

ELABORACIÓN DE DOS MATERIALES DE REFERENCIA INTERNO DE SULFUROS POLIMETÁLICOS DEL YACIMIENTO DE SANTA LUCIA-CASTELLANO PARA Ag, Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, S y BaSO₄ .**ELABORATION OF TWO POLYMETHALIC SULFURS INTERNAL REFERENCE MATERIALS FROM THE SANTA LUCIA-CASTELLANO DEPOSIT FOR Ag, Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, S and BaSO₄.**

Fabio Rojas Pimentel ⁽¹⁾, Zuleidys Martínez Rodríguez ⁽¹⁾

Dos Materiales de Referencia Interno (MRI) de sulfuros polimetálicos fueron elaborados para usar en control de calidad de los laboratorios que requieran este material. La homogeneidad fue evaluada para plata, cadmio y cobre realizando su medición por AAS, a la data obtenida se aplicó un ANOVA de simple clasificación y un criterio de apto para el uso, se realizó una corrección matemática para las mediciones con insuficiente repetibilidad, finalmente fue comprobada la homogeneidad para ambos MRI. El estudio de estabilidad se realizó por el método clásico durante su almacenamiento por tres años en condiciones controladas de humedad relativa y temperatura, el experimento se realizó con las determinaciones de plata, cadmio y cobre utilizando la regresión lineal y una alternativa con un ANOVA, resultando no significativa la degradación del material. A una temperatura de 25°C y humedad relativa no mayor del 50% la degradación del material no resultó significativa. La caracterización se realizó para plata, cadmio, cobre, plomo cinc, hierro, azufre y sulfato de bario, asignando los valores como la media aritmética de sus fracciones másica, además del LACEMI, participaron dos laboratorios de ALS Geochemistry uno en Vancouver, Canadá y el otro en Australia; los métodos más utilizados fueron el ICP-OES, FRX, AAS y Gravimetría. Los MRI resultan un medio económico para el control de las mediciones de rutina, la validación de métodos con una extensión limitada, preparación de cartas de control, desarrollo de métodos para establecer consistencia, chequeo de funcionamiento de equipos y estudios de repetibilidad y reproducibilidad

Palabras claves: Material de referencia, sulfuro, estabilidad

Two Internal Reference Materials (MRI) of polymetallic sulphides were developed for use in lab quality control requiring this material. The homogeneity was evaluated for silver, cadmium and copper by performing AAS measurement. A simple classification ANOVA and a fit criterion were used for the data, a mathematical correction was made for the measurements with insufficient repeatability, finally homogeneity for both MIR was verified. The stability study was performed by the classical method during storage for three years under controlled conditions of relative humidity and temperature, the experiment was performed with silver, cadmium and copper determinations using linear regression and an alternative with ANOVA, resulting not significant degradation of the material. At a temperature of 25 ° C and relative humidity not greater than 50%, the degradation of the material was not significant. The characterization was performed for silver, cadmium, copper, zinc lead, iron, and sulfur and barium sulphate, assigning the values as the arithmetic mean of their mass fractions, in addition to LACEMI, two ALS Geochemistry laboratories participated in Vancouver, Canada and the other in Australia; the most used methods were ICP-OES, FRX, AAS and Gravimetry. MRIs provide an economical means of controlling routine measurements, validation of methods with limited extension, preparation of control charts, development of methods for establishing consistency, equipment performance check and repeatability and reproducibility studies.

Keywords: Reference material, sulfur, stability

Recibido: 4 de julio del 2016

Aprobado en su forma original: 5 de mayo del 2017

(1) Empresa Central de Laboratorios "José Isaac del Corral", Prolongación de Vía Blanca s/n entre Línea del Ferrocarril y Virgen del Camino, C.P. 11000, San Miguel del Padrón. Correo electrónico: pimentel@lacemi.cu

INTRODUCCIÓN

Los materiales de referencia son ampliamente usados en los laboratorios para una variedad de propósitos y es importante conocer que material resulta apropiado para cada aplicación donde se use. Los materiales de referencia certificados (MRC) tienen el valor de una propiedad asignada con su incertidumbre establecida por métodos validados metrológicamente y se utilizan principalmente para validar métodos y calibraciones que suministren una trazabilidad metrológica.

La preparación de Materiales de Referencia Internos (MRI) para el control de la calidad metrológica de mediciones es una importante actividad que suministra materiales apropiados para demostrar cada día que un sistema de medición o una parte de él se encuentra bajo control estadístico. Tales materiales no requieren de caracterización por métodos validados metrológicamente, y pueden ser preparados internamente en el laboratorio para completar los requerimientos de un control de calidad específico, Guía ISO 80 (2014).

La evaluación de la homogeneidad de estos materiales es un requisito indispensable, ya que generalmente se realiza a lotes de material envasado en pomos u otro recipiente y la variación entre ellos debe ser apropiada para el uso previsto. En la literatura se reportan diferentes procedimientos, la Norma CAME 5872.1987 realiza una ANOVA de simple clasificación y si la hipótesis de igualdad de las medias resulta no significativa, comprueba si el coeficiente de variación de la heterogeneidad resulta menor o igual a un tercio del coeficiente de variación permisible, si ambos requisitos se cumplen se asume que el material es homogéneo para el uso previsto. Thompson M. (2006, 2008) recomienda que la precisión del método de medición de la homogeneidad debe ser la mitad del valor permisible, además puede rechazarse hasta un valor atípico de la base de datos antes de aplicar el ANOVA, una vez realizado el análisis de varianza se aplica la expresión de suficiente homogeneidad que es función de la varianza

entre pomos, la varianza analítica y la varianza del 30% del valor permisible, también se utilizan las constantes estadísticas de χ^2 y F de Fisher, si la varianza de heterogeneidad resulta menor o igual que la expresión referida, se concluye que el material tiene suficiente homogeneidad. La Guía ISO 35 (2006) recomienda el ANOVA de simple clasificación y utiliza la incertidumbre de heterogeneidad para calcular la incertidumbre estándar combinada de la propiedad durante el proceso de caracterización del material y ofrece diferentes enfoques matemáticos publicados por (Linsinger T.P.J., 2001) y (Pauwels J., 1998) para rectificar la incertidumbre de heterogeneidad cuando se utilizan métodos de medición con insuficiente repetibilidad.

Los sulfuros minerales de plomo, cinc, cobre y hierro presentan una tendencia a la oxidación en ambientes de 30°C o más y humedad relativa entre 70 y 80 % lo cual produce una degradación de los materiales de referencia. Varios trabajos se han publicado por Steger H.F. (1978, 1979, 1980, 1982), con resultados de experimentos a diferentes temperaturas y humedades relativas, así como la caracterización de los productos formados como resultado de la oxidación, en algunos casos se ha llegado a establecer leyes de ritmo lineal para la oxidación de la galena y la esfalerita. Faye G.H. (1979), valoró el grado de oxidación en un MR de mena de sulfuro de plomo y cinc. Por lo anterior la estabilidad es un parámetro de elevada importancia para los MRI de este tipo, evaluando fundamentalmente la estabilidad a largo plazo, utilizando la regresión y una alternativa con el empleo del ANOVA, van der Veen A.M.H. (2001), Linsinger T.P.J. (2001), además se requiere el control sistemático de los elementos seleccionados en las condiciones ambientales de almacenaje, que permitan detectar cualquier degradación de estos materiales así como los valores de referencia asignados.

Considerando la existencia de yacimientos de sulfuros de plomo, cinc, cobre y hierro en nuestro país, resulta de interés disponer de materiales de referencia interno que contribuya

el control de la calidad de métodos que estén bajo control estadístico, por lo anterior el objetivo de este trabajo es elaborar dos materiales de referencia interno con una composición mineralógica donde están presentes los sulfuros de plomo, cinc y hierro y se establezcan valores de referencia para Ag, Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, S y BaSO₄

MATERIALES Y MÉTODOS

Colección de las muestras, preparación física, homogeneización y envase. El material de origen se tomó en una cantera del yacimiento Santa Lucía por Ingenieros Geólogos de la Empresa Minera del Caribe S.A. con el objetivo de su caracterización química en el LACEMI, dado que el peso inicial de cada muestra estuvo cerca de los 10 kg se consideró oportuno utilizar el resto del material como un candidato a MRI. La masa de muestra no utilizada en la caracterización química, con una granulometría < 2 mm, se secó a 60°C durante cuatro horas se pulverizó en un molino de anillos en una orza con capacidad para 600 gramos, Modelo TM/G 15, finalmente se obtuvo una masa de 8,2 kg de la muestra B-P2 y 7,5 kg de la muestra P-P1, la granulometría se determinó por vía húmeda y para cuatro tamices. El material pulverizado se homogeneizó sobre una manta utilizando el método del cono y el anillo, reiterando el proceso ocho veces y envasando 80 gramos para la B-P2 y 100 gramos de la P-P1 en frasco plástico con tapa y contra tapa

El estudio de homogeneidad. Se inició seleccionando los elementos que pueden estar distribuido de forma más heterogénea en el material, ya que no resulta económico evaluar la homogeneidad para los ocho analitos a caracterizar; la plata, cadmio y cobre se eligieron por estar en contenidos menores que 200 µg/g y debe esperarse que estén distribuidos de forma más dispersa que el resto de los analitos que están en concentraciones másicas de porcentaje. La AAS previa disolución con agua regia se utilizó para medir la concentración de Ag, Cd y Cu realizando tres réplicas por cada uno de los 10 frascos seleccionados aleatoriamente Las mediciones se realizaron en una secuencia de medición

propuesta por la ISO Guía 35 para detectar posibles tendencias.(drift).

A la base de datos obtenida anteriormente se evaluaron los dos requisitos de suficiente homogeneidad establecido en la Norma CAME 5872-1987, el primero es el ANOVA de simple clasificación para demostrar que no hay diferencias significativas entre las medias y el segundo está relacionado con los coeficientes de variación entre los frascos y permisible según la siguiente expresión:

$$CV_{\text{het}} < \frac{1}{3} CV_{\text{perm}} \quad (1)$$

La ISO Guía 35 2006 utiliza también el ANOVA de simple clasificación para demostrar que no hay diferencias significativas entre las medias y uno de los enfoques matemáticos que se reportan por Lisinger T.P.J. 2001 y Pauwels J. 1998 para los casos donde el método de medición presente insuficiente repetibilidad, el cálculo se realiza por la siguiente expresión:

$$u_{\text{bb}} = [(CM_{\text{dentro}}/n) (2 \sqrt{CM_{\text{dentro}}})^{1/2}]^{1/2} \quad (2)$$

Para el estudio de estabilidad. Se utilizaron los elementos Ag, Cd y Cu realizando tres réplicas a cada uno de los 11 frascos seleccionados con una frecuencia de un frasco cada dos meses, estos materiales se mantuvieron en condiciones ambientales con una humedad relativa no mayor de 50% y una temperatura máxima de 25°C, para estos ensayos se utilizó una digestión con agua regia y medición por ICP-OES. A la base de datos de los resultados de los tres elementos se le aplicó la prueba de Dixon JW 1972 para detectar la presencia de valores atípicos. Los cálculos de la pendiente, el intercepto, la desviación estándar de la línea de regresión, la incertidumbre a largo plazo y el contraste de la línea de regresión con un ANOVA de simple clasificación se calcularon por la ISO Guía 35 2006. La composición mineralógica se determinó en el Instituto de Geología y Paleontología (IGP) utilizando métodos ópticos y en el LACEMI el análisis de fases por vía química; el contenido de humedad higroscópica se determinó a diferentes temperaturas con el empleo de una estufa con control regulable de la temperatura

Para la pendiente b_1 , intercepto b_0 , desviación estándar de la línea de regresión S , incertidumbre asociada con la pendiente $S(b_1)$, contraste de la pendiente $|b_1|$ y cálculo

$$b_1 = \frac{\sum [(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})]}{\sum (X_i - \bar{X})^2} \quad (3)$$

$$b_0 = Y - b_1X \quad (4)$$

$$S^2 = \frac{\sum (Y_i - b_0 - b_1X_i)^2}{(n - 2)} \quad (5)$$

$$S(b_1) = \frac{S}{\left[\sum (X_i - \bar{X})^2\right]^{1/2}} \quad (6)$$

$$|b_1| < t_{n-2; 0,95} \times S(b_1) \quad (7)$$

$$U_{ip} = S_b \times t \quad (8)$$

Geochemistry uno en Vancouver Canadá que informó cuatro réplicas de las determinaciones de Ag, Cd, Cu, Pb, Zn y Fe, con el empleo del ICP-OES previa digestión con cuatro ácidos y el otro en Australia que reportó los valores de cuatro réplicas para Cu, Fe, Pb, Zn, S y Ba utilizando FRX, en el LACEMI el S y el BaSO₄

de la incertidumbre de la estabilidad a largo plazo U_{ip} se utilizaron las expresiones siguientes:

se realizaron gravimétricos utilizando el método de Sinterización con mezcla de Eschka, la Ag, Cd, Cu, Pb, Zn y Fe se determinaron por ICP-OES previa digestión con cuatro ácidos, Ag, Cd y Cu por AAS y el Fe por colorimetría con ácido sulfosalicílico. Se reportan los valores medios informados por cada laboratorio y método o ambos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición granulométrica de ambos MRI se presentan en la tabla 1

Tabla 1. Composición granulométrica del MRI B-P2 y MRI P-P1

MRI	Tamaño de partículas (mm)			
	0,2—0,1	0,1—0,088	0,088—0,074	< 0,074
B-P2 (%)	0,7	0,2	0,1	99,0
P-P1 (%)	2,4	0,4	0,2	97,0

De acuerdo a la Norma CAME 5872-1987 el requisito que debe cumplir la composición granulométrica es que el 95 % del material resulte < 0,074 mm, lo cual cumple en ambos MRI. De las normas y guías consultadas para este trabajo esta es la única que fija las especificaciones en cuanto a la distribución del tamaño de partículas.

La evaluación de la homogeneidad se realizó utilizando recomendaciones de la ISO Guía 35 2006 y de la Norma CAME 5872 1987, realizando la determinación de Ag, Cd y Cu por triplicado a 10 frascos de MRI P-P1 y MRI B-P2, en la tabla 2 se reportan los resultados obtenidos.

Tabla 2. Resultados de los tres elementos indicadores de la homogeneidad mediante la espectrometría de absorción atómica

Réplicas	MRI B-P2 (µg/g)			MRI P-P1 (µg/g)		
	Ag	Cd	Cu	Ag	Cd	Cu
1.1	117,23	131,74	179,62	66,39	207,72	192,70
1.2	123,02	135,53	181,30	66,34	214,60	190,76
1.3	121,63	136,42	190,35	67,03	209,77	189,59
2.1	125,01	140,83	196,25	66,36	198,18	193,47
2.2	124,38	139,01	183,68	65,14	205,14	185,31
2.3	121,78	138,35	183,60	65,75	206,06	183,57
3.1	121,52	136,05	175,22	67,36	216,65	198,42
3.2	120,95	133,21	183,03	65,66	211,24	189,95
3.3	124,91	139,97	183,15	66,28	199,46	188,14
4.1	121,15	138,11	183,14	67,33	204,16	193,01
4.2	122,40	136,01	183,34	67,33	209,56	191,85
4.3	124,76	138,25	183,81	62,08	188,07	185,05
5.1	123,75	137,72	187,71	67,05	216,17	193,53

5.2	122,45	134,65	179,74	66,69	209,97	197,88
5.3	123,74	139,29	187,02	66,44	203,00	189,65
6.1	126,73	139,03	198,85	67,67	206,06	196,38
6.2	123,12	138,68	187,10	66,53	209,35	192,54
6.3	125,93	142,21	190,98	66,12	201,15	191,82
7.1	121,48	133,79	186,86	66,43	200,12	194,77
7.2	126,92	137,91	192,28	66,65	207,25	189,44
7.3	124,21	138,47	180,17	67,14	203,37	186,38
8.1	124,86	138,81	187,79	66,93	215,85	187,60
8.2	123,63	136,79	189,00	66,18	206,70	187,75
8.3	123,61	135,48	181,40	66,57	200,99	183,28
9.1	122,80	133,41	195,38	66,70	203,22	188,02
9.2	122,64	134,95	182,23	66,83	213,63	197,91
9.3	122,60	136,59	178,99	67,16	204,95	184,83
10.1	123,12	137,22	187,41	66,24	204,96	192,97
10.2	122,89	139,31	187,96	67,36	207,70	189,35
10.3	123,17	138,25	186,13	66,41	202,60	192,11

A continuación se relaciona la secuencia en que se midieron los tres elementos indicadores en cada una de las tres réplicas tal y como se recomienda en la ISO Guía 35.

Réplica No 1: 1 – 3 – 5 – 7 – 9 – 2 – 4 – 6 – 8 – 10
 Réplica No 2: 10 – 9 – 8 – 7 – 6 – 5 – 4 – 3 – 2 – 1
 Réplica No 3: 2 - 4 - 6 - 8 - 10 - 1 - 3 - 5 - 7 - 9

Para el análisis de tendencia se muestran los resultados de plata en el MRI B-P2 y en la tabla III aparecen en las tres primeras filas los valores según el orden de medición y en la cuarta fila son los valores medios en negrita correspondiente a las tres réplicas tomadas de cada frasco mediante submuestreo.

Tabla 3. Valores de plata según el orden de medición y la cuarta fila es el valor medio tomado de cada frasco por submuestreo (µg/g)

117,2	121,5	123,7	121,4	122,8	125,0	121,1	126,7	124,8	123,1
122,8	122,6	123,6	126,9	123,1	122,4	122,4	120,9	124,3	123,0
121,7	124,7	125,9	123,6	123,1	121,6	124,9	123,7	124,2	122,6
120,6	123,7	122,5	122,8	123,3	125,3	124,2	124,0	122,7	123,1

Se aprecia en la tabla III que las tres primeras filas los valores están por encima y por debajo del valor medio de 123,2 µg/g por lo que se puede concluir que no hay tendencia evidente (drift) en la secuencia de medición utilizada, lo cual era esperable ya que la AAS utilizada como la técnica de medición usualmente no presenta drift. Los resultados de la cuarta fila presentan igual comportamiento con relación a la media, por lo que hay razones para esperar que el submuestreo no introduzca tendencia

en los resultados. El comportamiento del cadmio y el cobre del MRI B-P2 resultan semejantes a la plata y en el caso del MRI P-P1 los tres elementos se comportan de la misma forma, por todo lo anterior se puede concluir que no hay tendencia en las mediciones ni en el submuestreo para los tres elementos en los dos MRI, aplicándose a la base de datos de la Tabla 2 el ANOVA de simple clasificación, presentado sus resultados en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados del ANOVA para Ag, Cd y Cu en los MRI B-P2 y P-P1 y sus valores medios

MRI	Metal	Fuente	g.l.	Suma cuadrado	Cuadrado medio	F _{exp.}	F _{0,05;9;20}	X _{media} (µg/g)
B-P2	Ag	Entre frascos	9	41,622897	4,624766	1,44	2,39	123,21
		Dentro de frascos	20	64,219533	3,210974			
	Cd	Entre frascos	9	81,675319	9,075035	2,09	2,39	137,20
		Dentro de frascos	20	86,656095	4,332805			
	Cu	Entre frascos	9	261,940571	29,104508	0,97	2,39	185,78
		Dentro de frascos	20	597,721294	29,886065			
P-P1	Ag	Entre frascos	9	7,442417	0,826935	0,79	2,39	66,44
		Dentro de frascos	20	29,92700	1,046350			
	Cd	Entre frascos	9	283,504087	31,5004541	0,79	2,39	206,26
		Dentro de frascos	20	800,766712	40,038336			
	Cu	Entre frascos	9	164,112895	18,234766	1,04	2,39	190,58
		Dentro de frascos	20	352,438835	17,621942			

Para el nivel de significación 0,05 la población de las medias no es significativamente diferente para Ag, Cd y Cu en los dos MRI con lo cual se cumple el primer requisito. El

segundo requisito establecido en la Norma CAME 5872 1987 utilizando la ecuación (1) para Ag, Cd y Cu en B-P2 y P-P1 se obtienen los resultados que se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Resumen del cumplimiento del requisito de la heterogeneidad como apto para el uso

MRI	Metal	(µg/g)		CV _{het.} (%)	CV _{perm.} (%)	CV _{het} ≤ 1/3 CV _{perm}
		Desvi. típica, s	X _{media}			
B-P2	Ag	2,150527	123,21	1,74	7,0	Si, cumple
	Cd	3,012480	137,20	2,20	21,0	Si, cumple
	Cu	5,394859	185,78	2,90	30,0	Si, cumple
P-P1	Ag	0,909360	66,44	1,4	9,0	Si, Cumple
	Cd	5,612526	206,26	2,72	17,8	Si, Cumple
	Cu	4,270218	190,58	2,24	30,0	Si, Cumple

Al cumplirse los dos requisitos resumidos en las tablas IV y V se considera que ambos MRI resultan homogéneos para el uso previsto. En este caso el empleo de la Norma CAME 5872 resulta más conveniente ya que la misma dispone de los valores permisibles por intervalos de contenidos y para cada elemento o compuesto, lo que permite evaluar la contribución de la heterogeneidad con relación a las diferencias máximas permisibles en los trabajos de rutina. Para estos aspectos de evaluación de la homogeneidad la Norma CAME 5872, tiene la ventaja de que la misma está destinada solo a la elaboración de materiales de referencia de rocas, menas y materias primas minerales, mientras que la ISO Guía 35 (2006) y la ISO Guía 80 (2014) están destinadas a materiales de diferentes

características y en cualquier estado de la materia

La insuficiente repetibilidad del método analítico se observa en la varianza dentro de los frascos para el Cu en el MRI B-P2 de la tabla 4, donde resulta ligeramente superior a la varianza entre los frascos, lo cual conlleva a una varianza de heterogeneidad negativa que se considera cero, lo anterior se presenta cuando el método de medición presenta una insuficiente repetibilidad y dificulta estimar la incertidumbre de la heterogeneidad. Con el objetivo de lograr una mejor estimación de dicha incertidumbre Lisinger T.P.J. (2001) y Pauwels J. (1998) proponen un procedimiento que culmina con la ecuación (2) y que la ISO Guía 35 (2006) lo recomienda cuando el método de medición utilizado presenta

insuficiente repetibilidad, calculándose en este trabajo la incertidumbre de la heterogeneidad

(u_{bb}) en los tres casos que el método de medición presentó insuficiente repetibilidad:

Para el MRI B-P2 $u_{bb} = 1,775 \mu\text{g/g}$ para el Cu	Para el MPI P-P1 $u_{bb} = 1,776 \mu\text{g/g}$ para el Ag $u_{bb} = 2,054 \mu\text{g/g}$ para el Cd
---	--

El estudio de estabilidad se inició determinando la composición de fases minerales lo que contribuye a la interpretación de la posible degradación que sufren estos

materiales cuando se conservan durante años en frascos que no permanecen totalmente herméticos, en la tabla 6 se reporta la composición de fases minerales de ambos MRI

Tabla 6. Composición de fases minerales en los MRI B-P2 y MRI P-P1

Fase mineral	(%)	
	MRI B-P2	MRI P-P1
Barita	60	5
Pirita	16	80
Anglesita	1	2
Galena	3	1
Cerusita	1	0,1
Esfalerita	6	4
Óxido + sulfato + carbonato de cinc	0,3	1

La determinación de humedad higroscópica, como pérdida de masa, se realizó a tres temperaturas en estufa reportando la media de

tres réplicas para cada temperatura, los resultados se informan en la tabla 7

Tabla 7. Determinación del contenido de humedad higroscópica a tres temperaturas en los MRI B-P2 y MRI P-P1

MRI	Pérdida de masa (%)		
	60°C	75°C	90°C
B-P2	0,14	0,49	0,22
P-P1	0,30	1,19	1,16

La pérdida de masa a las temperaturas de 60°C y 75°C en ambos MRI se alcanzó el peso constante sin aumento de masa, pero a 90°C el peso constante se alcanzó pero con aumento de masa en los dos MRI, lo que puede interpretarse como un proceso de degradación del material, y se recomienda secar la muestra analítica a temperatura no mayor de 75°C para pesar la porción de ensayo. Durante la preparación de este material se recomienda envasar en frascos que resulten los más herméticos posible, así como disminuir a bajos niveles el contenido de agua no obstante, el agua activa, y no el contenido total de agua es el parámetro relevante en la degradación. El agua activa es definida como la humedad relativa con la cual

el material está en equilibrio, Lisinger T.P.J. (2001).

Estabilidad a largo plazo para Ag, Cd y Cu

Como no se dispone de un modelo físico-químico fiable que describa un mecanismo de degradación para estos MRI se usa la línea recta como un modelo empírico y su estudio consiste en una serie de mediciones en tiempos diferentes, estimando la incertidumbre de estabilidad mediante el análisis de regresión, se espera que el intercepto sea igual al valor obtenido de caracterización, y la pendiente no difiera significativamente de cero. Este experimento se realizó por el método clásico con el inconveniente de que la precisión de la medición de los tres elementos se realizó en condiciones de reproducibilidad

Tabla 8. Contenido medio de Ag, Cd y Cu con descomposición con dos ácidos y medición por ICP-OES en el MRI BP-2 y MRI P-P1.

Tiempo en meses	MRI B-P2 (µg/g)			MRI P-P1 (µg/g)		
	Ag	Cd	Cu	Ag	Cd	Cu
0	116,447	187,865	201,810	62,973	256,290	188,737
2	110,595	168,912	183,033	57,155	214,301	162,147
4	106,113	175,037	174,160	55,580	240,371	154,230
6	110,137	175,167	172,487	51,043	209,333	132,833
8	116,423	183,922	185,780	60,436	243,223	160,167
10	115,608	179,790	186,013	52,088	201,750	148,847
12	110,871	179,339	186,060	53,915	255,835	161,590
14	106,203	166,831	175,723	52,705	215,971	144,563
16	115,329	181,316	180,410	57,277	246,240	147,410
18	112,082	192,830	188,350	54,399	250,261	153,093
20	113,852	182,621	177,253	54,565	240,909	146,600

Para los tres elementos se realizó la prueba de Dixon JW 1972 para detectar valores atípicos, encontrándose en el MRI B-P2 el valor de Cu = 201,81 µg/g como atípico, en el MRI P-P1 resultaron atípicos los valores de Cd = 201,75 µg/g y Cu = 188,74 µg/g. Los valores atípicos se excluyeron de la base de datos utilizada para el cálculo de la regresión lineal

La pendiente para la plata en el MRI B-P2 se calculó utilizando la expresión (3), obteniendo el valor de $b_1 = 0,03280$, se calculó la media del tiempo $X = 10$ meses y la del contenido medio de plata $Y = 112,2$ µg/g, para el cálculo del intercepto se utilizó la ecuación (4) y el valor fue de $b_0 = 111,823$ µg/g, la desviación estándar entre los puntos de la

línea de regresión se calcula extrayendo la raíz cuadrada de la varianza obtenida de la expresión (5) resultando 3,960 µg/g, la incertidumbre asociada a la pendiente se calcula con la ecuación (6) obteniendo el valor de $S(b_1) = 0,188787$. El factor t de Student para $n-2$ g. l. y $P = 95\% = 2,262$, de ahí que $|b_1| < t_{n-2; 0,95} \times S(b_1)$ (7) y en el caso de la plata se tiene que $0,03280 < 0,42752$, por lo que se puede concluir que la pendiente no es significativa y como consecuencia no se observa falta de estabilidad

Evaluar los resultados del análisis de varianza de la tabla de regresión resulta una buena alternativa. En la tabla 9 se muestran los resultados.

Tabla 9. Análisis de varianza de la línea de regresión de datos de estabilidad de plata en el MRI B-P2.

Efecto	g.l.	SC	CM	$F_{exp.}$	$F_{0,95;1,9}$
Regresión	1	0,47337	0,47337	0,0302	5,12
Residual	9	141,12463	15,68162		
Total	10	141,608			

Los resultados de la tabla anterior ponen de manifiesto que la regresión resulta no significativa utilizando el enfoque de la ISO Guía 35 2006 la contribución de la incertidumbre estándar debido a la estabilidad a largo plazo se calcula por la expresión (8).

$$U_{ip} = S_b \cdot t = 0,188787 \cdot 20 = 3,776 \text{ µg/g (t=20 meses)}$$

$$U_{ip} = ,37\%$$

Resumen de los cálculos de estabilidad para Ag, Cd y Cu en los MRI B-P2 y MRI P-P1 a largo plazo para los tres elementos en ambos MRI se realizaron por el mismo proceder realizado para la plata, en la tabla 10 se reportan los resultados

Tabla 10 Resumen de los cálculos de estabilidad a largo plazo para Ag, Cd y Cu en los MRI B-P2 y MRI P-P1

MRI	Me-tal	X _{media} (mes)	Y _{media} (µg/g)	b ₁	b ₀	S (µg/g)	S(b1)	b1	S(b1)*t	F _{exp.}	U _{ip} (%)
B-P2	Ag	10	112,2	0,0328	111,8	3,960	0,189	0,0328	0,428	0,30	3,4
	Cd	10	179,4	0,3047	176,4	7,823	0,373	0,3047	0,844	0,67	4,2
	Cu	9	180,9	0,2027	179,1	6,007	0,331	0,2027	0,762	0,38	3,3
P-P1	Ag	10	55,6	-0,2326	58,0	3,432	0,1636	0,2326	3,272	2,02	5,9
	Cd	9	237,3	-0,5308	242,0	17,85	1,0141	0,5308	18,254	0,28	7,7
	Cu	9	154,6	0,3323	151,6	11,006	0,6059	0,3323	10,906	0,41	7,0

De la tabla 10 se concluye que para los tres metales en los dos MRI la pendiente no es significativa, ecuación (7), y como consecuencia no se observa inestabilidad, además la alternativa del análisis de varianza confirmó la validez de la hipótesis asumida de la línea recta de regresión. La incertidumbre relativa a largo plazo, U_{ip}, atribuible a cierta inestabilidad resulta mayor en el MRI P-P1 debido a que en su composición de fases minerales hay una mayor cantidad de sulfuros, ver tabla VI, pero para ambos MRI el hecho de utilizar el método clásico la inestabilidad se ve

incrementada ya que el método de medición se aplica en condiciones de reproducibilidad y no de repetibilidad

La caracterización y el valor asignado de los MRI resulta indispensable para monitorear los procesos de medición ante posibles cambios en la precisión, lo cual se realizó utilizando los resultados emitidos por los laboratorios participantes, para algunos analitos se utilizó más de un método analítico. En la tabla XI se reportan todos los valores obtenidos para el MRI B-P2 y en la tabla 12 los del MRI P-P1.

Tabla11. Valores medios del MRI B-P2 en fracción másica reportado por cada laboratorio y método o ambos

Laboratorio	Ag, (µg/g)	Cd, (µg/g)	Cu, (µg/g)	Fe, (%)	Pb, (%)	Zn, (%)	S, (%)	BaSO ₄ , (%)
1	125,50	136,05	190,33	---	---	---	17,73	54,42
1	109,01	136,99	190,94	5,63	2,76	4,11	--	--
2	117,75	150,00	180,00	5,37	2,74	4,69	--	--
3	--	--	235,00	5,18	3,62	4,48	16,76	55,20
1	--	--	--	5,19	--	--	--	--
X_{media}	117,42	141,01	198,94	5,34	2,75	4,43	17,24	54,81

Tabla 12. Valores medios del MRI P-P1 en fracción másica reportado por cada laboratorio y método o ambos

Laboratorio	Ag, (µg/g)	Cd, (µg/g)	Cu, (µg/g)	Fe, (%)	Pb, (%)	Zn, (%)	S, (%)	BaSO ₄ , (%)
1	62,36	182,42	155,39	---	--	--		
1	63,54	175,52	159,22	32,41	1,84	2,75	--	--
2	57,5	187,5	150,0	30,43	1,91	3,13	--	--
3	--	--	182,0	31,12	2,01	3,26	--	5,27
1	--	--	--	--	--	--	38,49	3,77
X_{media}	61,13	181,81	161,65	31,32	1,92	3,05	38,49	4,52

Tabla 13. Valores asignados a los MRI B-P2 y MRI P-P1 como fracción másica de Ag, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn, S y BaSO₄

MRI	Ag, (µg/g)	Cd, (µg/g)	Cu, (µg/g)	Fe, (%)	Pb, (%)	Zn, (%)	S, (%)	BaSO ₄ , (%)
B-P2	117,42	141,01	198,94	5,34	2,75	4,43	17,24	54,81
P-P1	61,13	181,81	161,65	31,32	1,92	3,05	38,49	4,52

CONCLUSIONES

1. Se elaboraron dos MRI uno de barito polimetálico y el otro de piritó polimetálico ambos con contenidos de galena y esfalerita asignando valores a los contenidos de Ag, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn, S y BaSO₄
2. Se comprobó la homogeneidad de ambos MRI para Ag, Cd y Cu mediante el ANOVA y la verificación que el grado de heterogeneidad resulta apto para el uso previsto
3. Por vez primera en el LACEMI se evalúa la estabilidad de MR de sulfuros polimetálicos logrando establecer la incertidumbre asociada al nivel de degradación de estos materiales
4. La conservación a largo plazo de estos MRI se obtuvo almacenando en condiciones ambientales con humedad relativa no mayor de 50% y temperatura máxima de 25°C.
5. En el LACEMI se disponen de unos 10 kg de ambos MRI para los laboratorios que le resulte de interés como parte de su control interno de la calidad.

BIBLIOGRAFÍA

Dixon J.W., J.F. Massey, 1972 *Introducción al Análisis Estadístico*, Edición Revolucionaria, La Habana, 271 p
 Faye G.H., H.F. Steger 1979, *A Case Study of the Ambient Oxidation of two Zinc Lead (Sulphide) Reference Ores*, *Talanta*, Vol. 26: 309-315
 ISO Guide 80- 2014, *Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)* 1rd edn.
 International Organization for Standardization, Geneva
 ISO Guide 35, 2006 *Reference materials—general and statistical principles for certification*, 3rd edn.
 International Organization for Standardization, Geneva

Lisinger P.T.J., J Pauwels, A.M.H. van der Veen, H. Schimmel, A. Lamberty, 2001 *Homogeneity and stability of reference materials*, *Accred Qual Assur*, Vol. 6: 20–25
 Norma CAME 5892-87. 1987 *Metodología de Investigación y Certificación de Materiales de Referencia en la Composición de Rocas, Menas y Materias Primas Minerales*, Moscú (en ruso)
 Pauwels J, A. Lamberty, H.Schimmel 1998 *Homogeneity testing of reference materials*, *Accred Qual Assur*, Vol.3:51–55
 Steger H.F., L.E. Desjardins, 1978 *Oxidation of Sulfide Minerals. 4. Pyrite, Chalcopyrite and Pyrrhotite*, *Chem. Geol.*, Vol. 23: 225-237
 Steger H.F., 1979 *Oxidation of Sulphide Minerals. VI. Ferrous and Ferric Iron in the Water Soluble Oxidation Products of Iron Sulphide Minerals*, *Talanta* Vol. 26: 455-460
 Steger H.F., L.E. Desjardins. 1980 *Oxidation of Sulfide Minerals. V. Galena, Sphalerite and Chalcocite*, *Canadian Mineralogist*, Vol. 18: 365-372
 Steger H.F., 1982 *Oxidation of Sulfide Minerals. VII. Effect of Temperature and Relative Humidity on the Oxidation of Pyrrhotite*, *Chem. Geol.*, Vol. 35: 281-295
 Thompson M., S.L.R. Ellison, R. Wood, 2006. *The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories*, *Pure Appl. Chem.* Vol.78 (No. 1): 145-196,
 Thompson M. 2008, *Test for sufficient homogeneity in a reference material*, *amc technical briefs*, recommendation, [http:// www. Rsc.org/amc](http://www.Rsc.org/amc),
 van der Veen A.M.H., T.P.J. Lisinger, A. Lamberty, J.Pauwels, 2001, *Uncertainty calculations in the certification of reference materials, 3 Stability study*, *Accred Qual Assur*, Vol. 6: 257-263