



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE DIGESTIÓN ÁCIDA CON MICROONDAS Y
HOMOGENEIDAD EN UN MATERIAL DE REFERENCIA DE
ARCILLA DE LITIO”**

TESIS INDIVIDUAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTAN

LUIS DANIEL QUIROZ GARDUÑO

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023.

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Litio	1
1.2 Recursos naturales del Litio	1
1.2.1 Recursos de litio en México	3
1.3 Material de Referencia Certificado (MRC)	3
1.4 Digestión por horno de microondas en ambiente cerrado	6
1.5 Homogeneidad	8
1.5.1 Prueba de Homogeneidad	9
1.5.2 Constante de muestreo de Ingamell	11
1.6 Espectroscopía de absorción atómica por flama (EAA-F)	13
1.5.2 Atomización por flama	14
1.5.3 Lámpara de cátodo hueco	14
2. OBJETIVOS	16

2.1 General	16
2.2 Específicos	16
3. METODOLOGÍA	17
3.1 Materiales	17
3.1.1 Reactivos	17
3.1.2 Materiales de laboratorio	17
3.1.3 Equipo	17
3.2 Métodos	17
3.2.1 Prueba de digestión de muestras	17
3.2.1.1 Selección aleatoria de muestras	18
3.2.1.2 Digestión de muestras por horno de microondas.	18
3.2.1.3 Aforo, dilución y medición por EAA-F del método	19
3.2.1.4 Selección de masa ideal	19
3.2.2 Prueba de Homogeneidad	20
3.2.2.1 Selección aleatoria de muestras	20
3.2.2.2 Digestión de muestras por horno de microondas	20
3.2.2.3 Aforo, dilución y medición por EAA-F del método	21
3.2.2.4 Cálculo de concentración de litio	21
3.2.2.5 Análisis estadístico de la homogeneidad	22
3.3 Diseño Experimental	23

4. RESULTADOS	25
5. CONCLUSIÓN	30
6. BIBLIOGRAFÍA	31

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Condiciones de predigestión de muestras en prueba de digestión	18
2	Condiciones de primera etapa de digestión de muestras	18
3	Condiciones de segunda etapa de digestión de muestras	19
4	Condiciones de predigestión de muestras en prueba de homogeneidad	20
5	Resumen de condiciones de curva de calibración	21
6	Curva de calibración w(Li)	25
7	Prueba ANOVA de una vía realizado en las muestras de 0.05 g	27
8	Prueba ANOVA de una vía realizado en las muestras de 0.10 g	28
9	Prueba ANOVA de una vía realizado en las muestras de 0.25 g	28
10	Valores de incertidumbre de la homogeneidad en las muestras de arcilla de litio.	29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de lámpara de cátodo hueco	15
2	Diseño de estudio de homogeneidad entre unidades	24
3	Curva de calibración $w(\text{Li})$	25
4	Medición de $w(\text{Li})$ en muestras de arcilla de Li de 0.10 g	26
5	Medición de $w(\text{Li})$ en muestras de arcilla de Li de 0.25 g	26
6	Medición de $w(\text{Li})$ en muestras de arcilla de Li de 0.05 g	27

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un material de referencia certificado (MRC) de arcilla de litio, al ser el litio una pieza clave dentro del proceso de transición energética a energías sostenibles y del desarrollo de nuevas tecnologías, siendo evidente la necesidad de conseguir nuevas fuentes del recurso. El MRC de arcilla de litio se sometió a una prueba de digestión y homogeneidad mediante la norma ISO-33405:2024 y la norma ISO 17034:2016. En la prueba de digestión, se seleccionó un tamaño de muestra de 0.5 g, 0.25 g y 0.1 g, tomando una muestra tres veces para cada tamaño, mientras que en la prueba de homogeneidad se tomaron 36 muestras de 0.05 g, 0.1 g y 0.25 g, en ambas pruebas se digirieron en 2 etapas en microondas con 6 mL de HNO_3 , 3 mL de HCl , 2 mL de HF , se aforaron, diluyeron y midieron en espectroscopía de absorción atómica de flama (EAA-F), se encontró el mejor tamaño de muestra para digestión el cual fue de 0.10 g, y se le realizó al MRC un análisis estadístico ANOVA para las masas de (0.10, 0.25) g para determinar su homogeneidad, encontrándose que no hay diferencia significativa entre botellas ni dentro de las mismas, por lo que estimó la incertidumbre asociada a la homogeneidad a un 95 % de confianza.

1. ANTECEDENTES

1.1 Litio

El litio (Li) considerado el metal más liviano es un elemento perteneciente al grupo 1 entre los metales alcalinos, con el número atómico 3 de la tabla periódica. Se usa en el área de la salud para el tratamiento del trastorno bipolar, en la industria del vidrio ayuda a reducir su punto de fusión y la viscosidad, además de mejorar sus propiedades mecánicas. En la industria del aluminio, es un importante refinador en el refinamiento electrolítico de este, además tiene un rol importante en la industria de los lubricantes, al tener entre un 1-2 % de litio el 60 % de los lubricantes industriales a nivel mundial, y el isótopo ^6Li se llegó a usar para la producción de tritio (^3H) (Bradley et al., 2017).

Actualmente uno de los usos que principalmente se le está dando al litio es en la producción de baterías recargables, donde el litio en forma de un compuesto está depositado en un colector de aluminio que funge como cátodo, esto debido a la habilidad del litio en compuesto de cargar y descargar reversiblemente, necesiándose aproximadamente 8 kg de litio en una batería de 60 kWh (Bibienne et al., 2020), y debido a la cada vez más importante necesidad de tener energía más limpia, segura y transportable, se espera que la industria de los automóviles eléctricos aumente y con esto la demanda de litio, con el Panel de la Sociedad Americana de Física sobre Asuntos Públicos y la Sociedad de Investigación de Materiales incluyéndolo como uno de los 29 elementos clave para la tecnología verde en 2011 (Bradley et al., 2017).

1.2 Recursos naturales del Litio

Es altamente reactivo, por lo que solo se encuentra de manera asociada: como silicatos regularmente en rocas ígneas como cloruros en salmueras, además de una cantidad de minerales en arcillas (Gunn, 2014). Al tener las rocas ígneas una mayor

concentración del elemento, este tipo de depósito es el que más se explota para la extracción del litio. Las rocas ígneas donde se encuentra el litio son depósitos de pegmatitas LCT (Litio—Cesio-Tántalo) son generalmente dispersas, pero con una relativa alta concentración de este junto con otros metales de importancia económica como Sn, Ta, Be, Rb y Cs (Bowell, 2020).

Los depósitos de litio en salmueras son aquellos donde hay una concentración de sales disueltas mayor de las que hay en el agua de mar (3.5 %), y el litio tiende a estar en salmueras hipersalinas, con una concentración de sales de entre 1.7 a 24 veces la salinidad promedio del agua de mar, con la concentración de los iones cercana al punto de saturación para muchas sales (Bowell, 2020). Este tipo de depósitos son los más abundantes, contando con el 66 % del litio a nivel mundial, con los niveles de concentración del litio variando considerablemente (Secretaría de Economía, 2021). Hay 3 tipos de depósitos en salmueras, las cuales son:

- Salmueras continentales: Son donde más comúnmente se encuentra el litio.
- Salmueras geotérmicas: Son una solución salina cerca de punto de saturación que han circulado en rocas de la corteza terrestre en áreas de flujo de calor extremadamente alto, enriqueciéndose con elementos como Li, B y K.
- Salmueras de campos petrolíferos: Pueden existir depósitos de Li en salmueras en yacimientos profundos de petróleo. (SE, 2021).

Así mismo el litio puede encontrarse en rocas sedimentarias, tales como las evaporitas de halita, yeso o ulexita, que suele estar intercalado con arena, limo y arcilla que contiene salmuera debido a sus porosidades (Bowell, 2020).

Finalmente, el litio también se puede encontrar en depósitos de arcilla, donde el mineral de arcilla más común es la hectorita ($\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), aunque también se puede encontrar Litio en forma de ion adsorbido en otros minerales de arcilla o en depósitos de Jadarita ($\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$). Se cree que las altas concentraciones de Li sean por las alteraciones hidrotermales que ha sufrido la

arcilla relacionada a aguas salinas lacustres (Bowell, 2020). Esta opción aún no se ha usado para la extracción de litio pero actualmente EE. UU. Y México se encuentran en varias etapas de investigación para su aprovechamiento (Servicio Geológico de Estados Unidos, 2023).

En el mundo actualmente hay 6 operaciones mineras en Australia, una operación de relaves en Brasil, 2 operaciones de salmueras tanto en Chile como Argentina, así como 3 operaciones mineras y 2 en salmueras en China que producen la mayoría de Litio (USGS, 2023), y con la demanda de Litio creciendo, es necesaria la investigación de nuevas formas de extracción de este.

1.2.1 Recursos de litio en México

Hacia 2018, se encontraban en etapa de exploración 3 yacimientos de litio en el país: Baja California, San Luis Potosí-Zacatecas y Sonora. En el yacimiento de San Luis Potosí-Zacatecas, compuesto de material vulcano-sedimentario y sedimentario de origen continental, se estima que hay aproximadamente 8 millones de toneladas de litio equivalente, mientras que en la mina de Sonora (Bacanora), están compuestos de 2 horizontes de arcilla constituida de material volcánico, contando con un potencial de 43.3 millones de toneladas de material de litio que cuentan con una ley de 0.30 % (SE, 2021).

Según el servicio geológico de los EE. UU., México es el 9no país con las mayores reservas de litio, al contar con 1.7 millones de toneladas de recursos de litio, debido a esto, México cuenta con una gran cantidad de recursos de litio, principalmente en forma de arcillas provenientes de material ígneo (USGS, 2023).

1.3 Materiales de Referencia Certificados (MRC)

Material de Referencia Certificado (MRC), es un material que debe de ser lo suficientemente homogéneo y estable en una o más propiedades, estableciéndose

esto mediante mediciones que caracterizan al material mediante un procedimiento metrológicamente válido en una o más propiedades (Carson, 2023).

Un candidato a material de referencia debe ser una sustancia que presenta una pureza, estabilidad y homogeneidad destacables, ya que generalmente la producción de MRC debe de estar acorde a lo que establece la ISO-35:2017 (Tangpaisarnkul et al., 2018).

La trazabilidad y los resultados confiables son los dos pilares de los métodos analíticos, y los MRC cumple con ambos requisitos (Padariya et al., 2021), lográndolo al estar acompañado con la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporcione uno o más valores de propiedades especificadas, con sus incertidumbres y trazabilidades asociadas, usando procedimientos válidos (Comité Conjunto de Guías en Metrología, 2012). Básicamente el MRC es una forma de un estándar de medición que le confirma al usuario los resultados de su medición, siendo este el motivo por el que se ha incrementado la demanda de MRC que presenten trazabilidad (Mazánová & Kačur, 2023).

La matriz de un MRC tiende a tener propiedades físicas parecidas a las muestras reales, siendo esto muy útil para ayudar a laboratorios a validar sus métodos analíticos (Yang et al., 2021).

De acuerdo con sus posibles usos, los MRC se pueden clasificar; para analizar composición química, para determinar propiedades físicas y para probar materiales ingenieriles (Idris & El-Zahhar, 2019).

Así mismo, hay 5 tipos de MRC que se usan para el análisis de su composición química; sustancias puras para usarlos en identificación, materiales para calibración de instrumentos, materiales certificados para las necesidades de métodos específicos, matrices con cantidades conocidas de analitos en particular y finalmente

sustancias naturales con uno o más constituyentes (Organización Internacional de Normalización, 2024).

Un MRC debe de estar acompañado por un certificado de material de referencia que provea:

- El valor de la propiedad específica.
- Su incertidumbre asociada.
- Una declaración de trazabilidad metrológica. (Carson, 2023).

Además, el certificado debe contener instrucciones para su uso adecuado, su nivel de homogeneidad, valores no certificados y su periodo de validez (o fecha de caducidad) (ISO, 2024).

La incertidumbre puede ser definido como un criterio asociado con resultados los cuales caracterizan la dispersión de los valores que se pueden atribuir al mensurando (Comité Conjunto de Guías en Metrología, 2008). En laboratorios, los resultados que obtienen puede que contengan falsos negativos o positivos debido a una posible alta incertidumbre asociada con el submuestreo o con el análisis, arriesgando a que los fabricantes les devuelvan sus productos debido a resultados incorrectos que derivan de la falta de homogeneidad en sus productos o del tamaño de la muestra del producto que fue enviado al laboratorio (Veiga-del-Baño et al., 2023). Así mismo el riesgo, asociado con la incertidumbre, puede definirse según la norma ISO 31000 como el efecto que tiene la incertidumbre sobre el logro de los objetivos (Organización Internacional de Normalización, 2018).

Anteriormente, a los MRC se les daba poco énfasis a sus características como homogeneidad o estabilidad y a los efectos de la heterogeneidad o degradación en los MRC. Aunque a medida que los MRC que tienen una homogeneidad y estabilidad limitada aumentan, también aumenta la necesidad de establecer una declaración completa de la incertidumbre, no solo incluyendo la incertidumbre producida por la

caracterización del lote, pero también incluyendo la posible variación entre botellas y las contribuciones de la inestabilidad al momento de almacenar la muestra a largo plazo y la inestabilidad al transportarla (Linsinger y col., 2001), con la incertidumbre combinada de un MRC siendo expresada en la siguiente ecuación:

$$u_{MRC} = (u_{Car}^2 + u_{EB}^2 + u_{ALP}^2 + u_{TM}^2)^{1/2}$$

Donde:

u_{MRC} =Incertidumbre estándar combinada del MRC.

u_{Car} =Incertidumbre de caracterización del lote.

u_{EB} =Incertidumbre por variación entre botellas.

u_{ALP} =Incertidumbre por estabilidad en almacenamiento a largo plazo.

u_{TM} =Incertidumbre por inestabilidad durante el transporte (Comisión Europea, 1997).

1.4 Digestión por horno de microondas en ambiente cerrado

Se requieren técnicas analíticas cuantitativas para poder determinar con precisión y rapidez una variedad de concentraciones de metales con suficiente sensibilidad para su aplicación a una variedad de muestras y en la mayoría de los casos debe de usarse una muestra líquida, por lo que, si una muestra resulta ser un material sólido, puede ser digerido. El método de digestión debe ser capaz de descomponer la matriz de la muestra y liberar el analito de interés en la solución, por lo que es recomendable usar el horno de microondas para ello (Lamble & Hill, 1998).

Las microondas son ondas electromagnéticas que cuyas frecuencias se encuentran entre los 300 MHz-300 GHz, siendo la radiación a 2.45 GHz la que se usa para la digestión. La radiación de estas ondas no produce cambios en la estructura molecular ni ioniza el material irradiado. Los materiales pueden reflejar las microondas (p.ej. metales), absorberlas (p.ej. materiales dieléctricos) o transmitir las (p.ej. materiales transparentes) sin que las absorban, todos los materiales

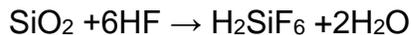
interactúan con las microondas de las 3 maneras en diferentes grados (Ojeda & Rojas, 2019).

Básicamente, la digestión por microondas funciona al excitar moléculas de agua que están cerca para que estas desgarran el material de la muestra. Los únicos procesos que se observan en el campo de microondas son la excitación rotacional de los dipolos y el movimiento molecular provocado por la migración de iones. Debido a esto la digestión asistida por microondas es recomendable frente a otros procesos de digestión (Begerow & Mannm, 2019). Con una digestión cerrada asistida por microondas hay un consumo de tiempo menor, un menor uso de reactivos concentrados que pueden interferir en la medición, se evita la contaminación y pérdida de muestra y hay un límite de detección bajo (Souza et al. 2020).

En el método de digestión en ambiente cerrado, se pone una muestra en un vial generalmente hecho de un polímero fluorinado, y después de echar los reactivos, se cierra y se irradia con energía de microondas, calentando los ácidos de digestión y liberando sus gases y los gases productos de la descomposición del matriz de la muestra, aumentando la presión dentro del vial, que, a su vez, aumenta el punto de fusión de los reactivos, ayudando en la digestión, aunque esto puede hacer que la presión sea excesiva (Lamble & Hill, 1998), siendo necesario una predigestión para evitar la acumulación desmesurada de gases (Wilson et al. 2007).

Los reactivos necesarios para la digestión eficiente de un tipo de muestra en específico dependen en una gran medida de la matriz exacta de la muestra y de los elementos a determinar durante la prueba que le queremos realizar (Lamble & Hill, 1998).

La disolución de muestras de sedimentos como arcilla, silicatos u otros minerales suelen ser especialmente difíciles, requiriendo ácido fluorhídrico (HF) para digerir sílice y otros silicatos que pueden estar presentes en la muestra mediante la siguiente reacción (Balaram & Subramanyam, 2022):



Y si bien, el HF puede ayudar a que la digestión pueda ser casi completa, ayudando en la cuantificación de elementos, los procesos de digestión con una alta cantidad de HF requieren sistemas especializados para introducir las muestras resistentes al HF, por lo que preferentemente se busca minimizar la cantidad de este ácido en la digestión para evitar el uso de equipos especializados (Camilleri et al., 2023).

Además, también es necesario el uso de reactivos oxidantes como ácido nítrico (HNO_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que llevan al mineral a su forma salina (Solihat et al., 2018), y ácido clorhídrico (HCl) para la disolución de orgánicos, aunque el ácido perclórico (HClO_4) también es ampliamente usado (Sawhney & Stilwell, 1994).

La digestión de una muestra está influenciado por factores como las proporciones de los reactivos, temperatura, presión, tiempo de calentamiento, entre otras posibles factores, con literatura recomendando que no se pueden usar procedimientos de digestión estándar para la determinación de un elemento específico en todas las muestras del mismo tipo (Lamble & Hill, 1998).

1.5 Homogeneidad

Como se dijo previamente, se necesita que un MRC sea lo suficientemente homogéneo, el cual puede referirse como la variación del valor de una propiedad entre unidades separadas del material o a la variación dentro de cada unidad, siendo usualmente necesario la evaluación de la variabilidad del material dentro de la unidad (Organización Internacional de Normalización, 2024).

La necesidad de medir la homogeneidad en un MRC se vuelve más importante cuando se trata de elementos traza, ya que sus contenidos son bajos y su misma

forma de preparación pueden llegar a contribuir a su distribución heterogénea (Bacchi et al., 2022).

La homogeneidad dentro de la unidad se puede volver una situación de importancia cuando el tamaño de muestra mínimo que se requiere en las instrucciones es más pequeño que el tamaño de un material de referencia entero, siendo necesario un estudio para la homogeneidad dentro de la unidad cuando el tamaño de muestra mínimo sea pequeño y esté presente el riesgo de que dentro de la unidad exista heterogeneidad, que pueden ser las siguientes situaciones:

- Tamaño mínimo de muestra menor que el tamaño de la unidad.
- Un material que ha sido preparado al mezclar polvos o materiales granulados.
- Un material preparado al mezclar poca cantidad de un continente en una matriz significativamente grande.
- Un material del que se sabe previamente que presenta heterogeneidad dentro de la unidad (ISO, 2024).

La falta de la presencia de homogeneidad de un candidato a material de referencia puede estar relacionada a sus propiedades físicas, tales como tamaño de las partículas y su distribución aleatoria, por lo que se alcanza la homogeneidad en el material cuando hay un número considerable de partículas individuales en una submuestra (Dybezynski et al., 2000).

La mayoría de los MRC se preparan como lotes de unidades, siendo de suma importancia el que todas las unidades tengan una incertidumbre que esté dentro de lo establecido en el certificado que lleve con sus valores, requiriéndose que el material dentro de la unidad deba de ser uniforme (ISO, 2024).

1.5.1 Prueba de Homogeneidad

Los materiales de origen natural o con matrices complejas, tales como alimentos, suelos, minerales y aleaciones, suelen tener una composición heterogénea, y debido a que la magnitud de la diferencia entre unidades puede ser más grande que la incertidumbre por la caracterización del MRC, es necesario que los materiales de referencia (MR) preparados a partir de materiales heterogéneos deban someterse experimentalmente a una prueba de homogeneidad (ISO, 2024), con una guía para el desarrollo de esta prueba siendo proporcionado por la norma ISO 33405:2024, que también se encarga de la prueba para la estabilidad de un MRC, así como la norma ISO 17034:2016.

Al momento de hacer la prueba de homogeneidad, existen 2 tipos de homogeneidad que son importantes:

- Homogeneidad dentro de la botella, que dictamina la ingesta mínima de la muestra que se debe tomar, donde la incertidumbre establecida sigue siendo válida (Linsinger et al., 2001). La homogeneidad se verifica mediante una medición con diez réplicas en una sola botella que es escogida de manera aleatoria, además de que se tienen que añadir los analitos de la homogeneidad entre botellas en la evaluación (Santos et al., 2020).
- Homogeneidad entre botellas, teniendo en común estos dos tipos el que se debe de establecer una separación entre el efecto y la variabilidad de la medición (Linsinger et al., 2001). La prueba para este tipo de homogeneidad se realiza del 2-5 % de todas las botellas en el lote, con la selección de las unidades de manera aleatoria para evitar la influencia sistemática de las probabilidades resultantes del proceso de empaquetamiento (ISO, 2024).

Además, cuando el material se produce en lotes múltiples, se debe de demostrar que los lotes son equivalentes o evaluar la homogeneidad de cada lote por separado (Organización Internacional de Normalización, 2016).

Debido a lo anterior, hay 3 tipos de muestreo utilizado para elegir las unidades que se usarán en el estudio de homogeneidad, que puede ser un: muestreo aleatorio simple, útil en lotes pequeños con una gran parte de las unidades usadas para el estudio, el cual toma una muestra con el uso de un software de generación de números aleatorios; un muestreo aleatorio estratificado, donde se tiende a dividir el lote en sectores de igual tamaño y se toma una cantidad igual de unidades de cada sector, con un software de generación de números aleatorios al igual que el muestreo aleatorio simple, con esta opción siendo la mejor en la mayoría de los casos; o un muestreo sistemático (ISO, 2024).

Los datos para las pruebas de homogeneidad deben de recolectarse bajo estrictas condiciones de repetibilidad, proporcionando esto la prueba más poderosa de que hay una falta de homogeneidad, además de que la variabilidad dentro de la unidad debe de estudiarse además de la homogeneidad entre unidades cuando pueda llegar a existir algún riesgo de falta de homogeneidad dentro de la unidad (Ellison et al., 2001).

Los patrones de las rocas y los minerales se deben de preparar considerando los efectos de los contaminantes y el tamaño de grano. Además de que un solo investigador encargado debe de realizar un número de veces estadísticamente considerable de análisis usando un solo método que se sepa que es preciso para ver si los datos son reproducibles (Engels & Ingamells, 1970).

Se recomienda que después de demostrar la homogeneidad de un material de referencia, se haga un estudio de estabilidad para así poder evaluar las posibles pérdidas de propiedades y deterioro del material a lo largo del tiempo y bajo condiciones de temperatura muy extremas (Azevedo et al., 2022).

1.5.2 Constante de muestreo de Ingamells

Para la prueba de homogeneidad es altamente recomendable la constante de muestreo de Ingamells, que se usa para evitar el error de submuestreo, donde el error en la determinación de un elemento en una muestra de roca o mineral tenga un resultado probablemente no independiente del peso de la muestra, debido a que muchas veces los elementos traza adicionales están en granos aislados, y conforme se disminuye el peso de la muestra la posibilidad de que estos granos aparezcan se vuelve más remota. Debido a lo anterior se pueden usar constantes de muestreo para controlar los errores de submuestreo (Ingamells & Switzer, 1973).

Ingamells definió la constante, que es el coeficiente de proporción, K_s , para la caracterización de la homogeneidad de una muestra de laboratorio que está bien mezclada, esta constante es inversamente dependiente de la masa analizada, y cuando estos dos valores son iguales, la desviación estándar relativa es del 1 %, así mismo la raíz cuadrada de la constante va a ser igual a la desviación estándar relativa de una serie de resultados que se obtienen de muestras de 1 g con un método analítico que es preciso con una varianza lo suficientemente insignificante. Una vez que K_s es evaluado por el número de muestras presentes, el peso mínimo que es necesario para tener una desviación estándar relativa máxima ya se puede estimar, por lo que este desarrollo es un método experimental para poder determinar el menor peso de la muestra que sea necesaria en el proceso del muestreo en una prueba (Ingamells, 1974; Yu, 2005).

Solo después de que el error de submuestreo del laboratorio haya logrado ser controlado ya es posible el que se pueda empezar a evaluar los procesos donde las muestras que fueron enviadas son preparadas a partir de las muestras de campo que se recolectaron (Ingamells, 1974).

La fórmula para determinar la constante tiene la particularidad de que la varianza del muestreo no se reduce a cero, cuando todas las partículas y granos del mineral tienen concentraciones idénticas, como era de esperarse, si no que se encuentra que la varianza del muestreo es proporcional al cuadrado de la diferencia entre la

densidad entre partículas, cuando se asume que las partículas son de dos densidades distintas (Lyman, 1993).

Siendo muy recomendable el determinar la constante de muestreo de Ingamells antes de envasar el material, al permitir a los usuarios del MRC determinar el posible cambio en la estimación de la incertidumbre que pueda existir para el mensurando cuando se cambie la cantidad de materia tomada para realizar los análisis que se puedan llegar a recomendar en el certificado del MRC (Ellison et al., 2001).

1.6 Espectroscopía de absorción atómica por flama (EAA-F)

La espectroscopía de absorción atómica (EAA) es una técnica tanto cuantitativa como cualitativa, el cual ha ido ganando aceptación como el método estándar para el análisis de elementos metálicos y no metálicos, debido a que la técnica es selectiva de un elemento además de proveer sensibilidad del orden de partículas por millón y menor. (Lagalante, 2004).

La técnica se basa en la absorción atómica cuando la solución de la muestra se transforma en una fase gaseosa (nebulizada), y estos son llevados a una fuente de energía térmica, atomizando los elementos que antes estaban acomplejados en moléculas, donde se evaporan, produciendo átomos, los cuales se encuentran en estado fundamental absorben las ondas electromagnéticas de las fuentes de luz, pasando a un estado excitado, y en base a la cantidad de intensidad de luz reducida que llega al detector se mide la concentración de ese elemento en la muestra, al ser la concentración y la absorbancia de la luz directamente proporcional (Khalid et al. 2016).

La espectroscopía de emisión atómica la EAA son igualmente buenos para la medición de litio, a pesar de que el límite de detección en la espectroscopía de emisión es ligeramente menor, quedando a criterio del responsable el elegir, siendo

posible los cambios en el criterio de esta decisión debido a los desarrollos en ambas técnicas (Pybus & Bowers, 1970).

Al momento de seleccionar la preparación apropiada de la muestra y el método de detección instrumental para un conjunto particular de análisis se deben de tomar en cuenta diversos factores, que son entre otros: capacidad de detección, facilidad de uso, disponibilidad de la instrumentación, tiempos, costos. Se dice que en general la mejor decisión es usar el método más simple que cumpla con los requisitos establecidos (Miller-Ihli & Baker, 2017).

1.6.1 Atomización por flama

La forma más usada de someter la muestra nebulizada en EAA es mediante la flama. La solución es arrastrada por el diferencial de presión con el gas oxidante de la flama por un capilar dentro de la corriente del gas oxidante, donde se hace pasar la solución del analito nebulizado normalmente de manera neumática, cuidando la viscosidad, densidad y la tensión superficial de la solución, además de no permitir gotas de un tamaño mayor a 20 μm para reducir ruido instrumental, aunque al perder materia, se sacrifica la sensibilidad (Lagalante, 2004).

Los gases que se utilizan en flama son regularmente una mezcla de aire-acetileno, el cual es el más recomendable para el análisis de Li, en donde la longitud de la ranura de la flama es de 10 cm, así como óxido nitroso-acetileno con una longitud de la ranura de 5 cm, con temperaturas operativas máximas de entre 2400-2800°C, y si bien la atomización no es homogénea ya que varía la cantidad de átomos libres dependiendo de la temperatura del área de la flama donde esté, se recomienda que la radiación de la fuente de luz pase por la parte con más átomos libres de la flama, pasando de manera paralela al mayor eje de la ranura, esto para lograr la mayor sensibilidad posible (Lagalante, 2004).

1.6.2 Lámpara de cátodo hueco

La lámpara de cátodo hueco (LCH) es el método de excitación más común, existiendo lámparas para uno o más elementos, logrando la selectividad del elemento de interés al hacer que el cátodo este hecho de o este recubierto del material de interés, con un potencial que ronda de los 350-500 V entre el ánodo y cátodo, los cuales están sellados en una atmósfera inerte, generalmente neón donde sus átomos se ionizan , dentro de un tubo Pyrex, como se puede ver en la figura 1, conteniendo una ventana de cuarzo al final del tubo para poder transmitir a través del espectro ultravioleta, cuando los átomos del neón se ionizan en el ánodo, se dirigen al cátodo, produciendo energía cinética que expulsa los átomos del metal del cátodo, y cuando estos una vez en la atmósfera inerte chocan con átomos de neón ionizados, entran en un estado excitado, y una vez que regresan a su estado basal, liberan radiación a su longitud de onda característica (longitud de onda de 6708 Å en el caso de Litio). A medida que una lámpara tiene una mayor corriente, se tiene más sensibilidad analítica, aunque si se sobrepasa la corriente se cae en el riesgo de que exista una auto absorción, disminuyendo la sensibilidad notoriamente (Lagalante, 2004).

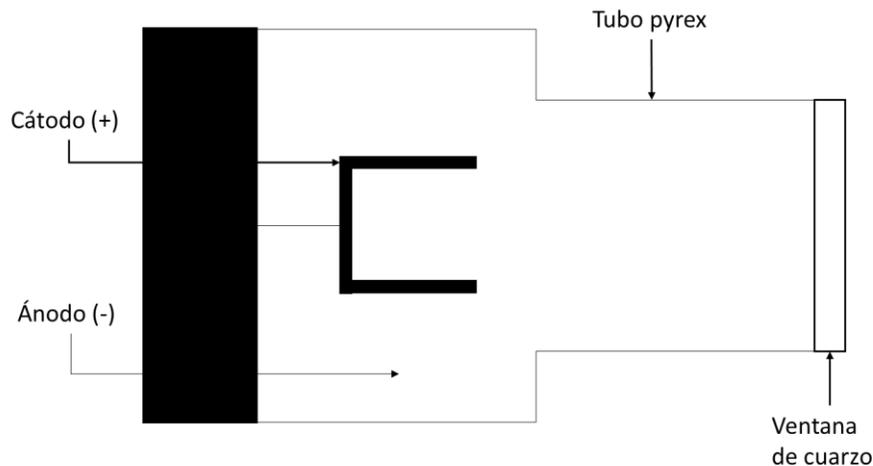


Figura 1. Esquema de lámpara de cátodo hueco (Lagalante, 2004).

La LCH también sirve para corregir el ruido de fondo, al hacer que la corriente oscile entre 5-20 mA a 100-500 mA se puede obtener una corrección de fondo.

2. OBJETIVOS

2.1 General

Estimar la contribución de la incertidumbre debida a la homogeneidad de Li en un material de referencia certificado de arcilla de litio empleando técnicas analíticas espectrométricas.

2.2 Específicos

- Establecer mediante la norma ISO 33405:2024 si el material de referencia certificado de arcilla de litio es homogéneo.
- Estimar por un análisis de ANOVA bajo la norma ISO 33405:2024 la contribución de la incertidumbre asociada a la homogeneidad del material de referencia.
- Realizar un estudio para determinar la cantidad adecuada de masa que se puede procesar en digestión en ambiente cerrado por horno de microondas.

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos

10 frascos de material de referencia certificado (MRC) de Litio en arcilla de Litio, solución de Li en agua en una concentración de 80 mg/kg, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, peróxido de hidrógeno, ácido bórico y agua desionizada.

3.1.2 Materiales de laboratorio

Se usará material de plástico de laboratorio (vasos de precipitado, vidrios de reloj, pipetas pasteur, probetas, picetas, etc.), envases pequeños de plástico, vasos de teflón PFA XP-1500 para digestión de muestras en microondas.

3.1.3 Equipo

Se utilizará una balanza analítica, hornos de microondas (MARS XPRESS y MARS 6) y un espectrómetro de absorción atómica de flama (Perkin Elmer modelo AAnalyst 800), parrillas de calentamiento y una campana de extracción.

3.2 Métodos

3.2.1 Prueba de digestión de muestras

3.2.1.1 Selección de muestras

A partir de 3 muestras con tamaños de grano diferentes (tamaño de grano de $0.105 \text{ mm} \geq x \geq 0.088 \text{ mm}$, $0.088 \text{ mm} \geq x \geq 0.074 \text{ mm}$ y $0.074 \text{ mm} \geq x \geq 0.063 \text{ mm}$) se sacarán muestras de 0.5, 0.25 y 0.1 g de cada uno, para tener un total de 9 muestras.

3.2.1.2 Digestión de muestras por horno de microondas.

Las muestras se colocarán en vasos de digestión XP-1500 adicionándoles a cada muestra 6 ml de HNO₃, 3 ml de HCL y 2 ml de HF a 9 vasos de digestión y se someterán a una etapa de pre digestión en el microondas Mars 6 con las siguientes condiciones de horno (Cuadro 1):

Cuadro 1. Condiciones de predigestión de muestras en prueba de digestión (Centro Nacional de Metrología, comunicación personal, 11 de Agosto del 2022).

Etapa	Poder máximo (W)	Poder (%)	Tiempo de rampa (min)	Presión (PSI)	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (min)
1	1600	100	20	250	150	50

Después de la predigestión se someterá a un proceso de digestión con las siguientes condiciones (Cuadro 2):

Cuadro 2. Condiciones de primera etapa de digestión de muestras (Centro Nacional de Metrología, comunicación personal, 11 de Agosto del 2022).

Etapa	Poder máximo (W)	Poder (%)	Tiempo de rampa (min)	Presión (Psi)	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (min)
1	1600	100	15.00	200	160	20
2	1600	100	20.00	250	170	45
3	1600	100	25.00	300	190	35

Una vez que esté completada la primera etapa de digestión, se dejarán enfriar las muestras y posteriormente les adicionarán 2 mL de H₂O₂ y se someterán a un segundo proceso de digestión (Cuadro 3).

Cuadro 3. Condiciones de segunda etapa de digestión de muestras (Centro Nacional de Metrología, comunicación personal, 11 de Agosto del 2022).

Etapa	Poder máximo (w)	Poder (%)	Tiempo de rampa (min)	Presión (Psi)	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (min)
1	1800	100	15.00	200	160	20
2	1800	100	20.00	250	170	45
3	1800	100	25.00	300	190	35

3.2.1.3 Aforo, dilución y medición por EAA-F del método.

Primero se prepararán las diluciones con las muestras que se sometieron a un proceso de digestión. Se sacarán 7.3 g de alícuota en las soluciones donde la masa de la muestra de arcilla fue de 0.1 g, 2.9 g de alícuota en las soluciones donde la masa de la alícuota fue de 0.25 g y 3 g de alícuota en las soluciones donde la masa de la muestra fue de 0.5 g, aforando a 20 g las soluciones donde la masa de la muestra fue de 0.1 y 0.25 g, mientras que la solución con la muestra de 0.5 g se aforará a 40 g. Estas soluciones se medirán por duplicado en EAA-F.

3.2.1.4 Selección de masa ideal

Usando Excel, se graficarán todas las mediciones realizadas, siendo el rubro por el que se escogerá la masa ideal el que presente una menor variación.

3.2.2 Prueba de homogeneidad

3.2.2.1 Selección aleatoria de muestras.

Se seleccionarán de manera aleatoria 10 muestras del material de referencia certificado (MRC) CRM-6200752a, proporcionado por el Sistema Geológico Mexicano y preparado por el Centro Nacional de Metrología en colaboración con la UAQ, de donde se sacarán 3 submuestras de 0.05 g, 0.1 g y 0.25 g.

3.2.2.2 Digestión de muestras por horno de microondas.

Se someterán a un proceso de digestión en ambiente cerrado por horno de microondas en 3 etapas. En la primera etapa se adicionará a cada muestra 6 mL de HNO₃, 3 mL de HCl y 2 mL de HF y se llevará a cabo un proceso de predigestión (Cuadro 4) con las siguientes condiciones:

Cuadro 4. Condiciones de predigestión de muestras en prueba de homogeneidad (Centro Nacional de Metrología, comunicación personal, 11 de Agosto del 2022).

Etapa	Poder máximo (W)	Poder (%)	Tiempo de rampa (min)	Presión (PSI)	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (min)
1	1800	100	20	250	150	50

Posteriormente se someterá a un proceso de digestión con las mismas condiciones con las que se realizó la prueba de digestión (Cuadro 2):

Una vez que se complete el primer proceso de digestión, se le agregarán 2 mL de H₂O₂ y se someterán a un segundo proceso de digestión con las mismas condiciones que la prueba de digestión (Cuadro 3):

3.2.2.3. Aforo, dilución y medición por EAA-F del método.

A las muestras digeridas se les añadirá 1 mL de H_3BO_3 y se evaporará el exceso de ácido en las muestras, posteriormente lo que queda de la muestra se afora a 30 g con agua y posteriormente se realizará una dilución tomando 5.3 g de las muestras de 0.05 g del MRC, 5.3 g de las muestras de 0.10 g y 2.53 g de las muestras de 0.25 g, aforándolos a 20 g con una solución de HNO_3 al 2 % en agua. Finalmente se medirán las submuestras por duplicado en Espectroscopía de Absorción Atómica por Flama.

3.2.2.4. Cálculo de la concentración de Litio

Cuadro 5. Resumen de condiciones de curva de calibración.

mR	wLi (mg/kg)
1	0.6
2	1.0
3	1.6
4	2.0
5	2.4

De acuerdo con una curva de calibración realizada, que se puede apreciar en el Cuadro 5 que se medirá antes y después de las mediciones 5 veces cada punto, se determinará la concentración de las muestras de arcilla de litio, sin aplicar los coeficientes de dilución ni la masa inicial, esto ayudados de la siguiente fórmula derivada de la pendiente de la curva de calibración, la cual se realizará en Excel.

$$w = \frac{A_{\text{-blanco}} - b}{m}$$

Donde:

w=peso inicial de litio (mg/kg)

A_{-blanco}=Absorbancia de muestra menos absorbancia del blanco (u.a.)

b=Ordenada al origen de curva de calibración (u.a)

m=Pendiente de curva de calibración (u.a./mg/kg)

Posteriormente se harán los cálculos pertinentes en Excel expresados en la siguiente fórmula para ajustar la concentración de litio a su valor real, teniendo en cuenta que se sacó la concentración inicial

$$w = \frac{w * m_{\text{aforo1}} * m_{\text{aforo2}}}{m_{\text{muestra}} * m_{\text{alícuota}}}$$

Donde:

w=Sea la concentración final de litio (mg/kg)

m_{aforo1}=Masa de primer aforo (g)

m_{alícuota}=Masa de alícuota tomada (g)

m_{aforo2}=Masa de segundo aforo (g)

m_{muestra}=Masa de muestra (g)

3.2.2.5 Análisis estadístico de homogeneidad.

En Excel se va a realizar un análisis de variable de un solo factor, donde se obtiene el factor F_{Calculado} y el factor F_{Crítico}, concluyendo que el lote evaluado es homogéneo si se cumple con la siguiente condición (ISO, 2024):

$$F_{\text{Calculado}} < F_{\text{Crítico}}$$

Así mismo para poder calcular la incertidumbre provocada por la homogeneidad cuando el método es repetible es (ISO, 2024):

$$s_{bb}^2 = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0}$$

s_{bb}^2 = Varianza entre unidades

MS_{among} = Promedio de los cuadrados de variación entre de los grupos

MS_{within} = Promedio de los cuadrados de variación dentro de los grupos

n_0 = número de submuestras

Aunque para evaluar la repetibilidad del método (ISO, 2024):

$$\frac{s_r}{\sqrt{n_{al}}} \leq \frac{u_{trg}}{3}$$

Donde:

s_r = desviación estándar de la repetibilidad

n_{al} = número de submuestras

u_{trg} = desviación estándar de todas las muestras

Y cuando el método tiene repetibilidad limitada se utiliza la fórmula (ISO, 2024):

$$u_{entre} = \sqrt{\frac{M_{dentro}}{n_0}} * \sqrt[4]{\frac{2}{V_{Mdentro}}}$$

u_{entre} = Incertidumbre de método

M_{dentro} = Promedio de los cuadrados dentro de los grupos

$V_{Mdentro}$ = Grados de libertad dentro de los grupos

3.3. Diseño experimental

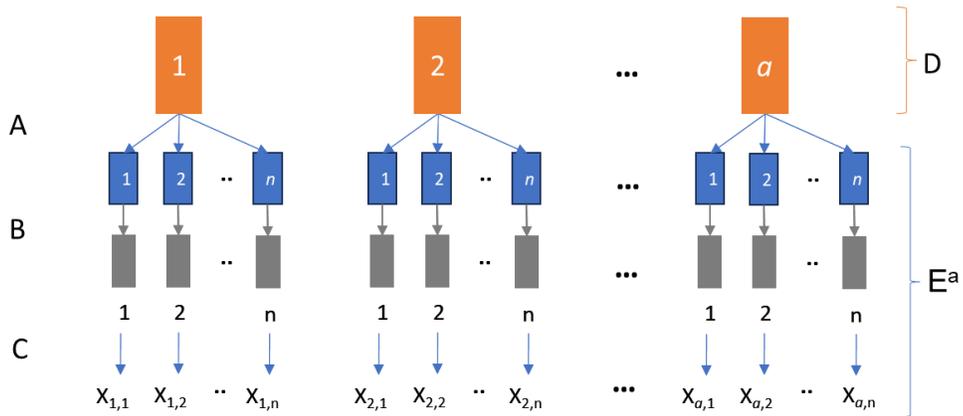
Para realizar el estudio se tomarán una cantidad de muestras bajo Las recomendaciones típicas de selección son $3 * \sqrt[3]{N_{Prod}}$ y $\sqrt[3]{N_{Prod}}$, Número mínimo recomendado de unidades N_{min} para un estudio de homogeneidad son:

$$N_{min} = \max(10, 3 * \sqrt[3]{N_{Prod}}) \text{ (ISO, 2024)}$$

Y debido a que se produjeron un total de 256 MRC, quedaría como:

$$N_{\min} = \max(10, 6.34)$$

Así mismo se elegirá el diseño de un estudio de homogeneidades entre unidades, llevándose a cabo submuestreos de unidades del MRC, tomando (n) porciones y midiéndolas (n) cantidad de veces (para ambos casos serán 3) Figura 3 (ISO, 2024).



Simbología

A=Submuestreo

B=Preparación

C=Medición

D=Contribuye a la variación entre unidades observada

E=Operaciones contribuyendo a la variación dentro de la unidad observada

a= X_{ij} denota el alícuota número j por unidad i

Figura 2. Diseño de estudio de homogeneidad entre unidades (ISO, 2024)

4. RESULTADOS

En el cuadro 6 se presenta la fracción de masa de Li de cada una de las disoluciones empleadas en la curva de calibración, en la Figura 3 (Centro Nacional de Metrología, SF) se muestra la curva de calibración empleada en el cálculo de la fracción de masa de litio en las muestras de arcilla de litio $w(\text{Li}, x)$, $\lambda = 670.8 \text{ nm}$.

Cuadro 6. Curva de calibración $w(\text{Li})$

Identificación	$w(\text{Li})$, (mg/kg)		
1	0.61	0.6	0.6
2	1.0	1.1	1.0
3	1.40	1.4	1.6
4	1.8	1.8	2.0
5	2.21	2.2	2.4
Medición	Para muestras de 0.05 g	Para muestras de 0.1 g	Para muestras de 0.25 g

Las muestras de arcilla de litio para cada masa (0.05, 0.1 y 0.25) g se midieron en tres diferentes días, debido al proceso de preparación de muestras, se preparó una curva de calibración para cada día de medición, empleando el mismo intervalo de fracción de masa para Li, todas las submuestras de cada masa de la muestra fueron medidas en la misma secuencia de medición (Figura 4,5 y 6).

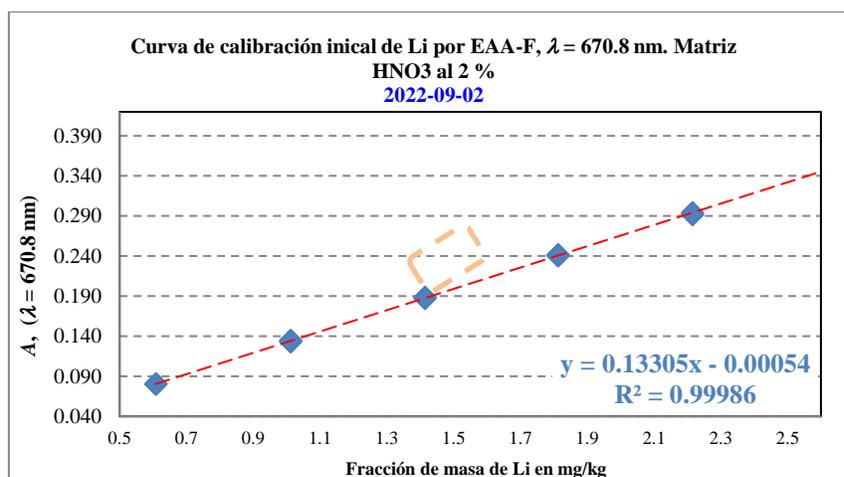


Figura 3. Curva de calibración $w(\text{Li})$.

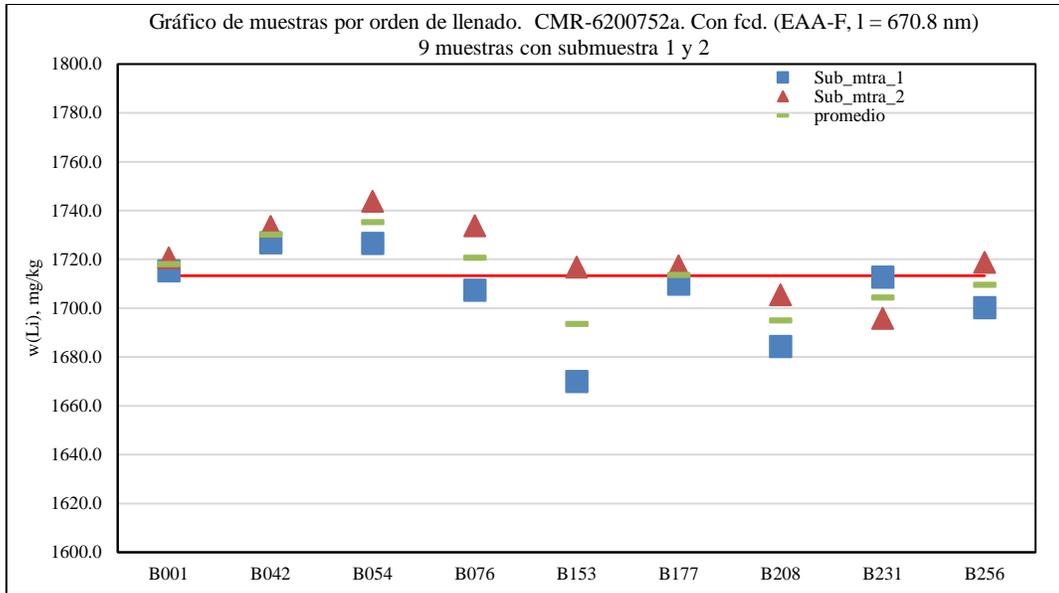


Figura 4. Medición de w(Li) en muestras de arcilla de Li de 0.10 g.

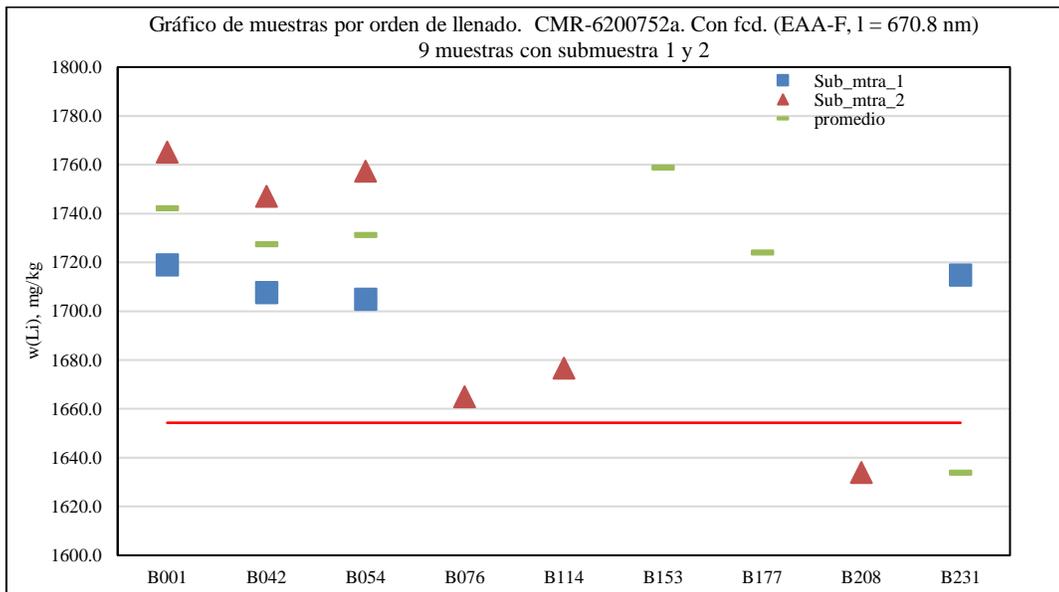


Figura 5. Medición de w(Li) en muestras de arcilla de Li de 0.25 g.

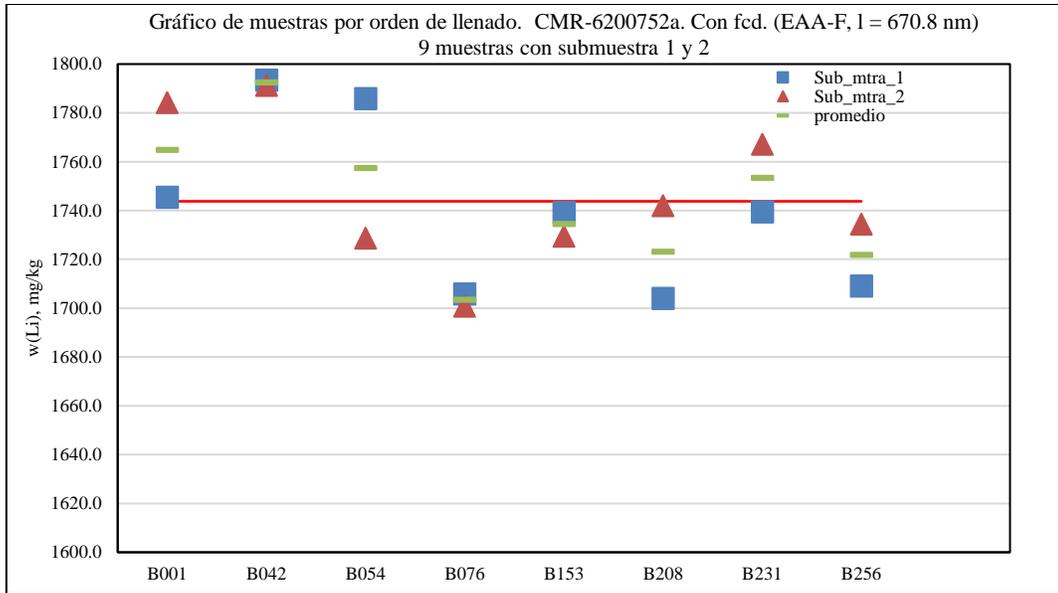


Figura 6. Medición de $w(\text{Li})$ en muestras de arcilla de Li de 0.05 g (Centro Nacional de Metrología, SF).

Así mismo, se determinó la homogeneidad de las muestras mediante la aplicación del análisis de varianza ANOVA de una vía para los valores de la fracción de masa de litio en las muestras $w(\text{Li}, x)$, para las tres diferentes masas de (0.05, 0.10 y 0.25) g, los cuales son los cuadros 7,8 y 9 respectivamente.

Cuadro 7. Prueba ANOVA de una vía realizado en las muestras de 0.05 g.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	12790	7	1853	4.49	0.025535064	3.50
Dentro de los grupos	3298	8	412			
Total	16268	15				

Cuadro 8. Prueba ANOVA de una vía realizado en las muestras de 0.10 g.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	3332	8	417.0	1.72	0.21877312	3.23
Dentro de los grupos	2185	9	243.0			
Total	5517	17				

Cuadro 9. Prueba ANOVA de una vía realizado en las muestras de 0.25 g.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	231366	7	33052	0.48	0.822758	3.50
Dentro de los grupos	546553	8	68319			
Total	777919	15				

Como se observa en los cuadros, para las muestras donde se empleó una masa de (0.25 y 0.10) g se demostró que $F_{\text{Calculado}} < F_{\text{Crítico}}$ por lo que se determina que no hay diferencias significativas estadísticamente entre botellas, ni dentro de las mismas, por lo que se confirmó la homogeneidad del lote. Para la masa de muestra de 0.05 se demostró que $F_{\text{Calculado}} > F_{\text{Crítico}}$, por lo anterior se determina que no es homogéneo empleando ese tamaño de muestra, por lo que a esta muestra no se le determinó la incertidumbre por la homogeneidad.

Para la estimación de incertidumbre de los resultados de la fracción de masa de Li, obtenidos para las muestras donde se aplicó una masa de (0.25 y 0.10) g, se empleó la ecuación que se usa cuando el método tiene repetibilidad limitada, como fue el caso para todas las masas, mostrándose los resultados de la incertidumbre en el cuadro 10.

Cuadro 10. Valores de incertidumbre de la homogeneidad en las muestras de arcilla de litio.

Masa de muestra (g)	F _{Calculado}	F _{Crítico}	Conclusión	Incertidumbre (mg/kg)
0.05	4.49	3.50	No homogéneo	-
0.10	1.72	3.23	Homogéneo	7.6
0.25	0.48	3.50	Homogéneo	130

5. CONCLUSIÓN

El estudio de homogeneidad de las muestras de arcilla de litio, empleando una masa de 0.05 g, se determinó que la fracción de masa de litio $w(\text{Li}, x)$ no es homogénea empleando ese tamaño de muestra, en cambio, se determinó que la fracción de masa de litio $w(\text{Li}, x)$ es homogénea para las masas de 0.10 y 0.25 g, por lo que, es recomendable emplear cantidades de masas de muestras mínima de 0.10 g para asegurar resultados reproducibles de la fracción de masa de litio en el material de referencia certificado de arcilla de litio.

Para la estimación de incertidumbre de los resultados de la fracción de masa de Li, obtenidos para el tamaño de muestra de 0.25 g, empleando la estimación de incertidumbre para el método tiene repetibilidad limitada se obtuvo un valor mayor de incertidumbre al compararlo con el valor de la incertidumbre empleando un tamaño de muestra de 0.10, observándose que la suma de los cuadrados obtenidos en el análisis ANOVA de una vía en muestras de 0.25 g son mayores que la suma de los cuadrados obtenidos en muestras de 0.10 g, por lo que hay una mayor variabilidad en las mediciones de fracción de masa de Li en muestras de 0.25 g.

6. BIBLIOGRAFÍA

Azevedo, R.S.A., Santos Neto, J.H., dos Santos, L.O., Gomes, A.A., Santana, D.A., & dos Santos, A.M.P. (2022). Homogeneity and stability assessment of a candidate to pumpkin seed flour reference material by means of computer vision based chemometrics assisted approach. *Food Chemistry*, 368, 130842.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130842>

Bacchi, M.A., Fernandes, E.A.N., & Mazola, Y.T., Gonzaga, C.L. (2022). Stability of sodium mass fraction in agricultural certified reference materials. *Talanta Open*, 5, 100097. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2022.100097>

Balaram, V., & Subramanyam, K.S.V. (2022). Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. *Advances in Sample Preparation*, 1, 100010.

Begerow, J., & Dunemann, L. (1997). Microwave-assisted decomposition. En M. Stoepler (Ed.), *Sampling and Sample Preparation*. (pp. 154-156). Springer.

Bibienne, T., Magnan, J.F., Rupp, A., & Laroche, N. (2020). From Mine to Mind and Mobiles: Society's Increasing Dependence on Lithium. *Elements*, 16(4), 265–270.

<https://doi.org/10.2138/gselements.16.4.265>

Bowell, R.J., Lagos, L., de los Hoyos, C.R., & Declercq, J. (2020). Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources. *Elements*, 16(4), 259–264.

<https://doi.org/10.2138/gselements.16.4.259>

Bradley, D.C., Stillings, L.L., Jaskula, B.W., Munk, L., & McCauley, A.D. (2017). Lithium. En K. Schulz, J.H. DeYoung, R.R. Seal & D.C. Bradley (Eds.) *Critical mineral resources of the United States—Economic and Environmental geology and prospects for future supply*. US Geological Survey Professional Paper 1802, (pp. K1-K21). US Geological Survey.

Camilleri, R., Stark, C., Vella, A.J., Harrison, R.M., & Aquilina, N.J. (2023). Validation of an optimised microwave-assisted acid digestion method for trace and ultra-trace elements in indoor PM2.5 by ICP-MS analysis. *Heliyon*, 9(1) e12844.

Carson, P. (2023). What are Certified Reference Materials?. *Quality*. American Society for Testing and Materials.

Dybezynski, R., Danko, B., & Polkowska-Montrenko, H. (2000). NAA study on homogeneity of reference materials and their suitability for microanalytical techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 245(1), 97-104. <https://doi.org/10.1023/A:1006727807008>

Ellison, S.L.R., Burke, S., Walker, R.F., Heydorn, K., Månsson, M., Pauwels, J., Wegscheider, W., & Nijenhuis, B. (2001). Uncertainty for reference materials certified by interlaboratory study: Recommendations of an international study group. *Accreditation and Quality Assurance*, 6(6), 274-277.

Engels, J., & Ingamells, C.O. (1970). Effect of sample inhomogeneity in K-Ar dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(9), 1007–1017. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90082-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90082-7)

European Commission: DG XII-5-C (SMT-Programme). (1997). *Guidelines for the production and certification of BCR reference materials – Document BCR/01/97*. European Commission, Brussels. 1997.

Gunn, G. (Ed.). (2014). *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons.

Idris, A.M., & El-Zahhar, A.A. (2019). Indicative properties measurements by SEM, SEM-EDX and XRD for initial homogeneity tests of new certified reference materials. *Microchemical Journal*, 146, 429-433. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.032>

Ingamells, C.O. (1974). NEW APPROACHES TO GEOCHEMICAL ANALYSIS AND SAMPLING. *Talanta*, 21(2), 141-155. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(74\)80036-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(74)80036-6)

Ingamells, C.O., & Switzer, P. (1973). PROPOSED SAMPLING CONSTANT FOR USE IN GEOCHEMICAL ANALYSIS. *Talanta*, 20(6), 547-568. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(73\)80135-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(73)80135-3)

International Organization for Standardization. (2016). General requirements for the competence of reference material producers (ISO 17034:2016). <https://www.iso.org/standard/29357.html>

International Organization for Standardization. (2024). Reference materials Contents of certificates, labels and accompanying documentation (ISO 33401:2024). <https://www.iso.org/standard/84222.html>

International Organization for Standardization. (2024). Reference materials — Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability (ISO 33405:2024). <https://www.iso.org/standard/84226.html>

International Organization for Standardization. (2018). Risk Management-Guidelines (ISO 31000:2018). <https://www.iso.org/standard/65694.html>

Joint Committee for Guides in Metrology. (2008). Evaluation of measurement data— Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008). https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf

Joint Committee for Guides in Metrology. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) 3rd Edition (JCGM 100:2012). https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf

Khalid, R.S., Alaama, M., & Abas, S.A. (2016) Main Analytical Techniques Used for Elemental Analysis in Various Matrices. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 15(2), 427-434. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v15i2.29>

Lagalante, A.F. (2004). Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 34(3), 173-189. <https://doi.org/10.1081/ASR-100100844>

Lamble, K.J., & Hill, S.J. (1998). Microwave digestion procedures for environmental matrices. Critical Review. *The Analyst*, 123(7), 103R-133R. <https://doi.org/10.1039/A800776D>

Linsinger, T.P.J., Pauwels, J., van der Veen, A.M.H., Schimmel, H., & Lamberty, A. (2001). Homogeneity and stability of reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, 61, 20–25. <https://doi.org/10.1007/s007690000261>

Lyman, G.J. (1993). A critical analysis of sampling variance estimators of Ingamells and Gy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(16), 3825–3833. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90336-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90336-U)

Mazánová, M., & Kačur, M. (2023). Homogeneity evaluation of liquid reference material developed for nuclear decommissioning. *Applied Radiation and Isotopes*, 197, 110775. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110775>

Miller-Ihli, N.J., & Baker, S.A. (2017). Atomic Spectroscopy, Food and Dairy Products Applications of. *Encyclopedia of Spectroscopy*, 3, 82-88. Elsevier.

- Ojeda, C.B., & Rojas, F.S. (2019). Sample Dissolution for Elemental Analysis | Microwave Digestion. *Encyclopedia of Analytical Science*, 3, 85-97. Elsevier
- Pybus, J., Bowers, G.N. (1970). Measurement of Serum Lithium by Atomic Absorption Spectroscopy. *Clinical Chemistry*, 16(2), 139-143. <https://doi.org/10.1093/clinchem/16.2.139>
- Padariya, C., Rutkowska, M., & Konieczka, P. (2021). The importance and availability of marine certified reference materials. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(18), 1-52. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1922254>
- Santos, A.S., Dos Santos, L.O., Dos Santos, I.F., Dos Santos, K.R., & Ferreira, S.L. (2020). Application of chemometric tools for homogeneity and stability evaluation during the preparation of a powdered milk laboratory reference material for inorganic analysis. *Analytical Methods*, 12(8), 1055-1063. <https://doi.org/10.1039/C9AY02184A>
- Sawhney, B.L., & Stilwell, D.E. (1994). Dissolution and elemental analysis of minerals, soils, and environmental samples. En J.E. Amonette Chair, & J.W. Stucki (Eds.), *Quantitative Methods in Soil Mineralogy* (pp. 49-81). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.2136/1994.quantitativemethods.c2>
- Secretaría de Economía. Dirección General de Desarrollo Minero. (2021). Perfil de Mercado del Litio. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624816/15Perfil_Litio_2020__T_.pdf
- Solihat, I., Faridah, D.N., & Yuliana N.D. (2018). Validation Method of Flame-AAS with Microwave Digestion for Mineral Analysis in Carbohydrate-Rich Samples. *Molekul*, 13(2), 133-140.
- Souza, J.P., Cerveira, C., Miceli, T.M., Moraes, D.P., Mesko, M.F., & Pereira, J.S.F. (2020). Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based techniques. *Food Chemistry*, 321, 126715. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126715>
- Tangpaisarnkul, N., Tuchinda, P., Wilairat, P., Siripinyanond, A., Shiowattana, J., & Nobsathian, S. (2018). Development of pure certified reference material of stevioside. *Food Chemistry*, 255, 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.029>

U.S. Geological Survey. (2023). U.S. Geological Survey Mineral commodity summaries 2023. <https://www.usgs.gov/publications/mineral-commodity-summaries-2023>

Veiga-del-Baño, J.M., Cuenca-Martínez, J.J., Andreo-Martínez, P., Cámara, M.A., Oliva, J., & Motas, M. (2023). Uncertainty and associated risks in the analysis of pesticides in homogeneous paprika samples. *Food Chemistry*, 429, 136963. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136963>

Wilson, M.A., Burt, R., & Lee, C.W. (2005). Improved Elemental Recoveries in Soils with Heating Boric Acid Following Microwave Total Digestion. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37(3-4), 513-524. <https://doi.org/10.1080/00103620500449377>

Yang, M., Jian, L., Wang, M., Zhou, J., Liu, Q., Wang, T., & Zhang, L. (2021). Study of a new matrix certified reference material for accurate measurement of florfenicol in prawn meat powder. *Measurement*, 185, 110011. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110011>

Yu, R.Q. (2005) Sampling | Theory. En P. Worsfold, C. Poole, & A. Townshend (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science*, (pp. 143-149). Elsevier.