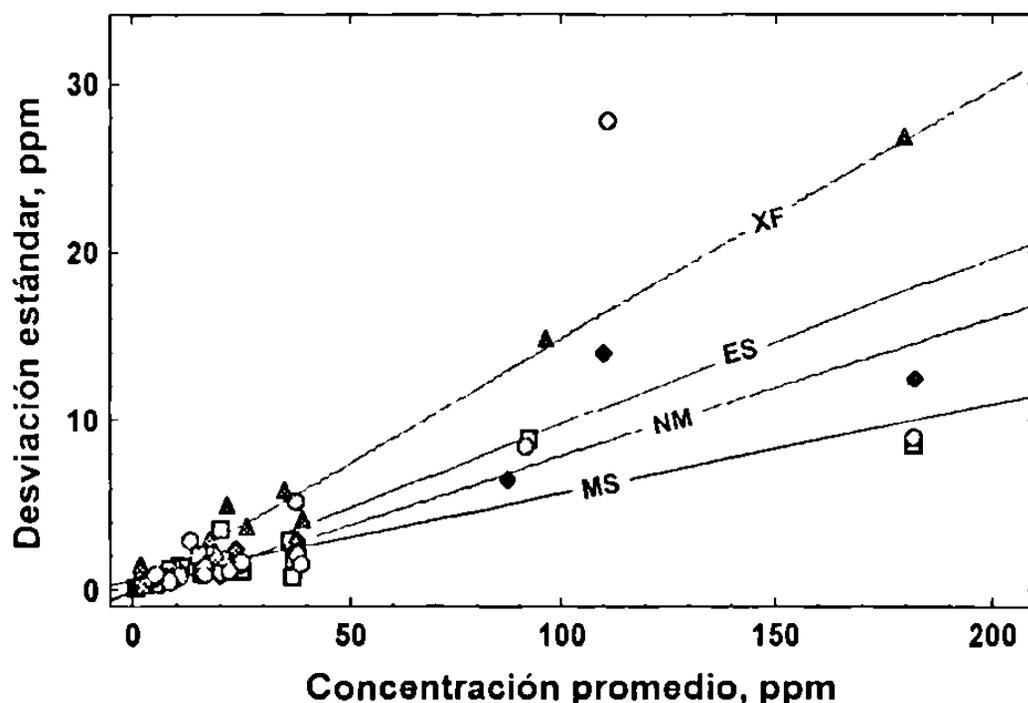


Figura 3.9 : Estimación de precisión para las técnicas MS, NM, ES y XF, aplicando un modelo de regresión simple en datos de La. Claves para datos : MS = cuadrados, NM = círculos, ES = rombos y XF = triángulos.

### 3.5.5 Precisión inter-laboratorio: método de regresión ponderada

Como ya se ha mencionado anteriormente, Thompson (1988) ha encontrado inadecuada la aplicación de un método de regresión simple, para describir la variación de la precisión con respecto a la concentración. Por esta razón, el método de regresión ponderada fue aplicado a la información analítica obtenida para las MIRG, utilizando  $W_i = 1/S_c^2$  como factor de ponderación.

Las Tablas 3.9-3.12 presentan los resultados obtenidos en el análisis de precisión inter-laboratorio, por regresión ponderada, para datos de MS, NM, ES y XF respectivamente. De manera similar a los resultados reportados para el método de regresión simple, las Tablas incluyen información para MIRG intrusivas y extrusivas.

Como se señala en la Tabla 3.9, el análisis de regresión ponderada en los datos de MS generó pendientes positivas y significativas para La-Nd, Eu-Tb y Tm. La magnitud de las pendientes es menor comparada a las obtenidas utilizando la regresión simple. Valores confiables del coeficiente  $S_0$  fueron obtenidos sólo para Eu y Dy. Las pendientes de regresión para MS, obtenidas al analizar MIRG extrusivas, resultaron de menor magnitud que las correspondientes en MIRG intrusivas.

El análisis de precisión de la técnica NM, por regresión ponderada, se caracterizó por reportar pendientes positivas confiables para La-Gd (excepto Pr) y Lu, tal como se muestra en la Tabla 3.10. Es importante señalar que en el análisis de NM se encontró el número más alto de interceptos estadísticamente significantes (La, Ce, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb y Lu). De manera similar que para MS, las pendientes de regresión ponderada NM para MIRG extrusivas resultaron más pequeñas que las de MIRG intrusivas.

El modelo de regresión lineal ponderada sobre ES proporcionó pendientes positivas significantes únicamente para La-Nd y Lu y un intercepto confiable sólo para Eu (Tabla 3.11). Por otro lado, pendientes estadísticamente confiables fueron obtenidas para cinco elementos en rocas extrusivas y para tres en MIRG intrusivas. En los casos en que fue posible una comparación (La y Nd), los coeficientes  $k$  de MIRG extrusivas fueron menores que los correspondientes a MIRG intrusivas

Tabla 3.9: Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de MS.

Lantánido	N <sub>v</sub>	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>so</sub>	p <sub>so</sub>
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	20	0.882	0.043*	0.008	< 0.001	0.078	0.043	0.086
Ce	21	0.848	0.034*	0.007	< 0.001	0.132	0.099	0.200
Pr	18	0.827	0.063*	0.010	< 0.001	0.001	0.011	0.910
Nd	21	0.918	0.034*	0.010	0.004	0.204	0.139	0.158
Sm	21	0.966	0.016	0.016	0.340	0.101	0.066	0.145
Eu	21	0.454	0.029*	0.012	0.032	0.036*	0.012	0.008
Gd	21	0.609	0.048*	0.019	0.021	0.123	0.074	0.115
Tb	18	0.315	0.082*	0.026	0.007	0.004	0.016	0.823
Dy	21	0.245	0.005	0.019	0.794	0.196*	0.079	0.022
Ho	18	0.449	0.048	0.027	0.098	0.013	0.019	0.486
Er	21	0.278	0.040	0.030	0.204	0.030	0.064	0.644
Tm	18	0.444	0.109*	0.044	0.025			
Yb	21	0.318	0.011	0.027	0.681	0.081	0.057	0.167
Lu	18	0.259	0.018	0.038	0.685	0.014	0.013	0.282
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.624	0.037*	0.009	0.001	0.078	0.045	0.115
Ce	13	0.570	0.032*	0.008	0.002	0.146	0.095	0.154
Pr	12	0.715	0.069*	0.012	< 0.001			
Nd	13	0.675	0.026*	0.010	0.026	0.217	0.135	0.136
Tb	12	0.610	0.093*	0.029	0.010			
Ho	12	0.592	0.129*	0.032	0.002			
Er	13	0.744	0.069*	0.030	0.040			
Tm	12	0.739	0.099*	0.024	0.002	0.005	0.009	0.612
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	7	0.887	0.069*	0.017	0.010	0.072	0.143	0.638
Nd	8	0.926	0.076*	0.021	0.011	0.288	0.328	0.414
Gd	8	0.815	0.105*	0.035	0.023	0.022	0.120	0.858

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.10 : Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de NM.**

Lantánido	N <sub>v</sub>	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	23	0.937	0.055*	0.005	< 0.001	0.097*	0.037	0.016
Ce	23	0.960	0.054*	0.007	< 0.001	0.383*	0.161	0.027
Nd	22	0.944	0.066*	0.021	0.006	0.254	0.375	0.505
Sm	21	0.908	0.046*	0.010	< 0.001	0.018	0.032	0.583
Eu	23	0.642	0.041*	0.008	< 0.001	0.019*	0.006	0.007
Gd	10	0.817	0.145*	0.019	< 0.001			
Tb	23	0.517	- 0.034	0.028	0.249	0.088*	0.024	0.002
Dy	18	- 0.059	- 0.020	0.046	0.671	0.440*	0.206	0.048
Ho	9	0.203	- 0.124	0.080	0.164	0.170*	0.071	0.048
Tm	8	0.694	0.068	0.052	0.235	0.022	0.018	0.269
Yb	22	0.648	0.034	0.019	0.097	0.104*	0.041	0.018
Lu	23	0.759	0.048*	0.017	0.009	0.015*	0.006	0.002
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.918	0.053*	0.005	< 0.001	0.107*	0.028	0.003
Ce	13	0.831	0.047*	0.010	< 0.001	0.429*	0.192	0.047
Nd	12	0.824	0.062*	0.029	0.050	0.516	0.503	0.329
Sm	13	0.764	0.043*	0.012	0.004	0.030	0.039	0.465
Eu	13	0.854	0.037*	0.005	< 0.001	0.018*	0.004	0.002
Gd	6	0.953	0.172*	0.012	< 0.001			
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	10	0.929	0.061*	0.013	0.002	0.021	0.149	0.890
Ce	10	0.961	0.065*	0.012	< 0.001	0.312	0.333	0.376
Sm	10	0.918	0.051*	0.018	0.022	0.002	0.061	0.974

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.11 : Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de ES.**

Lantánido	N <sub>v</sub>	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	18	0.687	0.047*	0.008	< 0.001	0.213	0.120	0.950
Ce	16	0.985	0.029*	0.011	0.016	0.609	0.365	0.118
Pr	7	0.994	0.078*	0.011	< 0.001	0.125	0.061	0.096
Nd	17	0.843	0.043*	0.017	0.022	0.016	0.273	0.955
Sm	14	0.872	0.041	0.028	0.163	0.062	0.135	0.653
Eu	15	0.710	-0.003	0.017	0.883	0.045*	0.020	0.042
Gd	15	0.908	0.073	0.039	0.081			
Dy	16	0.123	0.062	0.040	0.144			
Ho	6	-0.287	-0.053	0.068	0.478	0.126	0.069	0.144
Er	11	-0.023	0.007	0.045	0.874	0.215	0.119	0.104
Yb	19	0.028	0.072	0.037	0.067	0.006	0.079	0.937
Lu	13	0.564	0.053*	0.023	0.048	0.014	0.008	0.102
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	11	0.703	0.042*	0.009	0.001	0.247	0.111	0.053
Ce	10	0.619	0.025*	0.011	0.048	0.894	0.333	0.074
Pr	5	0.829	0.086*	0.009	0.006	0.174*	0.045	0.030
Nd	9	0.865	0.031*	0.015	0.071	0.130	0.238	0.600
Yb	10	0.720	0.100*	0.032	0.013			
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	7	0.654	0.057*	0.022	0.050	0.110	0.465	0.822
Nd	7	0.819	0.152*	0.036	0.009			
Gd	6	0.987	0.378*	0.105	0.020			

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.12 : Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ( $S_c = S_o + kC$ ) aplicado a datos de XF.

Lantánido	N <sub>v</sub>	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	10	0.993	0.140	0.093	0.251			
Ce	8	0.974	0.095	0.046	0.086			
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	7	0.867	0.144*	0.033	0.008			

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Al igual que en la regresión simple, sólo fue posible analizar datos de La y Ce para los métodos XF y, en ambos casos, las pendientes resultaron de mayor magnitud que las obtenidas en los otros grupos de técnicas (Tabla 3.12). Un ejemplo de líneas de regresión ponderada para la determinación de La, en el grupo total de MIRG, se presenta en la Figura 3.10.

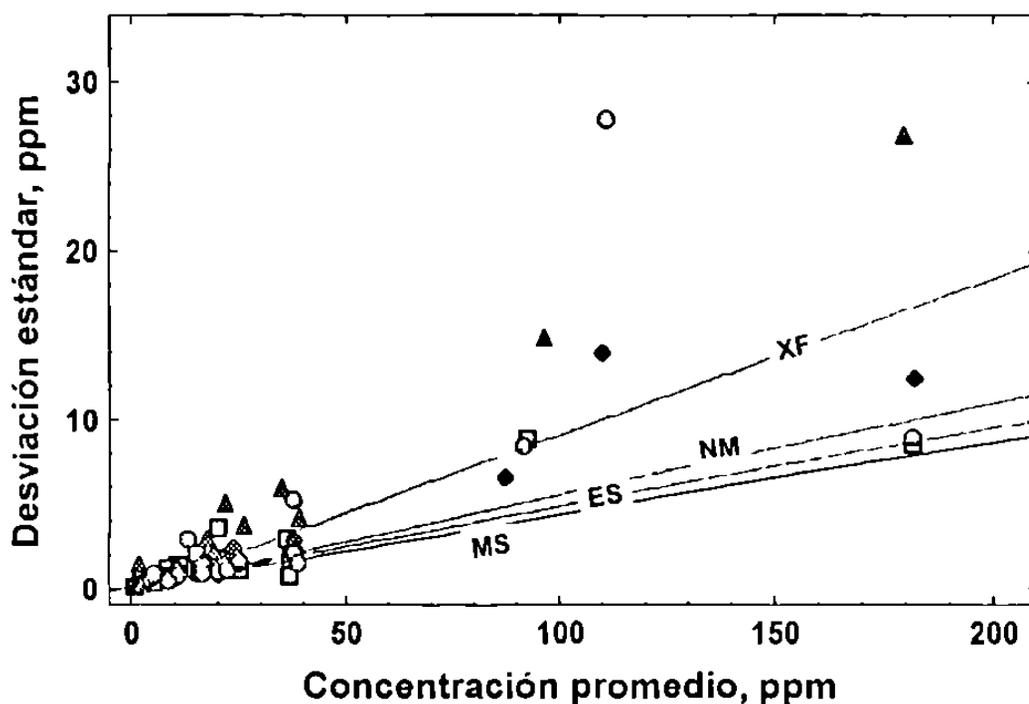


Figura 3.10 : Estimación de precisión para las técnicas MS, NM, ES y XF, aplicando un modelo de regresión ponderada en datos de La. Las claves son similares a las de la Figura 3.9.

En este gráfico se observa que las pendientes que genera este método son menores en magnitud que las correspondientes obtenidas por el método de regresión simple (Figura 3.9). De hecho, este comportamiento fue similar para los demás lantánidos. Al igual que en el método de regresión simple, MS presenta la mayor precisión analítica, expresada por el coeficiente  $k$  más pequeño.

### 3.5.6 Límites de detección inter-laboratorio

En la Tabla 3.13 se reportan los límites de detección inter-laboratorio (MDL o MMDL) que se obtuvieron al aplicar los modelos de precisión por regresión simple y ponderada, en el grupo total de MIRG. Es claro que los límites de detección de regresión simple son en general más bajos para MS que para NM y ES, excepto para Eu, Yb y Lu, en donde NM aparece con valores más pequeños. Todos los valores de MDL y MMDL obtenidos por regresión simple son mayores en magnitud que los calculados por un método ponderado.

Sin embargo, y siguiendo los argumentos propuestos por Thompson (1988), los resultados del análisis de regresión ponderada se consideran más representativos de los límites de detección inter-laboratorio. De esta forma, para el grupo total de MIRG estos se encuentran a un nivel  $< 1$  ppm, excepto para Ce y Nd (para las cuatro técnicas), Dy para NM, y Sm, Ho y Er en ES. La técnica MS aparece con los límites de detección más bajos para siete lantánidos (Ce-Nd, Tb-Er), mientras que NM aparece como la más sensible para La, Sm, Eu, Yb y Lu.

Por otro lado, los resultados para los grupos de MIRG extrusivas e intrusivas presentan características similares a las del grupo total de MIRG, tal como se muestra en la Tabla 3.14. Se considera que las regresiones ponderadas presentan una estimación más real de los límites de detección. Las rocas extrusivas muestran límites de detección más bajos que las intrusivas.

Tabla 3.13 : Límites de detección (en ppm) para lantánidos en el grupo total de MIRG, evaluados como límite de detección de método (MDL) o límite de detección máximo de método (MMDL).

Lantánido	MS		NM		ES		XF	
	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL
<i>Modelo de regresión simple:</i>								
La		3.7				9.8		3.3
Ce		3.4		4.0				
Pr	1.0							
Nd		3.4		4.3				
Sm				0.4		0.8		
Eu		0.4		0.2				
Gd		1.3		1.8				
Tb		0.4		0.3				
Dy		1.7		7.6		2.2		
Ho		0.3		0.9		0.9		
Er		1.0				3.2		
Yb		0.9		0.5	1.1			
Lu		0.2	0.05			0.14		
<i>Modelo de regresión ponderada:</i>								
La		0.5	0.3			1.4		
Ce		1.0	1.1			4.2		
Pr		0.07				0.8		
Nd		1.5		3.1		1.9		
Sm		0.7		0.3		1.1		
Eu	0.11		0.06		0.14			
Gd		0.8						
Tb		0.11	0.3					
Dy	0.6		1.3					
Ho		0.16	0.5			1.0		
Er		0.5				1.4		
Tm				0.2				
Yb		0.6	0.3			0.5		
Lu		0.12	0.05			0.10		

**Tabla 3.14 : Límites de detección (en ppm) para lantánidos en MIRG extrusivas e intrusivas, evaluados como límite de detección de método (MDL) o límite de detección máximo (MMDL).**

Lantánido	MS		NM		ES		XF	
	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL
MIRG EXTRUSIVAS								
<i>Modelo de regresión simple:</i>								
La		3.5		1.6		4.0		8.3
Ce		7.4		5.0		5.7		
Pr		1.1				1.4		
Eu			0.07					
Dy						1.0		
Tm		0.11						
Yb				0.4				
Lu				0.12		0.10		
<i>Modelo de regresión ponderada:</i>								
La		0.5	0.3			1.5		
Ce		1.1	1.3			4.4		
Pr					0.5			
Nd		1.5		4.9		2.0		
Sm				0.3				
Eu			0.05					
Tm		0.08						
MIRG INTRUSIVAS								
<i>Modelo de regresión simple:</i>								
La		10.7		6.4				
Ce		29.2		10.9				
Pr		3.2						
Nd		11.6		7.2		28.9		
Sm				0.9		3.4		
Eu				0.2				
Gd		0.9						
Lu			0.06					
<i>Modelo de regresión ponderada:</i>								
La		1.3		1.1		3.9		
Ce				3.2				
Nd		3.3						
Sm		0.9		0.4				

Una observación interesante acerca de los límites de detección para lantánidos (modelo ponderado) es la variación en "zig-zag" con respecto al número atómico Z par y non. Como ya se ha señalado, un comportamiento similar es observado en la abundancia natural de los lantánidos en materiales geológicos o regla de Oddo-Harkins (Haskin *et al.*, 1966). La Figura 3.11 muestra gráficamente este efecto, en donde se incluyen las concentraciones propuestas para el basalto islándico de dorsal oceánica BIR-1. Esta MIRG presenta concentraciones muy cercanas a los límites de detección y podría ser utilizada como un "blanco" analítico.

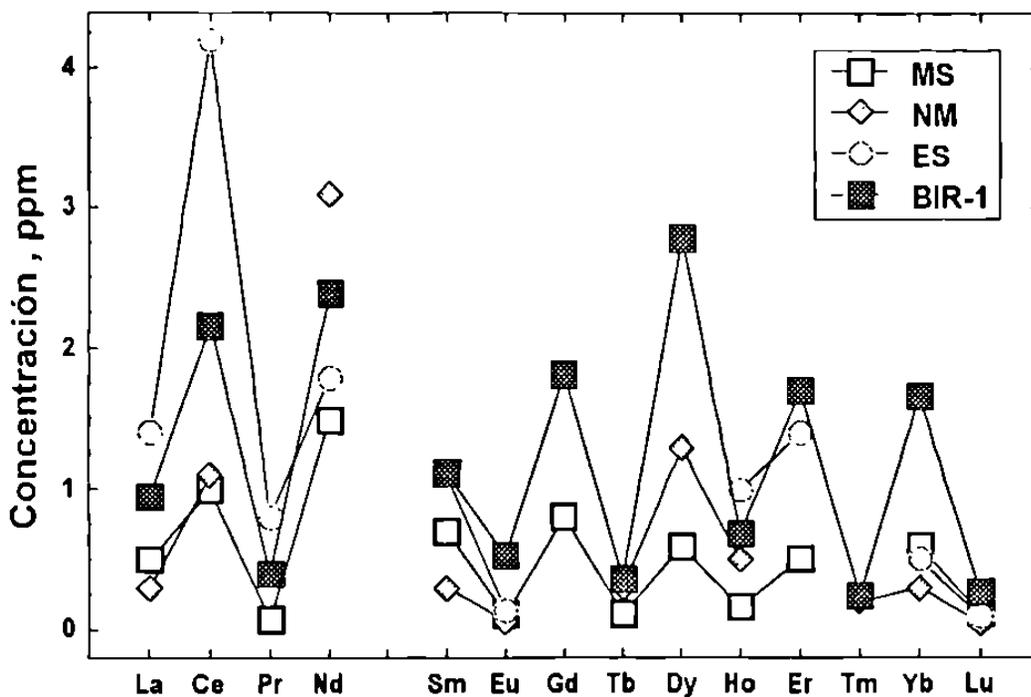


Figura 3.11 : Límites de detección de las técnicas MS, NM y ES en la determinación de lantánidos, como una función de Z. Se incluye la composición propuesta para el basalto islándico BIR-1.

### 3.5.7 Error sistemático entre técnicas

La presencia de un error sistemático entre técnicas se evaluó por medio de regresiones simples y ponderadas, utilizando a los resultados de MS como los asignados a la variable independiente. Los parámetros de regresión para MS-NM se reportan en la Tabla 3.15, mientras que para la combinación MS-ES se muestran en la Tabla 3.16. Los resultados de regresión ponderada se consideran como los de mayor confiabilidad, por razones ya expuestas. A partir de los resultados de esta prueba, ningún "bias" analítico fue identificado en las pendientes o los interceptos que fueron calculados entre MS y NM. Por otro lado,

la regresión ponderada entre MS y ES se encontró libre de errores sistemáticos, excepto para la pendiente de La y el intercepto en el Lu. En ambos casos, los datos están ligeramente desviados de los límites de confianza del 95%.

Tabla 3.15 : Evaluación de error sistemático entre MS y NM.

Lantánido	N <sub>v</sub>	Pendiente			Intercepto		
		k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Método de regresión simple:</i>							
La	20	0.991*	0.009	< 0.001	0.659	0.452	0.162
Ce	21	0.935*	0.019	< 0.001	4.541*	2.150	0.048
Nd	20	0.910*	0.011	< 0.001	2.482*	0.570	< 0.001
Sm	21	0.921*	0.014	< 0.001	0.422*	0.112	0.001
Eu	23	0.971*	0.037	< 0.001	0.025	0.048	0.605
Gd	10	0.921*	0.061	< 0.001	0.471	0.381	0.252
Tb	23	1.006*	0.058	< 0.001	0.034	0.045	0.455
Dy	18	0.834*	0.137	< 0.001	0.682	0.584	0.260
Ho	9	0.878*	0.161	0.001	0.125	0.136	0.393
Tm	8	0.372	0.497	0.487	0.311	0.193	0.168
Yb	22	1.000*	0.059	< 0.001	0.101	0.146	0.498
Lu	23	1.080*	0.052	< 0.001	0.006	0.020	0.786
<i>Método de regresión ponderada:</i>							
La	20	1.019*	0.011	< 0.001	0.059	0.066	0.382
Ce	21	1.018*	0.128	< 0.001	- 0.057	0.229	0.806
Nd	20	1.000*	0.024	< 0.001	0.311	0.394	0.438
Sm	21	1.040*	0.024	< 0.001	- 0.055	0.079	0.493
Eu	21	0.995*	0.010	< 0.001	0.013	0.086	0.145
Gd	10	0.958*	0.050	< 0.001	0.304	0.173	0.116
Tb	18	1.040*	0.050	< 0.001	0.024	0.034	0.482
Dy	18	0.930*	0.071	< 0.001	0.420	0.319	0.206
Ho	8	0.895*	0.120	< 0.001	0.113	0.101	0.307
Tm	7	1.047*	0.142	0.001	0.019	0.049	0.716
Yb	21	0.975*	0.049	< 0.001	0.093	0.107	0.392
Lu	18	1.022*	0.044	< 0.001	0.009	0.015	0.549

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.16 : Evaluación de error sistemático entre MS y ES.

Lantánido	N <sub>v</sub>	Pendiente			Intercepto		
		k	s.e. <sub>k</sub>	p <sub>k</sub>	s <sub>o</sub>	s.e. <sub>s<sub>o</sub></sub>	p <sub>s<sub>o</sub></sub>
<i>Método de regresión simple:</i>							
La	17	0.993*	0.005	< 0.001	0.953*	0.287	0.005
Ce	21	0.908*	0.011	< 0.001	5.296*	1.336	0.001
Pr	7	0.906*	0.010	< 0.001	0.557*	0.221	0.053
Nd	17	0.902*	0.021	< 0.001	3.495*	1.205	0.011
Sm	14	0.918*	0.011	< 0.001	0.554*	0.101	< 0.001
Eu	15	1.065*	0.034	< 0.001	- 0.051	0.046	0.287
Gd	15	0.895*	0.053	< 0.001	0.702*	0.300	0.036
Dy	16	1.001*	0.065	< 0.001	0.174	0.296	0.566
Ho	6	0.933*	0.089	0.001	0.070	0.088	0.473
Er	11	0.876*	0.101	< 0.001	0.404	0.258	0.152
Yb	19	0.982*	0.049	< 0.001	0.220	0.124	0.095
Lu	12	0.961*	0.022	< 0.001	0.029*	0.010	0.012
<i>Método de regresión ponderada:</i>							
La	17	1.034*	0.014	< 0.001	- 0.015	0.209	0.945
Ce	16	0.992*	0.017	< 0.001	0.815	0.538	0.152
Pr	7	0.969*	0.040	< 0.001	0.034	0.239	0.894
Nd	17	1.008*	0.030	< 0.001	0.166	0.452	0.719
Sm	14	1.020*	0.032	< 0.001	- 0.007	0.151	0.965
Eu	15	0.999*	0.016	< 0.001	0.010	0.017	0.570
Gd	15	0.991*	0.064	< 0.001	0.237	0.297	0.440
Dy	16	0.966*	0.052	< 0.001	0.307	0.234	0.210
Ho	6	0.914*	0.091	0.001	0.084	0.088	0.391
Er	11	0.927*	0.070	< 0.001	0.183	0.177	0.304
Yb	19	0.966*	0.042	< 0.001	0.159	0.096	0.116
Lu	12	0.965*	0.025	< 0.001	0.027*	0.009	0.012

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

## 4. ANALISIS DE LANTANIDOS POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE PAR IONICO

La aplicación de métodos cromatográficos ha sido tradicionalmente una herramienta eficaz para estudio de compuestos orgánicos y aniones inorgánicos (Meyer, 1994). Sin embargo, un gran número de aplicaciones, especialmente de cromatografía líquida de alta eficiencia (LC), ha sido desarrollado para la separación y determinación de iones metálicos (Robards *et al.*, 1991). En este contexto, una atención especial ha recibido el desarrollo de métodos aplicados a lantánidos (p.ej., Korkisch, 1969; Kumar, 1994). A continuación se presenta:

- 4.1 Una breve reseña de los métodos cromatográficos, en fase gaseosa y fase líquida, aplicados para la determinación de lantánidos.
- 4.2 La descripción de un método LC, que involucra un proceso de par iónico, implementado para el análisis de lantánidos. El procedimiento sigue el método propuesto por Cassidy (1988) y modificado por Verma (1991a).
- 4.3 Una discusión sobre el mecanismo de separación y detección de las especies, el cálculo de los principales parámetros cromatográficos y la evaluación del método LC.

### 4.1 Métodos cromatográficos en la determinación de lantánidos

#### 4.1.1 Cromatografía de gases (GC, gas chromatography)

La aplicación de GC está condicionada a que las sustancias a separar cumplan una de las siguientes características: (1) que sean volátiles, (2) que puedan ser evaporadas intactas a elevadas temperaturas, o (3) que un derivado volátil pueda ser generado (Done *et al.*, 1972; Meyer, 1994).

La GC ha tenido una aplicación limitada en la separación de lantánidos. Los pocos métodos que se han desarrollado involucran la síntesis de derivados complejos utilizando agentes quelatantes del tipo  $\beta$ -dicetonas (fluoradas y no fluoradas), en donde los tiempos de retención de las especies decrecen con el radio iónico. Procesos de absorción deficientes y una pobre resolución son marcados, por la literatura, como los problemas principales al desarrollar estos métodos (Robards *et al.*, 1991). Hasta el momento, los métodos de GC no se han aplicado a materiales geológicos.

#### 4.1.2 Cromatografía líquida en capa fina (TLC, thin-layer chromatography)

Una amplia variedad de fases estacionarias, eluentes y métodos de detección se han combinado en métodos de TLC aplicados a la separación de mezclas de lantánidos. En la mayoría de los casos, una placa de sílica gel ha sido utilizada como fase estacionaria y varias mezclas de solventes orgánicos o soluciones acuosas de sales como eluentes. Entre estas se pueden mencionar una mezcla de di-isopropileter + THF (Cheng *et al.*, 1988), una mezcla de tri-octilamina + isobutil metilcetona + di-isopropileter + 2-propanol + HNO<sub>3</sub> (Wang y Hu, 1988), soluciones acuosas de cloruros alcalinos (Ninomiya *et al.*, 1988) y soluciones acuosas de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ishida *et al.*, 1987).

Varios reactivos han sido utilizados para la detección de punto en TLC. Usualmente, a la placa se le aplica una solución diluida de ácido 2,7-bis-((o-arsenofenil)-azo)-1,8-dihidróxi-naftalen-3,6-disulfónico (Arsenazo-III), seguida de una exposición a vapores de HCl o NH<sub>3</sub>. Los lantánidos separados son cuantificados por una técnica de densitometría (Wang y Hu, 1988).

En cuanto al estudio de materiales geológicos, Hsu *et al.* (1986) han reportado un método TLC para la determinación individual de lantánidos en monazitas (minerales con base en óxidos de lantánidos, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### 4.1.3 Cromatografía líquida en columna (CLC, column liquid chromatography)

Las técnicas de CLC han sido utilizadas de manera extensa para lograr la separación de lantánidos (Korkisch, 1969). Entre ellas destacan, especialmente, la cromatografía de intercambio iónico (IEC, ion-exchange chromatography), la cromatografía de iones (IC, ion chromatography) y la cromatografía de par iónico (IPC, ion-pair chromatography).

##### 1. Cromatografía de Intercambio Iónico (IEC)

La IEC, en su variante de intercambio catiónico, es tal vez la técnica cromatográfica mejor establecida y documentada, aplicada en la separación del grupo (Kumar, 1994). Entre los intercambiadores catiónicos, para separación de grupo, de uso común se encuentran las resinas de estireno divinilbenceno, entrecruzadas al 8-12%, las cuales presentan como grupo activo a R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (AG 50W-X8 y AG 50W-X12; Bio-Rad y Dowex). Por otro lado, diversos tipos de

columnas LC, para separaciones a alta presión, han sido desarrolladas, p.ej. las tipo Aminex (estireno divinilbenceno con grupos sulfónicos), Bio-Sil (sílica derivatizada con grupos sulfónico o amonio cuaternario), etc.

La separación de los lantánidos se puede realizar: (a) aprovechando las diferencias existentes en los radios iónicos de las especies y eluyendo con soluciones 3-6 M de HCl ó 2-8 M de HNO<sub>3</sub> (p.ej., Crock *et al.*, 1984; Tielrooy *et al.*, 1988), ó (b) explotando las diferencias entre las constantes de estabilidad de complejos formados por los lantánidos y agentes quelatantes presentes en la fase móvil o en la fase estacionaria (p.ej., Yan *et al.*, 1988).

Algunos ejemplos de aplicación en materiales geológicos, y en los que se ha utilizado el intercambio catiónico previo al análisis individual, para realizar la separación del grupo de la matriz, pueden ser consultados en Crock *et al.* (1984), Cassidy (1988) y Verma (1991a).

Yoshida y Haraguchi (1984) han descrito un método cromatográfico de separación de lantánidos que combina las ventajas de instrumentación de los sistemas de alta resolución y el uso de columnas de intercambio catiónico (IEX-210 SC). Los autores utilizan un sistema de gradiente binario con lactato de amonio (agente quelatante), aplicando en la detección un sistema de espectrometría de emisión acoplado a plasma en forma inductiva. Aunque se reportan límites de detección muy bajos (0.001-0.3 µg/ml), la implementación del sistema implica un alto costo. La aplicación a materiales geológicos se limitó a sólo dos muestras.

De manera similar, Mazzucotelli *et al.* (1985) han aplicado un método CLC de intercambio catiónico sobre una columna de tipo Partisil PXS 12/25 SCX. La separación de las especies se logra estableciendo un gradiente lineal 0.03 M a 0.07 M del ácido  $\alpha$ -hidroxi-isobutírico ( $\alpha$ -HIBA), que actúa como agente quelatante. La detección se realiza vía espectrofotométrica, mediante una reacción post-columna con 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR). Para materiales geológicos se reportan resultados poco satisfactorios. La mayoría de los lantánidos no son detectados, algunas impurezas aparecen en los cromatogramas y las concentraciones de algunas MIRG analizadas difieren entre 25-100% de los valores reportados en la literatura.

La separación por IEC, en su variante de intercambio aniónico, no ha sido tan popular como el intercambio catiónico. Las resinas que se han aplicado, como fase estacionaria, son del tipo estireno divinilbenceno, entrecruzadas al 4 ó 8%,

las cuales presentan como grupo activo  $R-CH_2N^+(CH_3)_3$  y utilizando como fase móvil soluciones 0.01-1 M en  $HNO_3$  y 80-95% en metanol (p.ej., Usuda, 1987).

## 2. Cromatografía iónica (IC)

Esta metodología se deriva de la IEC y se caracteriza por la separación de las especies en base a diferencias en la fuerza iónica. Existen tres variantes de la técnica: (1) IC con supresión química y detección de conductividad, (2) IC con supresión electrónica y detección de conductividad, y (3) IC con detección indirecta en el UV, las cuales son detalladas en Meyer (1994). En el caso de los lantánidos, CI ha sido aplicada utilizando intercambiadores iónicos de baja capacidad como fase estacionaria y eluentes de fuerza iónica baja como fase móvil (Kumar, 1994).

Siguiendo un modelo de IC, Pires y Abrao (1991) han realizado la separación del grupo utilizando una columna LC de una resina catiónica pelicular y un agente acomplejante, tal como las sales sódicas del etilendiamino tartrato (EDT) o el etilendiamino hidroxí-isobutirato (EDHI), como fase móvil. La cuantificación de las especies se lleva a cabo mediante un detector de conductividad.

Le Roex y Watkins (1990), adaptando una metodología aplicada con anterioridad a soluciones sintéticas (Heberling *et al.*, 1987), han descrito un método IC para la determinación de lantánidos en materiales geológicos. En el procedimiento se utiliza una columna de intercambio aniónico CS-5 Dionex y un programa de elución complejo. En primer lugar, se eluye isocráticamente una solución de ácido piridin-2-6-dicarboxílico (PDC), lo que da por resultado la elución de los complejos de los metales de transición y la retención en la columna de los complejos  $Ln^{+3}$ -PDC. A continuación, los lantánidos son eluidos por medio de un gradiente ternario de ácido oxálico + hidróxido de litio, ácido diglicólico + hidróxido de litio y agua. La cuantificación se realiza por medio de un detector UV, posterior a la formación de los complejos de lantánidos con PAR. El método se ha aplicado con éxito a rocas ígneas (Watkins y Le Roex, 1993) y a muestras provenientes de yacimientos de carbón (Watkins *et al.*, 1996).

## 3. Cromatografía de par iónico (IPC)

La IPC, aplicada a lantánidos, se basa en utilizar una columna de fase reversa y un agente acomplejante como fase móvil, así como la adición de un reactivo modificador a esta última, generalmente un ácido alquilsulfónico o su sal

sódica. Este reactivo, al crear un equilibrio secundario, altera de manera significativa la retención de las especies en el sistema. De hecho, la literatura menciona que los métodos de par-iónico han mostrado ser una alternativa atractiva para separar especies iónicas sobre los sistemas en fase reversa tradicional (Bidlemeier, 1980; Hearn, 1985; Genaro, 1995).

De esta manera, Cassidy *et al.* (1986, 1987) han aplicado columnas  $C_{18}$ , eluyendo los lantánidos con un gradiente binario de  $\alpha$ -HIBA. Los eluentes son modificados con octansulfonato de sodio, produciéndose un ambiente de par-iónico. Una derivatización post-columna, con PAR o Arsenazo-III, fue llevada a cabo para la detección colorimétrica. Este esquema ha sido aplicado con éxito a materiales geológicos por Cassidy (1988) y, posteriormente por Verma (1991a, 1991b).

## 4.2 Metodología de trabajo

Como ya se ha mencionado, un método LC que involucra un proceso de par iónico fue establecido para efectuar la determinación cuantitativa de lantánidos. La metodología es similar a la utilizada por Cassidy (1988), con las modificaciones propuestas por Verma (1991a).

### 4.2.1 Descripción del sistema cromatográfico

El análisis de LC se realizó utilizando un sistema que incluyó las siguientes partes (Figura 4.1):

1. Módulo de bombeo LC-9A, dos unidades (Shimadzu)
2. Contenedor de eluente (polipropileno, capacidad 1l), dos unidades
3. Módulo de control de bombeo SCL-6B (Shimadzu)
4. Sistema de inyección de bucle (Rheodyne)
5. Columna de guardia Nucleosil 120-5  $C_{18}$ , 11 mm x 4 mm (Macherey-Nagel)
6. Columna cromatográfica Nucleosil 100-5  $C_{18}$ , 250 mm X 4 mm (Macherey-Nagel)
7. Mezclador tipo T para reacción post-columna (Kratos)
8. Contenedor de teflón (capacidad 2 l) para el agente acomplejante (Savillex)
9. Reguladores de presión, 0-15 bar (Alphagaz) y 0-2 bar (Norgren)
10. Tanque de He, grado cromatográfico, 99.998% (INFRA)
11. Módulo de detección espectrofotométrica SPD-6AV (Shimadzu)
12. Módulo para manejo y procesamiento de datos cromatográficos M1020 (PE, Nelson)
13. Contenedor para acumulación de desechos

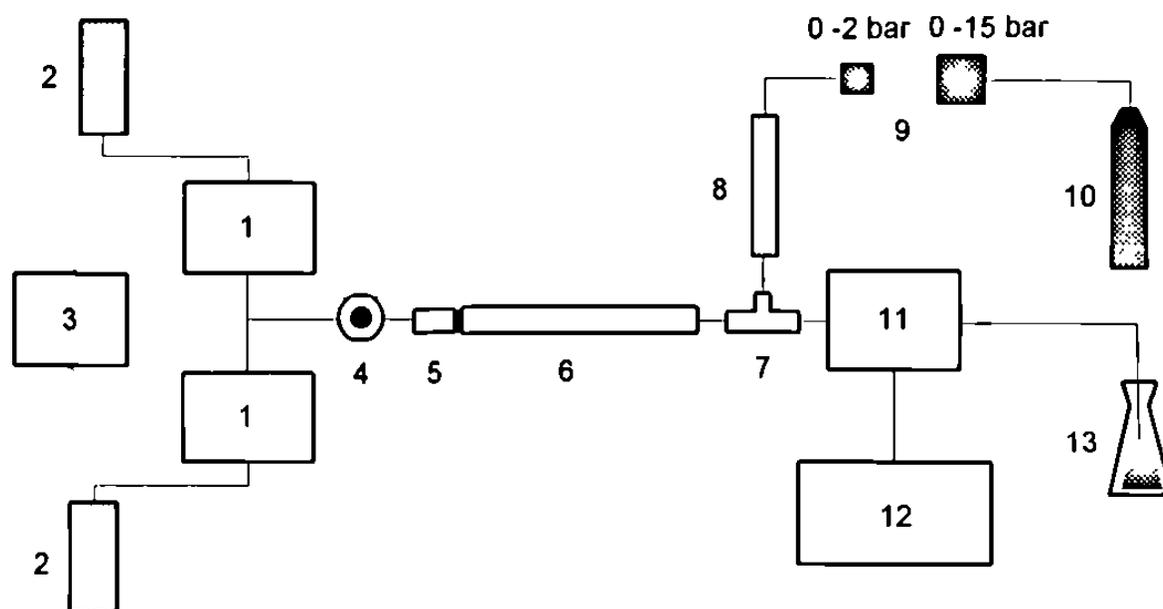


Figura 4.1 : Diagrama que muestra las partes del sistema de LC utilizado en la presente investigación. La descripción de cada una de las partes que componen el sistema , y numeradas del 1-13, se presenta en el texto.

#### 4.2.2 Condiciones de gradiente lineal binario y detección fotométrica

Dos soluciones acuosas de  $\alpha$ -HIBA (grado analítico, Sigma), 0.05 y 0.5 M, y con una concentración 0.01 M en octansulfonato de sodio (OS; grado analítico, Aldrich) fueron utilizadas como eluentes. Ambas soluciones fueron ajustadas a un pH  $\sim$  3.8 con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.1 M (grado analítico, Baker), filtradas en papel  $\sim$ 0.2  $\mu\text{m}$  y almacenadas a  $< 4^\circ\text{C}$ .

Es importante señalar que la solución base del modificador OS 1M, antes de mezclarse con las soluciones de HIBA, fue vertida previamente a través de una columna, 5 cm x 20 cm, de resina de intercambio catiónico (forma  $\text{H}^+$ ) del tipo AG50Wx12 malla 200-400 (Dowex).

Una solución de Arsenazo-III (grado analítico, Aldrich) fue utilizada como reactivo acomplejante para la reacción post-columna. La preparación de esta solución se efectuó en dos etapas. En la primera de ellas, una solución base de concentración 0.001 M en Arsenazo-III y 0.1 M en urea (grado analítico, Baker) fue preparada.

Esta solución fue diluida con ácido acético (grado analítico, Baker) y agua bi-distilada, de tal manera que al final se tuviera una solución de trabajo de concentración 0.0001 M en Arsenazo-III, 0.01 M en urea y 1M en ácido acético.

El flujo del eluente inicial (0.05 M  $\alpha$ -HIBA, 0.01 M OS, pH 3.8) se ajustó a 1.0 ml/min. En estas condiciones, la presión de He sobre la solución de Arsenazo-III fue regulada (aproximadamente entre 1.5-2.0 bar) hasta alcanzar una lectura de 0.080 AU en el detector a 658 nm. El detector fue entonces llevado a cero y en este punto se realizó la inyección de las muestras y, de manera simultánea, se inició un programa de gradiente.

El eluente se programó a variar linealmente hasta obtener, en un período de 25 min, una concentración de 0.5 M  $\alpha$ -HIBA (0.01 M OS, pH 3.8). A continuación, el sistema se programó para regresar a las condiciones iniciales, en un período de 2 min.

#### *4.2.3 Descripción del proceso de calibración*

Cuatro soluciones estándares de lantánidos (STD 1-4), preparadas a partir de soluciones base de metales puros (Rhône-Poulenc) por A.W. Hofmann y S.P. Verma (Max Planck Institut für Chemie; Mainz, Alemania), fueron utilizadas para construir las curvas de calibración.

La concentración de estas soluciones, disueltas en  $\alpha$ -HIBA 0.05, se estableció siguiendo una base condrítica, tal como se muestra en la Tabla 4.1, y de manera gráfica en la Figura 4.2 .

Tabla 4.1 : Concentración (ng/ml) de lantánidos en los estándares STD 1 - 4.

Lantánido	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4
La	1435.62	2509.62	1818.66	3001.42
Ce	2877.32	4445.84	3266.31	5390.51
Pr	447.10	498.62	336.55	555.43
Nd	1755.16	2046.93	1619.95	2673.47
(Pm)	-	-	-	-
Sm	409.69	456.59	471.24	599.92
Eu	112.81	74.87	105.80	134.69
Gd	425.02	267.26	334.59	425.96
Tb	905.46	503.88	70.41	89.64
Dy	442.35	300.89	379.03	277.76
Ho	98.98	77.68	104.33	76.45
Er	236.59	191.39	257.36	188.60
Tm	44.95	24.97	39.44	28.91
Yb	224.72	124.87	193.41	141.74
Lu	42.07	23.61	36.92	27.05

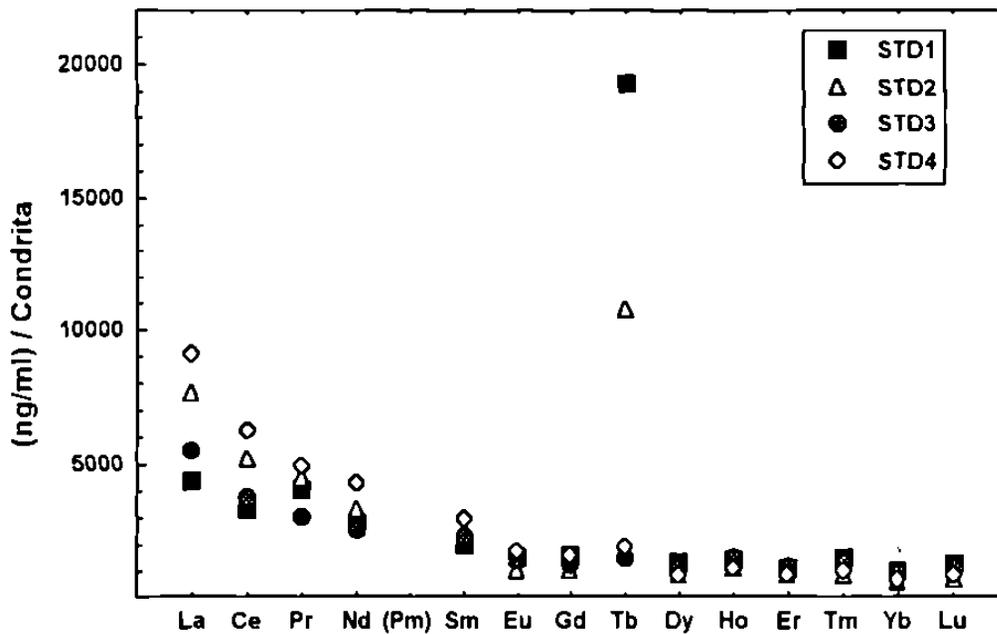


Figura 4.2 : Patrones normalizados con condrita para las soluciones estándares STD 1- 4. Los valores de condrita para la normalización son tomados de Haskin *et al.* (1968) y Nakamura (1974).