



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE COBRE (Cu) Y
HIERRO (Fe) EN EL MATERIAL DE REFERENCIA DE
CONCENTRADO DE COBRE”**

**TESIS COLECTIVA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTAN

**PAOLA ITZEL GUTIÉRREZ CABELLO
KAREN ANDREA RAZO PÉREZ**

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2024.

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 licenciatario 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 licenciatario.



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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE COBRE (Cu) Y HIERRO
(Fe) EN EL MATERIAL DE REFERENCIA DE
CONCENTRADO DE COBRE”**

TESIS COLECTIVA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTAN

**PAOLA ITZEL GUTIÉRREZ CABELLO
KAREN ANDREA RAZO PÉREZ**

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SINODALES

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

DIRECTOR

**M. en C. MARÍA DEL ROCÍO ARVIZU TORRES
SINODAL**

**M en C. FRANCISCO JAVIER MARTÍNEZ RÍOS
SINODAL**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ
SINODAL**

**M en C. FERNANDO RAZZÓN HERNÁNDEZ
SINODAL**

ÍNDICE GENERAL

| Contenido | Página |
|--|--------|
| ÍNDICE GENERAL | i |
| ÍNDICE DE CUADROS | v |
| ÍNDICE DE FIGURAS | vii |
| RESUMEN | |
| 1. ANTECEDENTES | 1 |
| 1.1 Material de referencia certificado | 1 |
| 1.2 Material de referencia de concentrado de cobre | 1 |
| 1.3 Cobre | 2 |
| 1.4 Importancia del cobre | 3 |
| 1.5 Hierro | 3 |
| 1.6 Importancia del hierro | 4 |
| 1.7 Estabilidad | 4 |
| 1.8 Tipos de estabilidad | 5 |
| 1.8.1 Estabilidad a corto plazo | 5 |
| 1.8.2 Estabilidad a largo plazo | 6 |
| 1.9 Importancia del estudio de estabilidad | 6 |
| 1.10 Incertidumbre en mediciones analíticas | 6 |
| 1.11 Modelo de regresión lineal | 7 |

| | |
|--|-----------|
| 1.12 Digestión en horno de microondas | 8 |
| 1.13 Estudio isócrono de estabilidad | 8 |
| 1.14 Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) | 9 |
| 1.15 Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) | 10 |
| 2. OBJETIVOS | 11 |
| 2.1 General | 11 |
| 2.2 Específicos | 11 |
| 3. METODOLOGÍA | 12 |
| 3.1 Materiales | 12 |
| 3.1.1 Reactivos | 12 |
| 3.1.2 Materiales de laboratorio | 12 |
| 3.1.3 Equipo | 12 |
| 3.2 Métodos | 13 |
| 3.2.1 Limpieza de material | 13 |
| 3.2.2 Proceso de regeneración de perclorato de sodio | 13 |
| 3.2.3 Digestión de muestras | 13 |
| 3.2.4 Preparación de muestras para la medición | 14 |
| 3.2.5 Medición por Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) | 14 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.6 Determinación de la fracción de masa de hierro y cobre | 15 |
| 3.2.7 Evaluación de la estabilidad por el modelo matemático de regresión lineal | 16 |
| 3.2.8 Evaluación de la estabilidad por el modelo matemático de predicción de regresión lineal | 17 |
| 3.3 Diseño Experimental | 18 |
| 3.3.1 Selección aleatoria de muestra | 18 |
| 3.3.2 Proceso de pesado de muestras | 18 |
| 3.3.3 Estudio isócrono | 18 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 20 |
| 4.1 Estudio de estabilidad de la fracción de masa de $w(\text{Cu})$ | 20 |
| 4.1.1 Curva de calibración | 20 |
| 4.1.2 Estimación de la fracción de masa de cobre en el material de referencia de concentrado de cobre | 24 |
| 4.1.3 Evaluación de la estabilidad de la fracción de masa de cobre en el material de referencia de concentrado de cobre | 31 |
| 4.2 Estudio de estabilidad de la fracción de masa de $w(\text{Fe})$ | 37 |
| 4.2.1 Curva de calibración | 37 |
| 4.2.2 Estimación de la fracción de masa de hierro en el material de referencia de concentrado de cobre | 41 |
| 4.2.3 Evaluación de la estabilidad de la fracción de masa de hierro en el material de referencia de concentrado de cobre | 48 |

| | |
|---|----|
| 5. CONCLUSIONES | 56 |
| 6. ANEXOS | 58 |
| 6.1 Anexo 1. Resultados con factor de deriva | 58 |
| 6.2 Anexo 2. Estabilidad con factor de deriva | 62 |
| 7. REFERENCIAS | 65 |

ÍNDICE DE CUADROS

| Cuadro | Página |
|---|--------|
| 1 Propiedades generales y atómicas del cobre | 2 |
| 2 Propiedades generales y atómicas del hierro | 4 |
| 3 Método de digestión ácida en sistema cerrado de reacción acelerada asistida por microondas | 14 |
| 4 ANOVA de regresión lineal | 17 |
| 5 Curva de calibración $w(\text{Cu})$ EAAF | 20 |
| 6 Curva de calibración $w(\text{Cu})$ ICP-AES | 21 |
| 7 Curva de calibración $w(\text{Cu})$ ICP-AES. | 22 |
| 8 Coeficiente de variación y pendiente de cada una de las mediciones realizadas a diferentes temperaturas | 30 |
| 9 Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 31 |
| 10 Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 31 |
| 11 Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 32 |
| 12 Método de análisis de varianza de regresión lineal | 33 |
| 13 Prueba estadística t-Student y del valor de p | 33 |
| 14 Vida útil en relación con la estabilidad a largo plazo | 34 |
| 15 Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 34 |
| 16 Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 35 |
| 17 Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 35 |

| | | |
|----|---|----|
| 18 | Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 36 |
| 19 | Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 36 |
| 20 | Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ | 37 |
| 21 | Curva de calibración $w(\text{Fe})$ EAAF | 38 |
| 22 | Curva de calibración $w(\text{Fe})$ ICP-AES | 39 |
| 23 | Curva de calibración $w(\text{Fe})$ ICP-AES | 40 |
| 24 | Coeficiente de variación y pendiente de cada una de las mediciones realizadas a diferentes temperaturas | 48 |
| 25 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 49 |
| 26 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 49 |
| 27 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 50 |
| 28 | Método de análisis de varianza de regresión lineal | 51 |
| 29 | Prueba estadística t-Student y del valor de p | 51 |
| 30 | Vida útil en relación con la estabilidad a largo plazo | 52 |
| 31 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 52 |
| 32 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 53 |
| 33 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 53 |
| 34 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 54 |
| 35 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 54 |
| 36 | Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ | 55 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | Página |
|---|--------|
| 1 Estudio isócrono de estabilidad | 19 |
| 2 Curva de calibración $w(\text{Cu})$ de la secuencia de medición por EAAF | 21 |
| 3 Curva de calibración $w(\text{Cu})$ de la secuencia de medición por ICP-AES | 22 |
| 4 Curva de calibración $w(\text{Cu})$ de la secuencia de medición por ICP-AES | 23 |
| 5 Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio | 24 |
| 6 Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio | 25 |
| 7 Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio | 25 |
| 8 Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio | 26 |
| 9 Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio | 27 |
| 10 Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio | 27 |
| 11 Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio | 28 |

| | | |
|----|--|----|
| 12 | Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio | 29 |
| 13 | Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio | 29 |
| 14 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C | 31 |
| 15 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C | 31 |
| 16 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C | 32 |
| 17 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C | 34 |
| 18 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C | 35 |
| 19 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C | 35 |
| 20 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C | 36 |
| 21 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C | 36 |
| 22 | Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C | 37 |
| 23 | Curva de calibración $w(\text{Fe})$ de la secuencia de medición por EAAF | 38 |

| | | |
|----|--|----|
| 24 | Curva de calibración $w(\text{Fe})$ de la secuencia de medición por ICP-AES | 40 |
| 25 | Curva de calibración $w(\text{Fe})$ de la secuencia de medición por ICP-AES | 41 |
| 26 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio | 42 |
| 27 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio | 42 |
| 28 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio | 43 |
| 29 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio | 44 |
| 30 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio | 44 |
| 31 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio | 45 |
| 32 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio | 46 |
| 33 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio | 46 |
| 34 | Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio | 47 |
| 35 | Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C | 49 |

| | | |
|----|---|----|
| 36 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C | 49 |
| 37 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C | 50 |
| 38 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C | 52 |
| 39 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C | 53 |
| 40 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C | 53 |
| 41 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C | 54 |
| 42 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C | 54 |
| 43 | Estabilidad de $w(Fe,x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C | 55 |

RESUMEN

Los materiales de referencia certificados (MRC) se emplean como patrones de medición de cantidad de sustancia. El MRC de concentrado de cobre es un material empleado en el aseguramiento y control de calidad para desarrollar y validar métodos analíticos en fracción de masa en cobre y hierro, asegurando así que las mediciones analíticas sean trazables metrológicamente al Sistema Internacional (SI) de Unidades, concepto de sinónimo de calidad total. La estabilidad es una propiedad importante en los MRC, de aquí la importancia de realizar el estudio de estabilidad de cobre y hierro en el MRC de concentrado de cobre, el cual se realizó siguiendo los lineamientos establecidos en la Norma Internacional ISO 17034:2016 y Guía ISO 35:2017 (Anexo B.3.4), mediante un estudio a corto plazo (método isócrono), cuyos resultados permiten predecir la estimación de estabilidad a largo plazo (método de predicción de la vida útil en caso de una tendencia lineal), influenciado por los efectos de almacenamiento de temperatura. Este estudio se realizó empleando tres temperaturas de almacenamiento 20°C, 35°C y 50°C y posteriormente se midió la fracción de masa de cobre y hierro empleando las técnicas analíticas de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES); los resultados fueron evaluados estadísticamente empleando el análisis de varianza de regresión lineal (ANOVA), cuyos parámetros fueron estimados empleando la prueba *t*-Student y *p* (probabilidad). El estudio de estabilidad determinó que la fracción de masa de cobre y hierro es estable a las temperaturas de estudio de 20°C a 35°C. La incertidumbre estimada de estabilidad a las seis semanas de estudio fue para $u[w(\text{Cu})] = 0.97 \text{ mg/g}$, correspondiente al 0.43 % y $u[w(\text{Fe})] = 1.85 \text{ mg/g}$, correspondiente al 0.73 % con respecto al valor promedio.

1. ANTECEDENTES

1.1 Material de referencia certificado

Un material de referencia es una sustancia o material que se presenta en forma de gas, líquido o sólido en donde los valores de sus propiedades son homogéneos y definidos de tal forma que son utilizados para la evaluación, validación de un método de medición o calibración de un instrumento (Guía ISO 35, 2017).

Un material de referencia certificado establece una trazabilidad metrológica a un patrón establecido por el Buro Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) y para la cual el valor es acompañado de una incertidumbre con la indicación de un nivel de confianza (La Rosa Yero, 2022). Generalmente los materiales de referencia certificados son preparados en lotes con los límites de incertidumbre dentro del parámetro indicado, por medio de mediciones en muestras que sean representativas para todo el lote en general (Diaz y col., 2010). Para asegurarse de que los resultados sean confiables el procedimiento de producción y los materiales de cada lote debe ser el mismo, así como deben revisarse frecuentemente los requisitos del material de referencia para así asegurar que el proceso de producción es el correcto (Guía ISO 35, 2017).

1.2 Material de referencia de concentrado de cobre

El material de referencia de concentrado de cobre se emplea para el aseguramiento y control de calidad, en el desarrollo y validación de métodos analíticos de fracción de masa de distintos materiales como el cobre, hierro, bismuto y arsénico en muestras de concentrado de cobre, lo que implica la selección cuidadosa de materiales de referencia certificados, la implementación de procedimientos analíticos, la participación en ensayos de aptitud técnica y el seguimiento de registros detallados para garantizar la trazabilidad metrológica de las mediciones analíticas (CENAM, 2024; Dosmukhamedov y col., 2020).

1.3 Cobre

El cobre (Cu) es un metal de transición, que en su estado natural se encuentra en estado sólido, es un metal resistente y de gran dureza, cuenta con la capacidad de resistir fuerzas de tracción y alteraciones físicas en general. Sin embargo, también presenta fragilidad al ser sometido a bajas temperaturas (Álvarez, 2022). A medida que el cobre envejece lentamente en el aire húmedo se cubre con una capa básica de carbonato que es anticorrosiva, por lo tanto, su oxidación incrementa en ambientes ácidos (Duque y col., 2020). El cobre es el único metal con color natural y puede reciclarse sin perder sus propiedades, lo que lo hace sostenible con el medio ambiente. En la actualidad se utilizan más de 400 aleaciones de cobre, una de las cuales es el latón que es una aleación de cobre y zinc, mientras que el bronce es una aleación de cobre, estaño, aluminio, silicio y berilio (Schlesinger, 2021). En el Cuadro 1 se muestran algunas de las propiedades generales y atómicas del cobre.

Cuadro 1. Propiedades generales y atómicas del cobre (Schlesinger, 2021).

| | |
|-----------------------|--------------------------------------|
| Número atómico | 29 |
| Masa atómica | 63.546 g/mol |
| Punto de fusión | 1 356 K |
| Punto de ebullición | 2 868 K |
| Densidad a 293 K | 8.94×10^3 kg/m ³ |
| Calor de fusión | 134 J/g |
| Calor de vaporización | 3 630 J/g |
| Calor de sublimación | 3 730 J/g |
| Estado magnético | Diamagnético |
| Estados de valencia | 2.1 |

1.4 Importancia del cobre

El cobre fue uno de los primeros metales usados por el hombre para la fabricación de herramientas. Se le conoce como la Edad de cobre al periodo de la prehistoria que se destacó por el desarrollo de este material (Ayarzagüena, 2012). Se empezó a usar para fabricar todo tipo de herramientas, armas, utensilios domésticos, objetos decorativos entre otros (Vega, 2013). En la actualidad, el cobre es uno de los materiales más usados a nivel mundial por sus diversas propiedades como su alta conductividad térmica y eléctrica que lo hacen muy utilizable en diversas industrias. El cobre es ideal para el desarrollo de equipos eléctricos y electrónicos, maquinaria, medios de transporte, agricultura, joyería, telecomunicaciones, monedas, entre otros (Muñoz, 2013).

1.5 Hierro

El hierro (Fe) es un metal de transición, presenta propiedades magnéticas, es ferromagnético a temperatura ambiente y presión atmosférica, en su estado natural se encuentra en estado sólido y es el segundo metal más abundante de la corteza terrestre ya que el 70 % del núcleo de la Tierra está compuesto de hierro fundido. El hierro es un metal duro y denso, de color gris plateado (Rodríguez, 2024). Los primeros indicios de su uso se remontan aproximadamente al 3 500 a.C. pero no fue hasta el año 1 000 a.C. que el hierro comenzó a jugar un papel importante en la historia de la humanidad, lo que se conoce como la edad de hierro, cuando el hierro fue reemplazado gradualmente por el bronce en la fabricación de armas y otras herramientas (Katz, 2012). Debido a su propensión por el oxígeno, el hierro se encuentra en forma de minerales, compuestos principalmente por óxidos, es raro encontrar el hierro en su estado puro (Secretaría de Economía, 2022). Los minerales de hierro más importantes son, la hematita (Fe_2O_3), la limonita, (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4) y la siderita ($FeCO_3$) (Rodríguez, 2024). Todas las aleaciones de hierro que contienen menos del 1.7 % de carbono se definen como acero, y todas las aleaciones que contienen más del 1.7 % de carbono como fundiciones (Katz, 2012). En el Cuadro 2 se muestran algunas de las propiedades generales y atómicas del hierro.

Cuadro 2. Propiedades generales y atómicas del hierro (Katz, 2012).

| | |
|--------------------------|--------------|
| Número atómico | 26 |
| Masa atómica | 55.847 g/mol |
| Punto de fusión (°C) | 1 536 |
| Punto de ebullición (°C) | 3 000 |
| Estados de valencia | 2.3 |
| Densidad | 7.86 g/mL |
| Electronegatividad | 1.8 |

1.6 Importancia del hierro

En la actualidad el hierro y sus aleaciones son indispensables en la industria agricultora, en construcción, en automotriz y en la tecnología actual. Es uno de los metales más representativos en toda la industria tanto que el 90 % de todos los metales refinados hoy en día son hierro, más del 98 % se convierte directamente en acero el resto se utiliza principalmente como arrabio y hierro forjado (Secretaría de economía, 2013).

1.7 Estabilidad

La estabilidad se entiende como el período en el que un producto permanece sin cambios en sus condiciones recomendadas, manteniendo su integridad y calidad original. Al fabricar un nuevo producto, las empresas deben llevar a cabo estudios de estabilidad para determinar su vida útil y las condiciones adecuadas de almacenamiento. Durante el primer año, se seleccionan tres lotes iniciales para el estudio, y en los años siguientes, se elige un lote por año para monitorear su calidad continua y asegurar que permanezca dentro de las especificaciones mientras esté en el mercado. Se debe evaluar la estabilidad de todos los MRC. La evaluación de

la estabilidad puede incluir estudios experimentales para estimar el nivel de incertidumbre que queda en el candidato a MRC después del procesamiento, para confirmar la estabilidad del material. Los cambios significativos en el valor de la propiedad debido a la incertidumbre a largo plazo o a los efectos del tráfico deben considerarse en las reclamaciones sobre el valor de la propiedad, y deben incluirse las incertidumbres en la estimación de estos cambios (Herrera, 2020).

Si el material de referencia se produce en lotes repetidos, cuya estabilidad no se controla por separado, el productor de MRC también debe evaluar el riesgo de cambios en la estabilidad por lote y verificar experimentalmente la estabilidad de lotes suficientemente diferentes para ganar confianza en la estabilidad de todos los conjuntos (Guía ISO 35, 2017).

1.8 Tipos de estabilidad

Dos tipos de estabilidad son particularmente relevantes en la producción de materiales de referencia:

- La estabilidad a corto plazo
- La estabilidad a largo plazo

1.8.1 Estabilidad a corto plazo

Es la estabilidad durante el transporte y se relaciona con los efectos adicionales que pueden ocurrir debido al traslado de las muestras. En situaciones donde no es posible mantener las condiciones ideales para la estabilidad del material de referencia durante el transporte, se debe considerar una mayor incertidumbre en los valores certificados. Antes de distribuir el material a los usuarios, el productor debe evaluar la estabilidad de cada propiedad relevante bajo las condiciones de transporte que se consideran razonablemente previstas (Guía ISO 35, 2017).

1.8.2 Estabilidad a largo plazo

Es la estabilidad del material durante el periodo de validez bajo condiciones de almacenamiento específicas, lo cual está asociado a lo prescrito por el usuario y debe ser evaluada antes de distribuir el material de referencia (Guía ISO 35, 2017).

1.9 Importancia del estudio de estabilidad

El propósito de los estudios de estabilidad es registrar los cambios en las características fisicoquímicas y microbiológicas de un producto cuando se expone a diversas condiciones ambientales, como temperatura, humedad o luz (Alonso, 2015). Consiste en pruebas y ensayos que se realizan en condiciones predefinidas, los cuales permiten determinar el tiempo de vida útil (Torres y Gil, 2005).

Estos ensayos permiten determinar con precisión las condiciones óptimas de almacenamiento del producto, el tipo de envase o embalaje más adecuado, y establecer su período de caducidad. El productor debe garantizar la calidad, eficacia e inocuidad del producto durante toda su vida útil para asegurar que el consumidor reciba un producto seguro y efectivo (Entema, 2017; Alonso, 2015).

Las pruebas de estabilidad son cruciales porque los MRC pueden degradarse debido a factores como temperatura, luz, oxígeno, humedad y actividad microbiológica y por lo tanto perder la trazabilidad metrológica. Por ello, es necesario realizar un estudio de estabilidad a corto plazo para evaluar el comportamiento del material durante el transporte, así como un estudio de estabilidad a largo plazo para analizar su comportamiento en condiciones de almacenamiento controladas. Además, se requiere una monitorización continua de la estabilidad durante la vida útil del material de referencia. Todos los estudios deben llevarse a cabo utilizando métodos que sean altamente repetibles y reproducibles (Lamberty y col., 1998).

1.10 Incertidumbre en mediciones analíticas

Las mediciones no proporcionan valores exactos, ya que toda medición está sujeta a errores y es necesario saber qué tan grande es ese margen, la incertidumbre y el error están asociados, ya que la incertidumbre debe considerar todas las posibles fuentes de error del proceso de medida (Crubellati y Di Risio, 2009). El resultado de

una medición depende de distintos factores como las condiciones ambientales (presión, humedad, temperatura etc.), el método de medición aplicado del técnico y de la referencia (Cárdenas y col., 2018).

Para seguir utilizando un método de medición debe hacerse una validación de este, donde la incertidumbre de medición es una de las características de desempeño del proceso de medición cuya estimación asegura la calidad en los resultados de las mediciones analíticas, siendo un parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando. Es importante entender que un valor sin incertidumbre no es un resultado valido para evaluar ya que no es un resultado completo (Cárdenas y col., 2018).

La falta de información sobre la incertidumbre del resultado de la medición puede estar relacionada con malas interpretaciones. Una vez que se estima de manera confiable la incertidumbre de la medición, los límites de tolerancia se pueden definir con mayor precisión y así crear un proceso más eficiente, incluso podrían aplicarse diferentes metodologías para su estimación (Cárdenas y col., 2018; Crubellati y Di Risio, 2009).

1.11. Modelo de regresión lineal

La regresión lineal es un procedimiento matemático y estadístico usado para comprender el comportamiento de una variable (y) en relación con otra conocida (x) a través del análisis de datos, pueden usarse para simular una amplia gama de relaciones. El objetivo de la regresión lineal es determinar cómo se relacionan una variable independiente y su variable dependiente. Una línea recta representa esta relación. La relación entre las variables independientes y la variable dependiente se muestra a través de los coeficientes de la ecuación de regresión usando pruebas de hipótesis para evaluar los coeficientes para determinar si el modelo es significativo (Morantes y col., 2019). Para manejar conjuntos de datos complejos, algunos tipos de análisis de regresión son mejor, hay dos tipos: regresión lineal simple y múltiple. La función lineal que se utiliza para definir la regresión lineal simple es (Ecuación 1):

$$Y = b_0 + b_1 X + \varepsilon$$

Ecuación 1

Donde:

Y = es la variable dependiente

X = es la variable independiente

b_0 = es el punto de intersección de la línea de regresión con el eje y

b_1 = es la pendiente de la línea de regresión

ε = es la función de Perdida, error

Mientras que el conjunto de datos utilizado en el análisis de regresión lineal múltiple contiene una variable dependiente y varias variables independientes. (Dagnino, 2019).

1.12 Digestión en horno de microondas

En el método de digestión con horno de microondas, la manipulación de la muestra es mínima, lo que previene la pérdida de analitos por volatilización, la contaminación de la muestra y la exposición del analista a vapores generados durante la digestión ácida. Además, se reduce significativamente la cantidad de reactivo y el tiempo necesario para la mineralización de la materia orgánica (Trejos, 2012).

Los métodos de preparación de muestras que utilizan digestión por microondas se emplean con frecuencia en muchos laboratorios, este método es rápido y eficiente porque las microondas interactúan directamente con las moléculas del disolvente, causando un rápido incremento de la temperatura (Mketo y col., 2016). Los sistemas de microondas cerrados son preferidos porque minimizan la pérdida de analitos volátiles, reducen el tiempo de disolución y evitan la contaminación cruzada. Diversos métodos de preparación de muestras por microondas se han aplicado a una amplia variedad de muestras sólidas, para la extracción de análisis objetivo antes de su determinación (Mketo y col., 2016).

1.13 Estudio isócrono de estabilidad

Los diseños isócronos emplean el almacenamiento en condiciones de referencia para permitir que las unidades de MRC expuestas a diferentes condiciones de

degradación se midan en un breve período de tiempo, idealmente bajo condiciones de repetibilidad; las condiciones de referencia son aquellas bajo las cuales se puede esperar que las propiedades de interés permanezcan estables o que se haya seleccionado como nivel de referencia (Guía ISO 35, 2017). El término "isócrono" destaca que las mediciones se realizan simultáneamente, en lugar de repartirse a lo largo del tiempo del estudio de estabilidad, como en el enfoque clásico. Este uso de condiciones de repetibilidad se espera que mejore la precisión de las mediciones durante el estudio, incrementando el poder de este. En teoría, el estudio de estabilidad isócrona resulta en una menor incertidumbre comparado con el estudio clásico, dependiendo de la diferencia entre la repetibilidad y la reproducibilidad de las mediciones. El estudio isócrono en algunas ocasiones nos permite estimar la estabilidad a largo plazo. Un requisito esencial para este diseño es definir condiciones en las que no ocurra degradación, o que esta ocurra a un ritmo distinto de las condiciones seleccionadas para el almacenamiento (Guía ISO 35, 2017).

1.14 Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF)

La espectrometría de absorción atómica con atomización con flama es un método confiable y sensible en la determinación de metales pesados, mide las concentraciones específicas de un analito en una muestra y determina los elementos en una solución, por lo que es una técnica ampliamente utilizada. Sin embargo la muestra no puede ser analizada directamente en el equipo, por lo que debe someterse a un proceso de preparación previo para obtener una disolución adecuada del analito para la atomización, entre los métodos más comunes de preparación se encuentran los métodos de digestión, que pueden ser húmeda, seca o asistida por microondas, así se realiza la atomización de la muestra disuelta en el EAAF donde los electrones de los átomos son promovidos a orbitales más altos y regresan a su estado fundamental mediante la absorción de una cantidad de energía proporcional a la concentración del elemento medido (Skoog y col., 2001).

El equipo está compuesto por una fuente de radiación que puede ser monocromática (específica para cada elemento a analizar) o policromática, un atomizador que produce átomos excitados de la sustancia a estudiar, un monocromador para

seleccionar la longitud de onda correspondiente a la radiación de cada elemento a analizar, un detector que capta la radiación emitida y un procesador para la señal y la lectura de salida (Skoog y col., 2001).

Esta técnica es usada en diversas aplicaciones como en el análisis de agua, muestras orgánicas e inorgánicas, petróleo, muestras geológicas, muestras farmacéuticas etc. (Martínez, 2020).

1.15 Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una técnica empleada para determinar con alta precisión la composición elemental de las muestras, así como para cuantificar la concentración de los elementos presentes. ICP-AES utiliza un plasma de alta energía de un gas inerte, como el argón, para quemar rápidamente los analitos. El color emitido por el analito indica los elementos presentes, y la intensidad de la señal espectral refleja la concentración de esos elementos. ICP-AES opera mediante la emisión de fotones de analitos que se llevan a un estado excitado mediante el uso de un plasma de alta energía. El plasma se genera al pasar gas argón a través de un campo eléctrico alterno creado por una bobina de acoplamiento inductivo. Cuando el analito se excita, los electrones intentan disipar la energía inducida moviéndose a un estado fundamental de menor energía, emitiendo el exceso de energía en forma de luz. La longitud de onda de la luz emitida depende de la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental. Esta longitud de onda es específica para cada elemento, basada en el número de electrones y la forma en que se llenan sus orbitales. Así, se puede determinar qué elementos están presentes detectando la luz en longitudes de onda específicas (Pavan y Barrón, 2022).

2. OBJETIVOS

2.1 General

Evaluar la estabilidad de cobre y hierro en el material de referencia de concentrado de cobre.

2.2 Específicos

- Evaluar la estabilidad de cobre y hierro en el material de referencia de concentrado de cobre, mediante un estudio a largo plazo (método clásico) empleando el método de estudio a corto plazo (método isócrono) influenciado por los efectos de almacenamiento a diferentes temperaturas.
- Estimar la incertidumbre debida a la estabilidad para cobre y hierro en el material de referencia de concentrado de cobre con base al análisis de regresión lineal y al análisis de predicción por el modelo de regresión lineal.

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos

Material de referencia de concentrado de cobre CRM-6200675b, disolución calibradora de hierro CMR-6200725a y disolución calibradora de cobre DMR-550a, proporcionadas por el Centro Nacional de Metrología (CENAM), ácido nítrico HNO₃ (69 – 70) %, J.T. Baker, ácido clorhídrico HCl (36.5 – 38) %, J.T. Baker, ácido fluorhídrico HF (48 – 51) %, J.T. Baker, peróxido de hidrógeno H₂O₂ (30 %, J.T. Baker), ácido bórico H₃BO₃ (granular, J.T. Baker), perchlorato de magnesio Mg(ClO₄)₂ (Sigma Aldrich) y agua desionizada (18 µS/cm).

3.1.2 Materiales de laboratorio

Se utilizaron materiales de laboratorio como vasos de precipitado, pesafiltros de vidrio (24/12) mm, probetas, etc.), botellas de polietileno de baja densidad y desecadores.

3.1.3 Equipo

Para la preparación de las muestras se utilizó una balanza analítica marca Sartorius modelo MSA225S, una placa calefactora y hornos de calentamiento marca Thermo Scientific. Se usó un sistema de digestión por microondas marca CEM Corporation modelo MARSXpress y recipientes cerrados de teflón marca XP-1500. Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica de llama FAAS marca PerkinElmer modelo AAnalyst 800 y un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente ICP-AES marca PerkinElmer modelo Optima 8300.

3.2 Métodos

3.2.1 Limpieza de material

Se enjuagaron las botellas de polietileno de baja densidad con agua desionizada, se llenaron con una disolución de ácido nítrico en una fracción de volumen de 10 %, se dejaron reposar durante 24 horas en la campana de extracción, se desechó la disolución de ácido nítrico, después se enjuagaron las botellas con agua desionizada tres veces y se escurrieron perfectamente para ponerlas en el flujo laminar permitiendo el paso del flujo de aire, esto garantizo la limpieza del material utilizado en la preparación y medición del MRC. Para la limpieza de los pesafiltros se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el caso de las botellas de polietileno de baja densidad.

3.2.2 Proceso de regeneración de perclorato de sodio

Se colocó el perclorato de sodio en recipientes de vidrio de tal manera que quedo una capa homogénea dentro de la estufa a 110 °C por una hora para eliminar la humedad, se dejó enfriar a temperatura ambiente y de nuevo se colocó en los desecadores correspondientes.

3.2.3 Digestión de muestras

Al finalizar el estudio de someter las muestras a las diferentes temperaturas, se llevó a cabo la digestión ácida de todas las muestras empleando la digestión de reacción acelerada asistida por microondas, se colocó una masa de aproximadamente 0.1 g de muestra sobre vasos de alta presión y se adicionaron los siguientes ácidos: 8 mL de ácido nítrico, 3 mL de ácido clorhídrico, 1 mL de agua oxigenada y 1 mL de ácido fluorhídrico. Posteriormente las muestras fueron sometidas a digestión bajo las condiciones instrumentales establecidas en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Método de digestión ácida en sistema cerrado de reacción acelerada asistida por microondas.

| Etapa | Potencia Max (w) | Potencia (%) | Rampa (min) | Presión (Psi) | Temperatura (°C) | Mantener (min) |
|-------|------------------|--------------|-------------|---------------|------------------|----------------|
| 1 | 1800 | 100 | 59 | 200 | 190 | 59 |
| 2 | 1800 | 100 | 30 | 250 | 200 | 40 |

3.2.4 Preparación de muestras para la medición

Al término de la digestión ácida las muestras se llevaron a evaporación de ácidos, se colocaron las muestras en vasos de precipitado de polipropileno de 125 mL, se adicionó 1 mL de ácido bórico al 4.5 % para neutralizar excesos de ácido fluorhídrico y se sometió a calentamiento sobre placas de calentamiento a una temperatura de 80°C hasta llegar a un volumen aproximado de 5 mL. Finalmente, las muestras se aforaron a 50 g con ácido nítrico al 2 % en fracción de volumen y se prepararon dos diluciones: la primera dilución tomando 5 g de alícuota y aforando a 25 g con disolución de ácido nítrico al 2 % en fracción de volumen, la segunda dilución tomando 5.7 g de alícuota y aforando a 120 g con disolución de ácido nítrico al 2 %.

3.2.5 Medición por Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES).

La medición de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ y cobre $w(\text{Cu})$ se realizó empleando el método de calibración externa mediante las técnicas analíticas de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES). Se realizó una curva de calibración contemplando seis disoluciones a diferentes fracciones de masa de hierro $w(\text{Fe})$ y cobre $w(\text{Cu})$ partiendo del MRC de concentrado de cobre, se midió la curva de calibración y posteriormente las muestras de manera aleatoria con base a una secuencia de medición, incluyendo la medición del punto intermedio de la curva de calibración en mediciones sucesivas por bloques

de muestras con base a la secuencia de medición con la intención de aplicar el factor de corrección de deriva (f_d) instrumental.

3.2.6 Determinación de la fracción de masa de hierro y cobre

El modelo matemático para determinar la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ y cobre $w(\text{Cu})$ presente en el concentrado de cobre, se representa en las Ecuaciones 2 y 3.

$$w(\text{Fe},x) = [w(\text{Fe}) - w_{\text{bco}}] \cdot \frac{w(\text{Fe})_{\text{MRC,med}}}{w(\text{Fe})_{\text{MRC, prep}}} \cdot \frac{m_{\text{af1}}}{m_x} \cdot \frac{m_{\text{af2}}}{m_{\text{al2}}} \cdot \frac{m_{\text{af3}}}{m_{\text{a13}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

w_{bco} = Fracción de masa de Cu en la muestra blanco, mg/kg

$w(\text{Fe}) - w_{\text{bco}}$ = Fracción de masa de Fe en la muestra obtenida en la curva de calibración, mg/kg

$w(\text{Fe})_{\text{MRC,med}}$ = Fracción de masa de Fe del MRC medida, mg/kg

$w(\text{Fe})_{\text{MRC,prep}}$ = Fracción de masa de Fe del MRC preparada, mg/kg

m_x = Masa de concentrado de cobre, g

m_{af1} = Masa de aforo, g

m_{al2} = Masa de alícuota en la primera dilución, g

m_{af2} = Masa de aforo de primera dilución, g

m_{al3} = Masa de alícuota en la segunda dilución, g

m_{af3} = Masa de aforo de segunda dilución, g

$$w(\text{Cu},x) = [w(\text{Cu}) - w_{\text{bco}}] \cdot \frac{w(\text{Cu})_{\text{MRC,med}}}{w(\text{Cu})_{\text{MRC, prep}}} \cdot \frac{m_{\text{af1}}}{m_x} \cdot \frac{m_{\text{af2}}}{m_{\text{al2}}} \cdot \frac{m_{\text{af3}}}{m_{\text{a13}}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

w_{bco} = Fracción de masa de Cu en la muestra blanco, mg/kg

$w(\text{Cu}) - w_{\text{bco}}$ = Fracción de masa de Cu en la muestra obtenida en la curva de calibración, mg/kg

$w(\text{Cu})_{\text{MRC,med}}$ = Fracción de masa de Cu del MRC medida, mg/kg

$w(\text{Cu})_{\text{MRC,prep}}$ = Fracción de masa de Cu del MRC preparada, mg/kg

m_x = Masa de concentrado de cobre, g

m_{af1} = Masa de aforo, g

m_{al2} = Masa de alícuota en la primera dilución, g

m_{af2} = Masa de aforo de primera dilución, g

m_{al3} = Masa de alícuota en la segunda dilución, g

m_{af3} = Masa de aforo de segunda dilución, g

3.2.7 Evaluación de la estabilidad por el modelo matemático de regresión lineal

La evaluación de la estabilidad de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$ y cobre $w(\text{Cu})$ se realizó aplicando el análisis de varianza (ANOVA) de regresión lineal que se puede observar en el Cuadro 4, y aplicándose dos criterios.

Criterio a)

Se realizó la prueba estadística t -Student para una pendiente significativamente diferente de cero proveniente del análisis ANOVA de la regresión lineal. Esto se llevó a cabo calculando el estadístico t_{b1} en la Ecuación 4 y comparándolo con el valor $t_{\text{crítico}}$ de dos colas de t -Student para $n - 2$ grados de libertad con un nivel de confianza del 95 %.

$$t_{b1} = \frac{|b_1|}{s(b_1)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

b_1 = Pendiente del modelo de regresión lineal

$s(b_1)$ = Desviación estándar de la pendiente del modelo de regresión lineal

t -Student con un nivel de confianza del 95 % (Sección B.3.4 ISO 35:2017).

Criterio de aceptación

Si $t_{b1} < t_{\text{crítico}}$

Entonces la pendiente es ≤ 0 con un nivel de confianza del 95 %, lo cual determina que la fracción de masa del elemento (B) de interés es estable al tiempo de estudio.

3.2.8 Evaluación de la estabilidad por el modelo matemático de predicción de regresión lineal

Criterio b)

La prueba estadística del valor p se utilizó para garantizar que fracción de masa del elemento (B) de interés en el MRC es estable. En una prueba de significancia, la hipótesis nula H_0 se rechaza si el valor p es menor o igual a un valor umbral predefinido α , que se denomina alfa o nivel de significancia de $\alpha = 0.05$.

Cuadro 4. ANOVA de regresión lineal.

| ANÁLISIS DE VARIANZA | Grados de libertad, v | Suma de cuadrados SS | Promedio de los cuadrados MS | Valor crítico F |
|----------------------|-------------------------|--|------------------------------|----------------------------|
| Regresión (Modelo) | 1 | $\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$ | MS_{reg} | $F = \frac{MS_{reg}}{S^2}$ |
| Residuos | $n - 2$ | $\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$ | $S^2 = \frac{SS}{n-2}$ | |
| Total | $n - 1$ | $\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2$ | | |

Criterio de aceptación

$$\text{Si } p > 0.05$$

Se sugiere que no hay diferencias significativas en los valores de la fracción de masa del elemento (B) de interés del MRC, por lo que el valor del mensurando a certificar es estable en el tiempo de estudio.

3.3 Diseño experimental

3.3.1. Selección aleatoria de muestra

Se seleccionó una unidad a partir de un muestreo aleatorio de 256 unidades del material de referencia certificado de concentrado de cobre.

3.3.2 Proceso de pesado de muestras

Utilizando una balanza electrónica marca Sartorius modelo MSA225S se pesaron 54 pesafiltros vacíos (con la tapa inclinada), seguidamente se pesaron 0.5 g de la unidad seleccionada anteriormente y se registró el peso del pesafiltro final, para realizar esto fue necesario tener las condiciones de temperatura, presión y humedad dentro de los límites permitidos por Centro Nacional de Metrología (CENAM).

3.3.3. Estudio isócrono

Posteriormente se colocaron 18 pesafiltros a diferentes condiciones de temperatura de estudio 20°C, 35°C y 50°C, para la temperatura de 20°C se empleó un desecador y para las temperaturas de 35°C y 50°C se utilizaron hornos de calentamiento verificados a la temperatura deseada, empleando como agente desecante perclorato de magnesio. Al transcurso de una semana se sacaron tres pesafiltros de cada temperatura y se colocaron dentro de un desecador, posteriormente se realizó esta actividad hasta retirar los últimos pesafiltros completando 6 semanas de análisis lo cual se representa en la Figura 1.

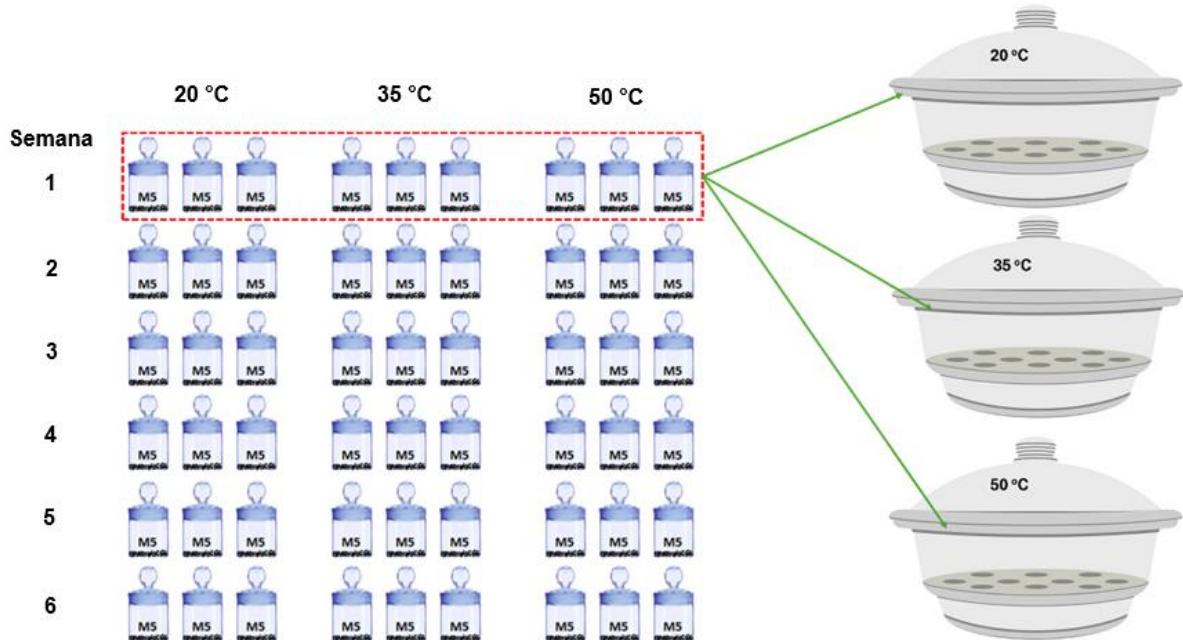


Figura 1. Estudio isócrono de estabilidad.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudio de estabilidad de la fracción de masa de $w(\text{Cu})$

4.1.1 Curva de calibración

Se preparó una curva de calibración que incluyó seis puntos de fracción de masa del cobre a partir de una disolución calibradora de cobre DMR-550a. En el Cuadro 5 se muestran los datos de la curva de calibración empleada en el cálculo de fracción de masa de Cu en las muestras del material de referencia de concentrado de cobre $w(\text{Cu},x)$, la cual se midió a una longitud de onda de 324.8 nm por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF). En la Figura 2 se puede observar la curva de calibración utilizada para el cálculo de la fracción de masa de Cu.

Cuadro 5. Curva de calibración $w(\text{Cu})$ EAAF.

| ID | A(Cu) |
|------|--------|
| MR-2 | 0.1083 |
| MR-3 | 0.1595 |
| MR-4 | 0.2120 |
| MR-5 | 0.2612 |
| MR-6 | 0.3121 |
| MR-7 | 0.3612 |

La curva de calibración se elaboró midiendo la respuesta del instrumento ante varias muestras de concentraciones conocidas de cobre representadas en el Cuadro 5, 6 y 7. Así, se estableció una relación proporcional y reproducible entre la medida instrumental y la concentración de cobre.

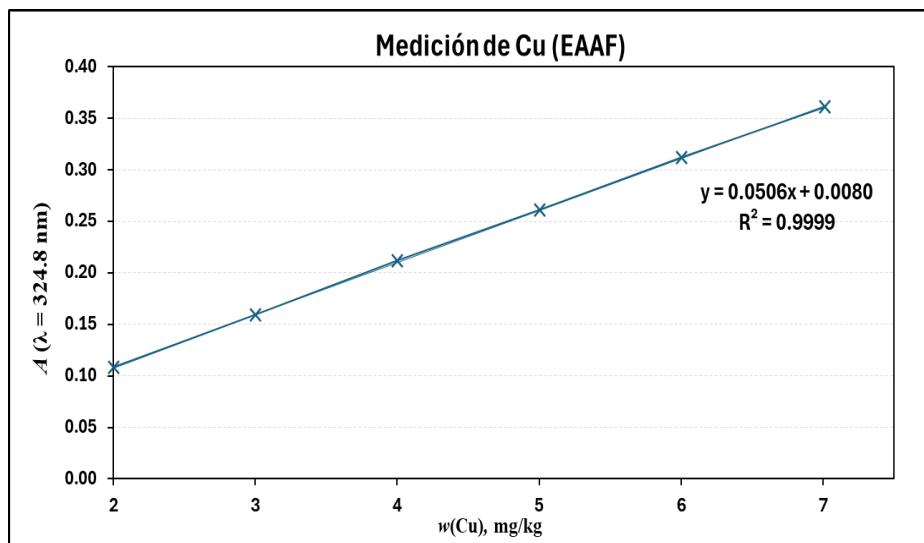


Figura 2. Curva de calibración $w(\text{Cu})$ de la secuencia de medición por EAAF.

En el Cuadro 6 se muestra la curva de calibración empleada en el cálculo de fracción de masa de Cu en las muestras del concentrado de cobre $w(\text{Cu}, x)$, la cual fue medida a una longitud de onda de 324.752 nm por la técnica de ICP-AES. Se obtuvo una curva de calibración para cada medición la cual se puede observar en la Figura 3.

Cuadro 6. Curva de calibración $w(\text{Cu})$ ICP-AES.

| ID | $I(\text{Cu})$ (cps) |
|------|-------------------------|
| MR-2 | 15651 |
| MR-3 | 23393 |
| MR-4 | 31491 |
| MR-5 | 38746 |
| MR-6 | 46618 |
| MR-7 | 54606 |

Los valores de R^2 fueron de 0.9999 para la medición de la curva de calibración por la técnica EAAF a una longitud de onda de 324.8 nm y de 0.9998 para la medición de la curva de calibración la técnica ICP-AES a una longitud de onda de 324.752 nm y 327.393 nm, respectivamente, como se puede observar en la Figura 2, 3 y 4. Lo

anterior indica que el modelo de regresión utilizado se ajusta a los datos reales, este coeficiente de determinación también indica la precisión general del modelo (Medlin y col., 2024).

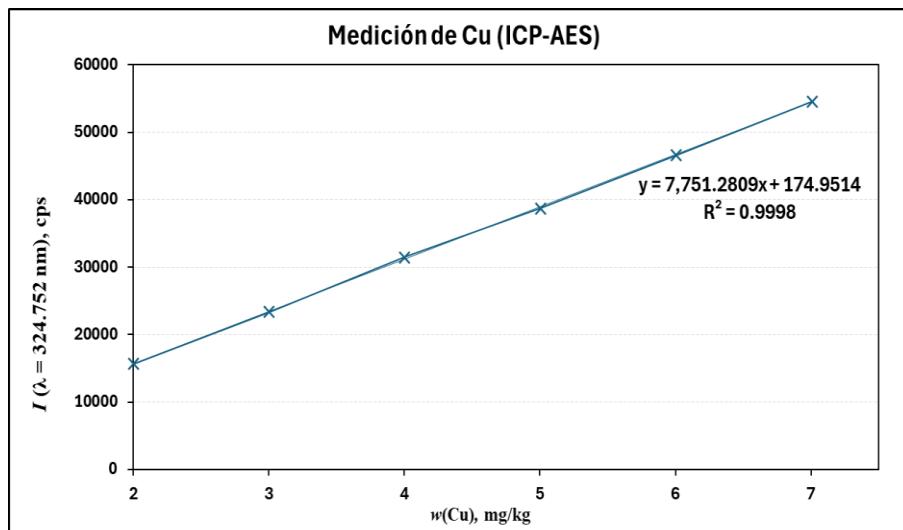


Figura 3. Curva de calibración $w(\text{Cu})$ de la secuencia de medición por ICP-AES.

En el Cuadro 7 se muestra la curva de calibración empleada en el cálculo de fracción de masa de Cu en las muestras del concentrado de cobre $w(\text{Cu}, x)$, a una longitud de onda de 327.393 nm por la técnica de ICP-AES. Se obtuvo una curva de calibración para cada medición la cual se puede observar en la Figura 4.

Cuadro 7. Curva de calibración $w(\text{Cu})$ ICP-AES.

| ID | $I(\text{Cu})$ (cps) |
|------|-------------------------|
| MR-2 | 8753 |
| MR-3 | 13059 |
| MR-4 | 17534 |
| MR-5 | 21640 |
| MR-6 | 26013 |
| MR-7 | 30501 |

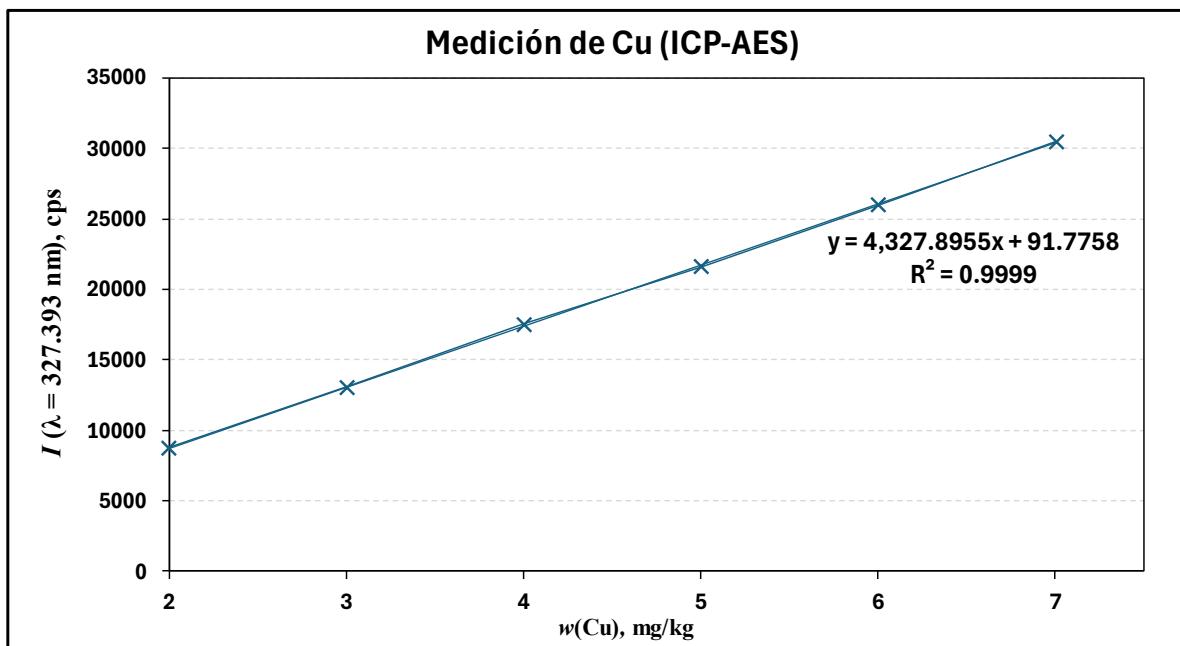


Figura 4. Curva de calibración $w(\text{Cu})$ de la secuencia de medición ICP-AES.

En las mediciones de cobre no se aplicó el factor de corrección por deriva ya que no hubo un impacto significativo en la deriva instrumental. En el Anexo 1 se muestran algunos gráficos de resultados de $w(\text{Cu}, x)$ para las muestras de concentrado de cobre con la aplicación de la corrección por deriva donde se observa que no es adecuada por obtenerse mayor valor del coeficiente de variación para los resultados de fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ en el MRC de concentrado de cobre.

La deriva es la variación continua o que se incrementa de una medición a lo largo del tiempo, lo anterior debido a variaciones de las características metrológicas de un instrumento de medición (CENAM), en el presente trabajo no se aplicó el factor de corrección por deriva instrumental debido a que, al aplicarse, este tuvo un impacto en el coeficiente de variación haciéndolo mayor al obtenido cuando no se aplicó el factor de corrección, lo anterior indica que no es necesaria su aplicación.

4.1.2 Estimación de la fracción de masa de cobre en el material de referencia de concentrado de cobre.

En las Figuras 5, 6 y 7 se muestran los gráficos de la medición de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ obtenida para cada una de las 18 muestras medidas a las diferentes temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C, medidas por la técnica de EAAF a 324.8 nm. Las mediciones de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ se realizaron no aplicando el factor de deriva instrumental y aplicando el criterio de los datos obtenidos con mayor precisión de acuerdo a lo mencionado en la sección B.3.4 de la Guía ISO 35:2017. En las Figuras 5, 6 y 7 es posible identificar los valores de los coeficientes de determinación, así como la pendiente de la ecuación obtenida de la regresión lineal.

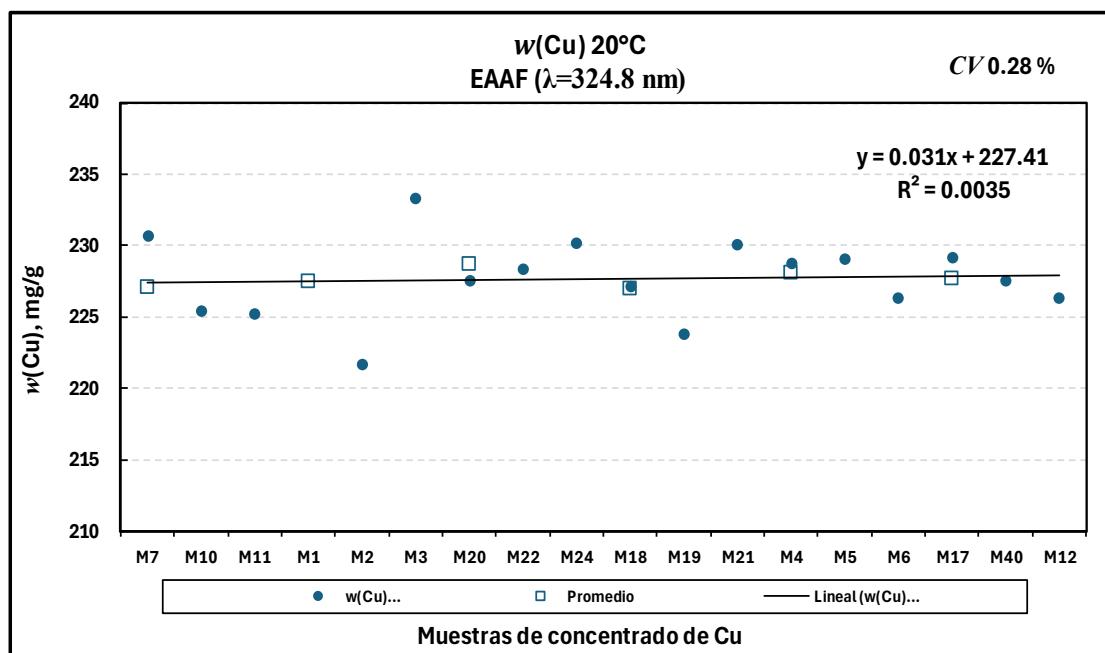


Figura 5. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

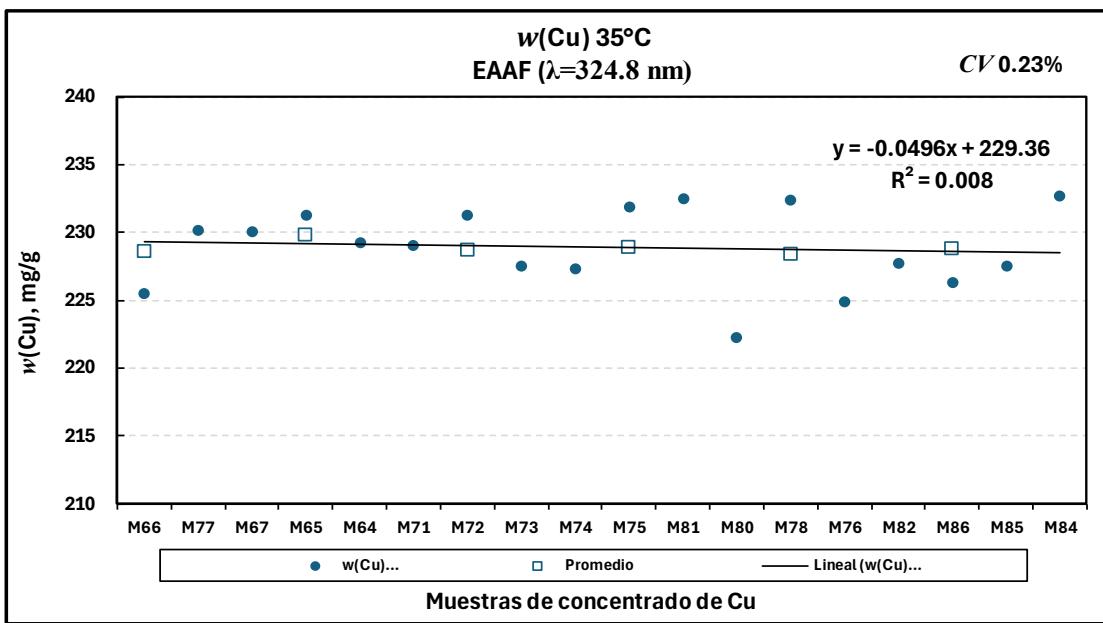


Figura 6. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

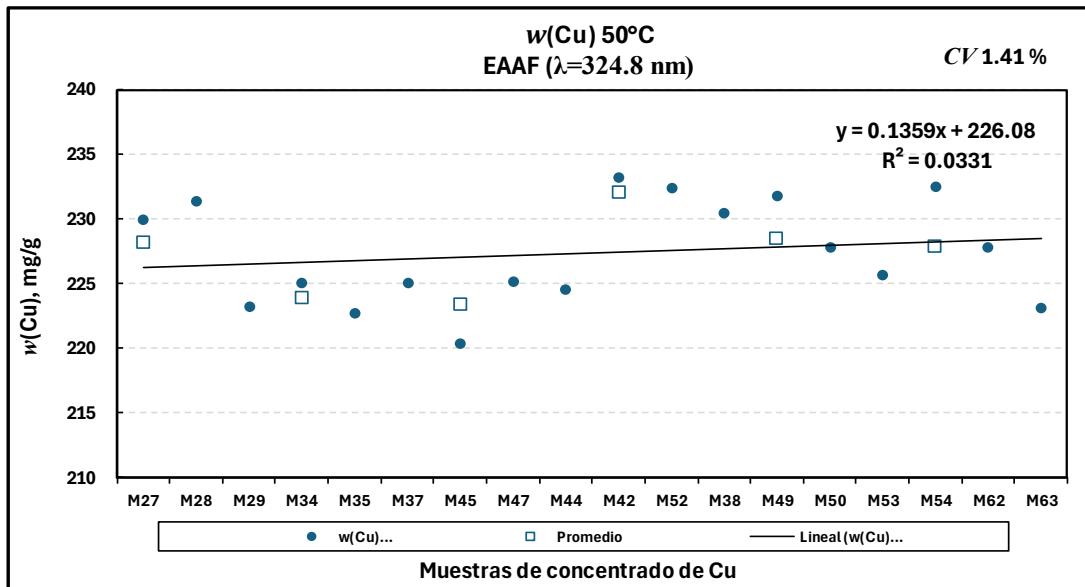


Figura 7. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio.

Los menores valores del coeficiente de determinación fueron de 0.28 % y de 0.23% medidos a una temperatura de 20°C y 35°C, respectivamente, los cuales fueron los

coeficientes de variación más bajos medidos con la técnica de EAAF a una longitud de onda de 324.8 nm al ser comparados con las mediciones de ICP-AES a 20°C y a 35°C, así mismo, los menores valores de la pendiente de 0.031 y de -0.0496 fueron los obtenidos en las mediciones de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ con la técnica de EAAF a 20°C y 35°C.

En las Figuras 8, 9 y 10 se muestran los gráficos de la medición de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ obtenida para cada una de las 18 muestras medidas a las diferentes temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C medidas por la técnica de ICP-AES a 324.752 nm. Las mediciones de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ se realizaron no aplicando el factor de deriva instrumental y aplicando el criterio de los datos obtenidos con mayor precisión de acuerdo a lo mencionado en la sección B.3.4 de la Guía ISO 35:2017. En las Figuras 8, 9 y 10 es posible identificar los valores de los coeficientes de determinación, así como la pendiente de la ecuación obtenida de la regresión lineal.

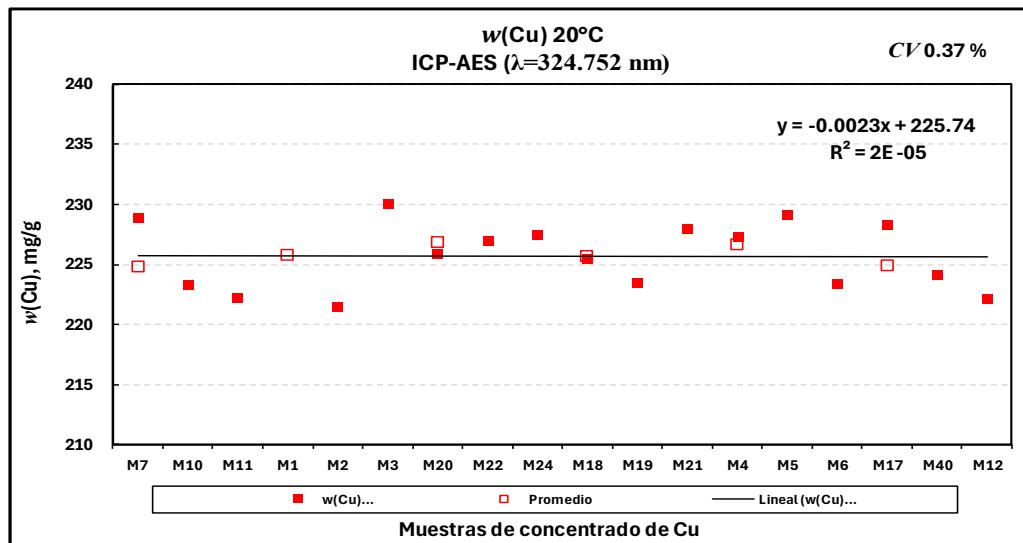


Figura 8. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

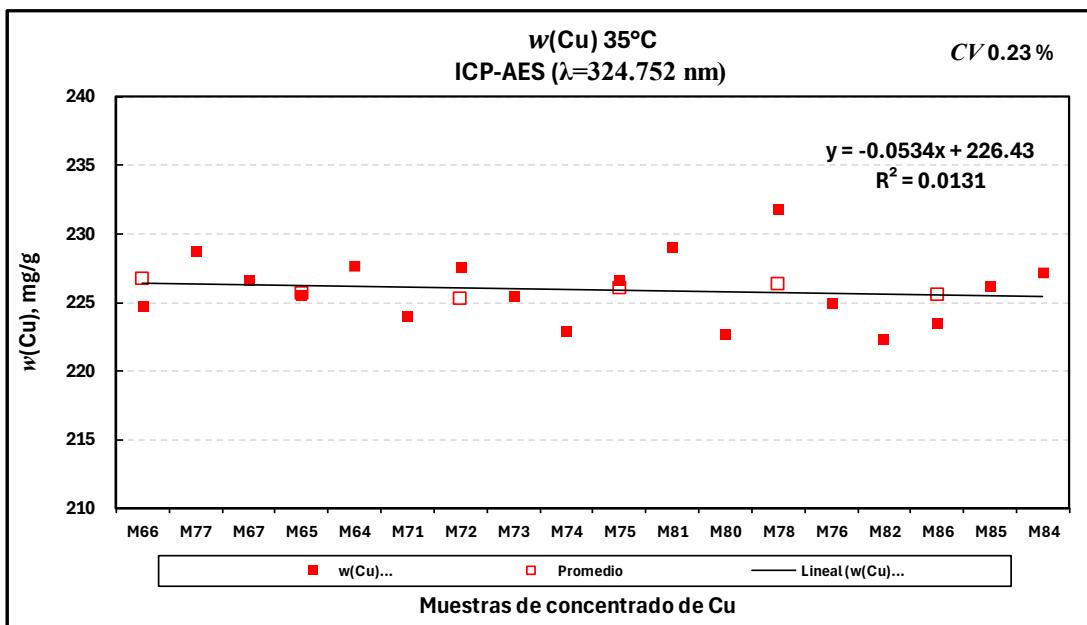


Figura 9. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

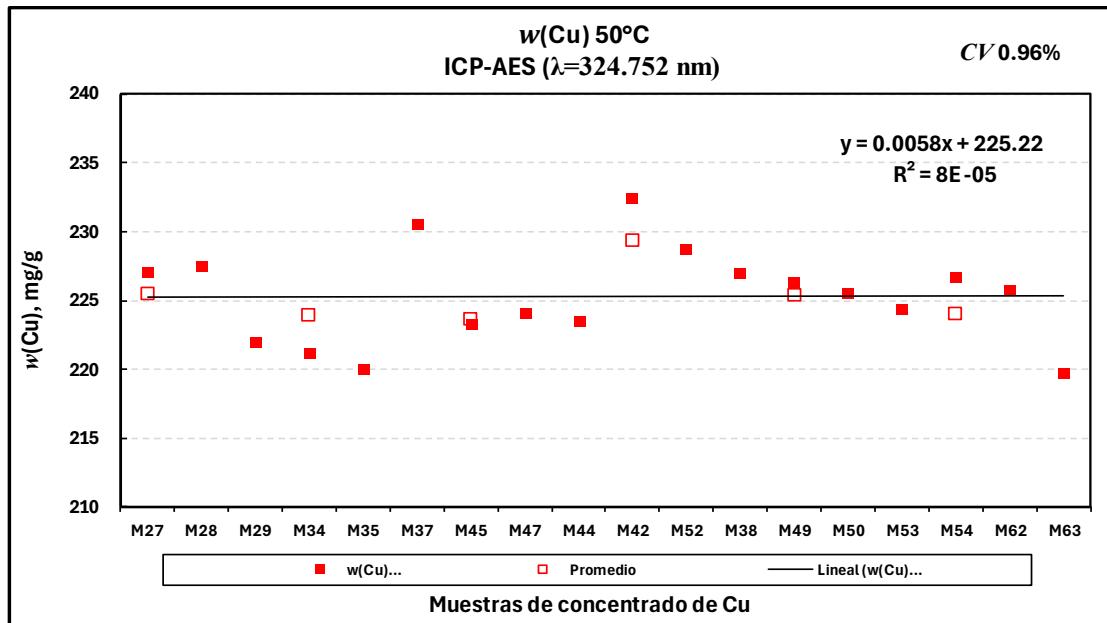


Figura 10. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio.

Los valores del coeficiente de determinación fueron de 0.37 % y de 0.23% medidos a una temperatura de 20°C y 35°C, respectivamente, los cuales fueron valores de

coeficientes de variación un poco más altos medidos con la técnica de ICP-AES a una longitud de onda de 324.752 nm al ser comparados con las mediciones de EAAF a 20°C y a 35°C, los valores de la pendiente fueron de -0.0023 y de -0.0534, relativamente más grandes que los obtenidos en las mediciones de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ con la técnica de EAAF a 20°C y 35°C.

En las Figuras 11, 12 y 13 se muestran los gráficos de la medición de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ obtenida para cada una de las 18 muestras medidas a las diferentes temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C medidas por la técnica de ICP-AES a 327.393 nm. Las mediciones de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ se realizaron no aplicando el factor de deriva instrumental y aplicando el criterio de los datos obtenidos con mayor precisión de acuerdo a lo mencionado en la sección B.3.4 de la Guía ISO 35:2017. En las Figuras 11, 12 y 13 es posible identificar los valores de los coeficientes de determinación, así como la pendiente de la ecuación obtenida de la regresión lineal.

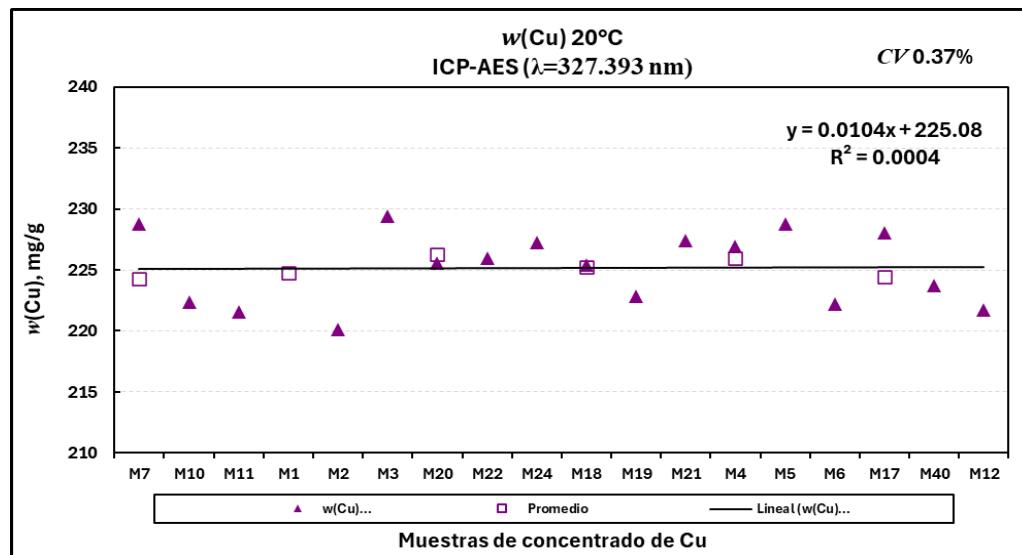


Figura 11. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

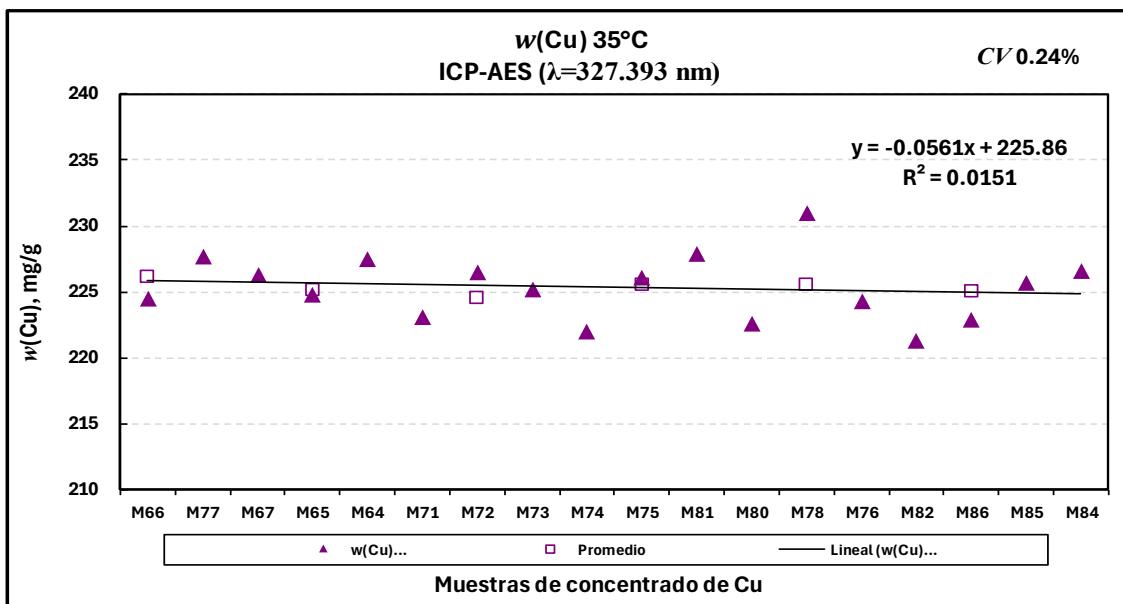


Figura 12. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

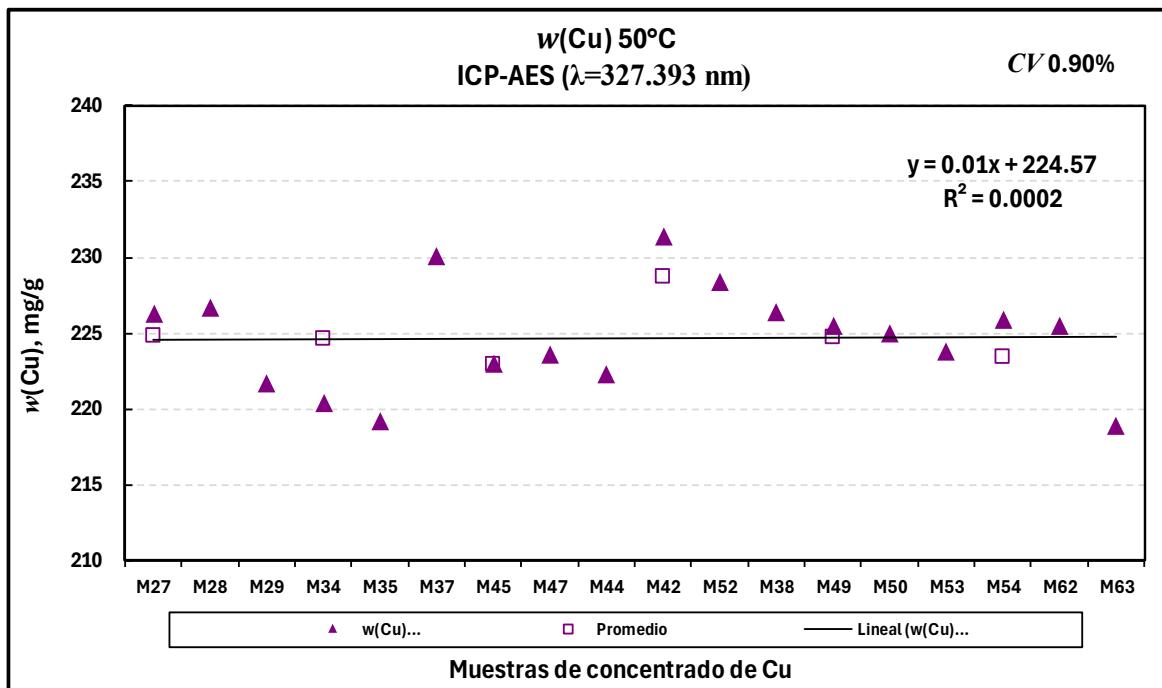


Figura 13. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio.

Los valores del coeficiente de determinación fueron de 0.37 % y de 0.24% medidos a una temperatura de 20°C y 35°C, respectivamente, los cuales fueron valores de coeficientes de variación un poco más altos medidos con la técnica de ICP-AES a una longitud de onda de 327.393 nm al ser comparados con las mediciones de EAAF a 20°C y a 35°C, los valores de la pendiente fueron de 0.0104 y de -0.0561, relativamente más grandes que los obtenidos en las mediciones de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ con la técnica de EAAF a 20°C y 35°C.

En el Cuadro 8 se puede observar que existe una menor tendencia en la fracción de masa de $w(\text{Cu}, x)$ usando la técnica de espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) en las muestras sometidas a 20°C y 35°C, estas mediciones fueron de 0.28 % y 0.23 % de coeficiente de variación y de 0.0310 y -0.0496 de pendiente, respectivamente. Se seleccionaron los resultados con la menor variabilidad en las mediciones, así como, el juicio científico de consistencia de resultados.

Cuadro 8. Coeficiente de variación y pendiente de cada una de las mediciones realizadas a diferentes temperaturas.

| Mensurando | Técnica analítica/ λ | f_d | Temperatura (°C) | CV(%) | b_1 |
|----------------|------------------------------|------------|------------------|-------|---------|
| $w(\text{Cu})$ | EAAF, 324.8 nm | Sin factor | 20 | 0.28 | 0.0310 |
| | | | 35 | 0.23 | -0.0496 |
| | | | 50 | 1.41 | 0.1359 |
| | | Con factor | 20 | 0.60 | 0.1826 |
| | | | 35 | 0.25 | -0.0398 |
| | | | 50 | 1.26 | 0.2279 |
| | ICP-AES 324.752 nm | Sin factor | 20 | 0.37 | -0.0023 |
| | | | 35 | 0.23 | -0.0534 |
| | | | 50 | 0.96 | 0.0058 |
| | | Con factor | 20 | 0.41 | -0.0025 |
| | | | 35 | 0.23 | -0.0248 |
| | | | 50 | 0.84 | 0.0249 |
| | ICP-AES 327.393 nm | Sin factor | 20 | 0.37 | 0.0104 |
| | | | 35 | 0.24 | -0.0561 |
| | | | 50 | 0.90 | 0.0100 |
| | | Con factor | 20 | 0.42 | 0.0113 |
| | | | 35 | 0.29 | -0.0192 |
| | | | 50 | 0.78 | 0.0359 |

4.1.3 Evaluación de la estabilidad de la fracción de masa de cobre en el material de referencia de concentrado de cobre.

En los Cuadros 9, 10 y 11 se muestra la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu},x)$ en el concentrado de cobre medida por triplicado a una longitud de onda de 324.8 nm por la técnica de EAAF a lo largo del estudio isócrono de seis semanas y en las Figuras 14, 15 y 16 se muestran las tendencias de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu},x)$ en el concentrado de cobre a temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C.

Cuadro 9. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu})$ mg/g |
|---------|------------------------|
| 1 | 227 |
| 2 | 228 |
| 3 | 229 |
| 4 | 227 |
| 5 | 228 |
| 6 | 228 |

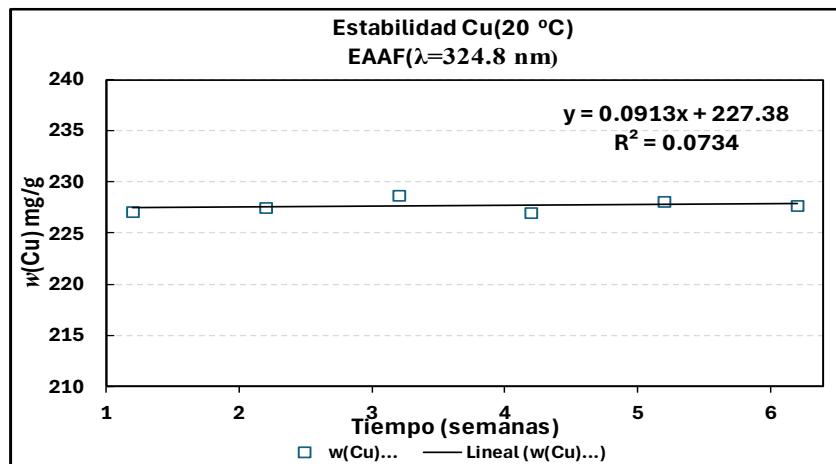


Figura 14. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C.

Cuadro 10. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu})$ mg/g |
|---------|------------------------|
| 1 | 229 |
| 2 | 230 |
| 3 | 229 |
| 4 | 229 |
| 5 | 228 |
| 6 | 229 |

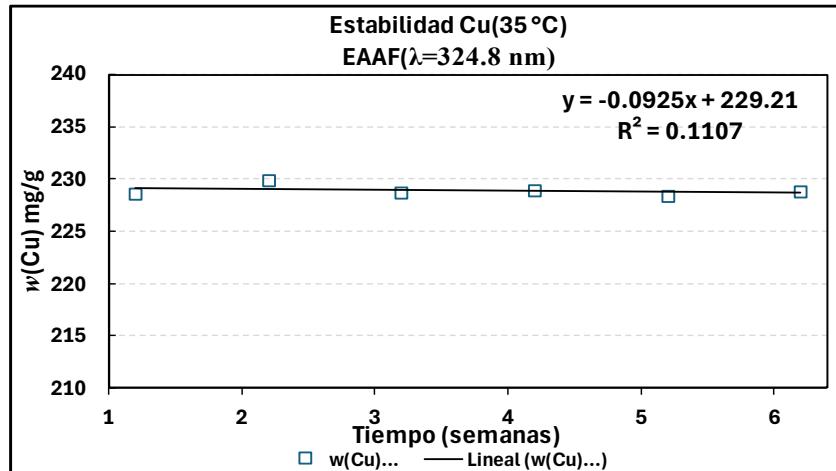


Figura 15. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C.

Cuadro 11. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 228 |
| 2 | 224 |
| 3 | 223 |
| 4 | 232 |
| 5 | 228 |
| 6 | 228 |

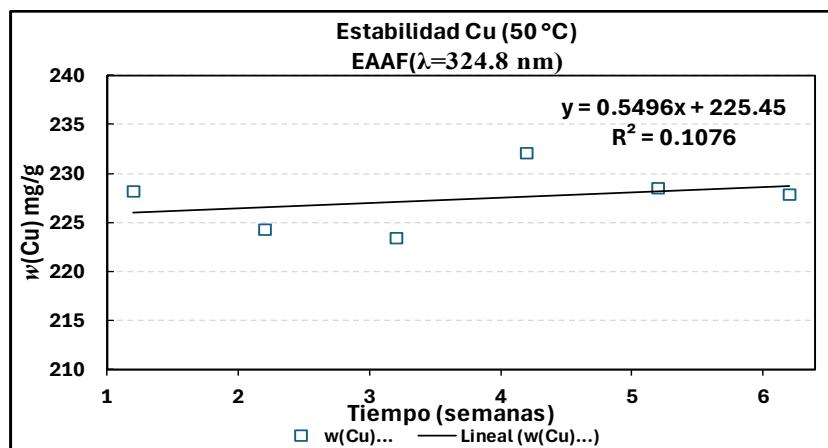


Figura 16. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C.

El Cuadro 12 muestra un ejemplo de cómo se llevó a cabo la obtención de los parámetros estadísticos mediante el método de análisis de varianza de regresión lineal para cada conjunto de datos de la medición de la fracción de masa del cobre por la técnica de EAAF, mediante el análisis de la prueba estadística de t-Student se obtuvo el valor de 0.6 y 2.45 para su valor crítico, los valores anteriores son comparados con el fin de evaluar la estabilidad o no de la fracción de masa de cobre medida.

También se puede observar en el Cuadro 12 un ejemplo de la realización de la prueba estadística del valor de p el cual nos permitió evaluar que no existen diferencias significativas en los valores de la fracción de masa de cobre medidas al comparar el valor de probabilidad de 0.603 contra el valor de alfa de 0.05.

En el Cuadro 13 es posible observar los valores obtenidos de la pendiente del módulo de regresión lineal y la desviación estándar de la pendiente del modelo de regresión lineal con los cuales se obtuvo t_{b_1} que fue de 0.6. También en el Cuadro 13 es posible observar la comparación del valor de probabilidad obtenido del análisis de varianza que fue de 0.603. A partir de la prueba t-Student se determinó que la pendiente es menor que 0 con un nivel de confianza del 95 %, por lo que se puede inferir que la fracción de masa del elemento (Cu) es estable al tiempo del estudio realizado. A partir de la prueba estadística del valor de p se determinó que p es mayor que el valor

umbral predefinido α , por lo tanto, no hay diferencias significativas en los valores de la fracción de masa del elemento (Cu), por lo que el valor del mensurando a certificar es estable en el tiempo de estudio realizado.

Cuadro 12. Método de análisis de varianza de regresión lineal.

| Estadísticas de la Regresión | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|
| Coeficiente de correlación múltiple | | 0.27098 | | | |
| Coeficiente de determinación R^2 | | 0.07343 | | | |
| R^2 ajustado | | -0.15820 | | | |
| Error típico | | 0.67805 | | | |
| Observaciones | | 6 | | | |
| Análisis de Varianza | | | | | |
| | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Promedio de los cuadrados | F | Valor crítico de F |
| Regresión | 1 | 0.14574 | 0.14574 | 0.31700 | 0.60347 |
| Residuos | 4 | 1.83901 | 0.45975 | | |
| Total | 5 | 1.98475 | | | |
| | Coeficientes | Error típico | Estadístico t | Probabilidad p | Inferior 95 % Superior 95 % |
| Intercepción | 227.382 | 0.631 | 360.220 | 3.563E-10 | 225.621 229.134 |
| Variable X1 | 0.091 | 0.162 | 0.563 | 0.603 | -0.358 0.541 |

Cuadro 13. Prueba estadística t -Student y del valor de p .

| t -Student | | Probabilidad p | |
|-----------------------------------|-------|------------------|-------|
| s_{b_1} | 0.162 | p | 0.603 |
| $t_{0.95 n-2}$ | 2.45 | α | 0.05 |
| $ b_1 $ | 0.091 | | |
| $t_{b_1} = \frac{ b_1 }{s_{b_1}}$ | 0.6 | | |

En el Cuadro 14 se muestra el valor de incertidumbre asociado a la estabilidad de los valores de la fracción de masa del elemento (Cu).

Cuadro 14. Vida útil en relación con la estabilidad a largo plazo.

| | |
|--------------------------------|------------|
| s_{b_1} | 0.162 |
| $t = \text{tiempo en semanas}$ | 6 |
| $u_{Est} = 1s_{b_1} \cdot t$ | 0.972 mg/g |

En los Cuadros 15, 16 y 17 se muestra la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ en el concentrado de cobre medido por triplicado a una longitud de onda de 324.752 nm por la técnica de ICP-AES a lo largo del estudio isócrono de seis semanas y en las Figuras 17, 18 y 19 se muestran las tendencias de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ en el concentrado de cobre a temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C.

Cuadro 15. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 225 |
| 2 | 226 |
| 3 | 227 |
| 4 | 226 |
| 5 | 227 |
| 6 | 225 |

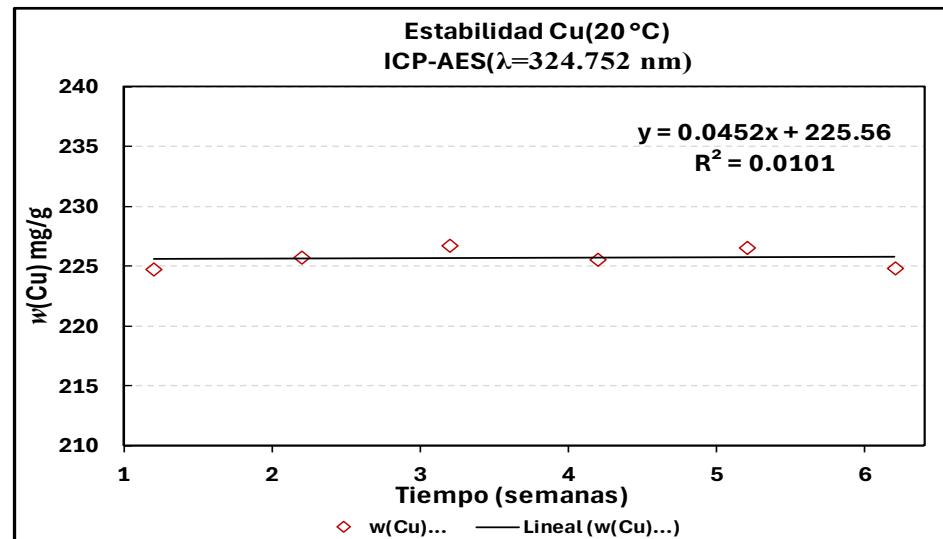


Figura 17. Estabilidad de $w(\text{Cu}, x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C.

Cuadro 16. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 227 |
| 2 | 226 |
| 3 | 225 |
| 4 | 226 |
| 5 | 226 |
| 6 | 226 |

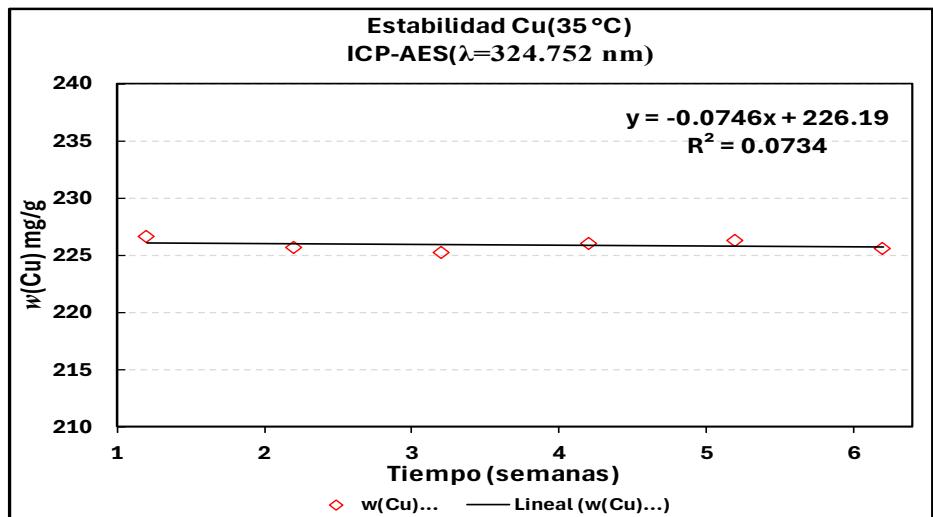


Figura 18. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C.

Cuadro 17. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 225 |
| 2 | 224 |
| 3 | 224 |
| 4 | 229 |
| 5 | 225 |
| 6 | 224 |

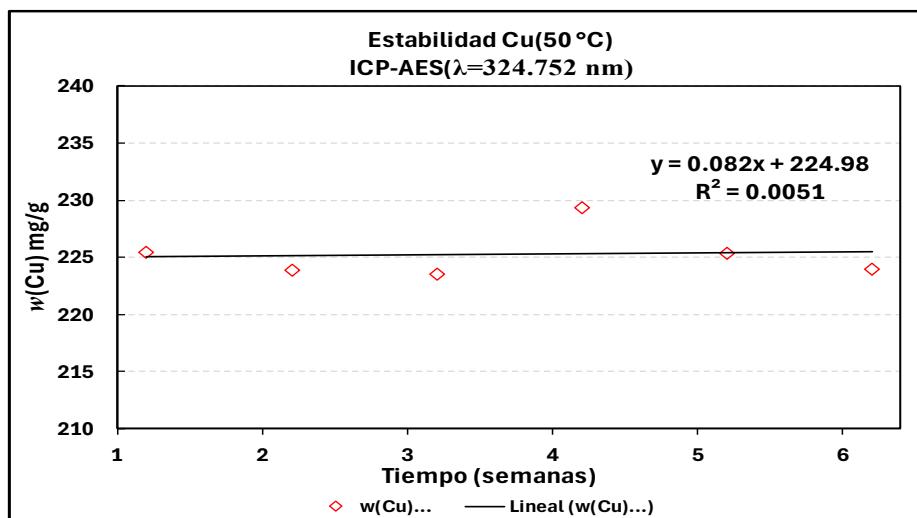
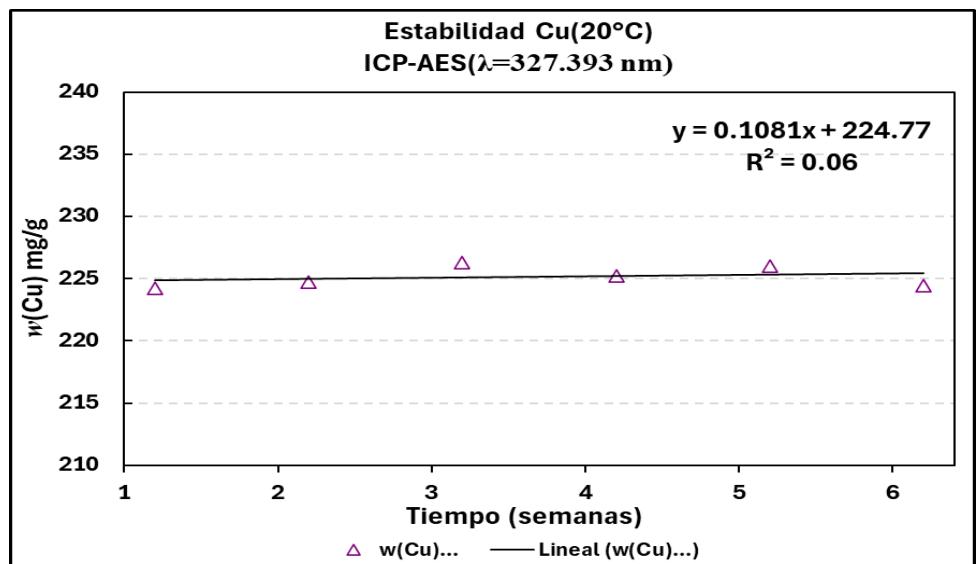


Figura 19. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C.

En los Cuadros 18, 19 y 20 se muestra la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu}, x)$ en el concentrado de cobre medido a una longitud de onda de 327.393 nm por la técnica de ICP-AES a lo largo del estudio isócrono de seis semanas y en las Figuras 20, 21 y 22 se muestran las tendencias de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu},x)$ en el concentrado de cobre a temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C.

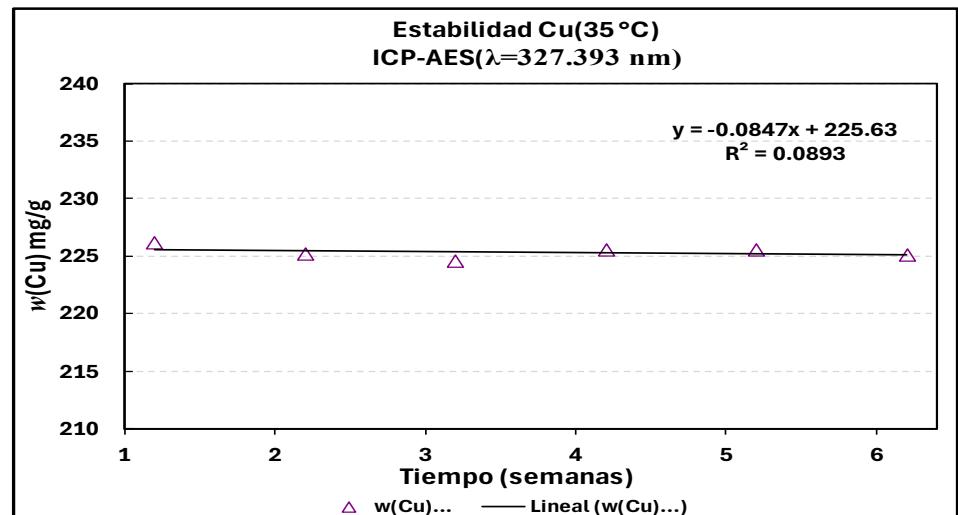
Cuadro 18. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 224 |
| 2 | 225 |
| 3 | 226 |
| 4 | 225 |
| 5 | 226 |
| 6 | 224 |



Cuadro 19. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 226 |
| 2 | 225 |
| 3 | 225 |
| 4 | 226 |
| 5 | 226 |
| 6 | 225 |



Cuadro 20. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 225 |
| 2 | 223 |
| 3 | 223 |
| 4 | 229 |
| 5 | 225 |
| 6 | 223 |

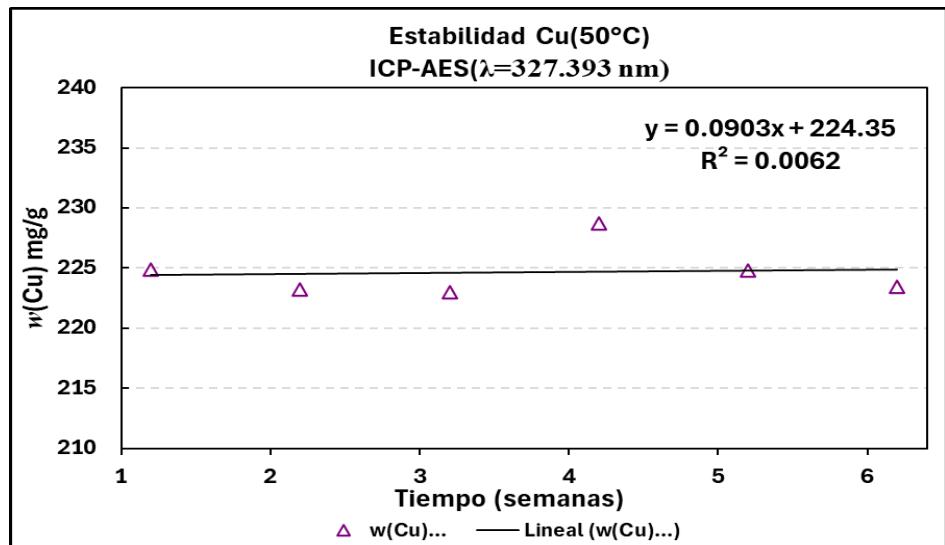


Figura 22. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C.

En estos resultados se observa que la mejor precisión y la menor tendencia se obtiene en las mediciones empleando la técnica EAAF, por lo tanto, se observa la mayor estabilidad en las muestras sometidas a 20°C y 35°C, en cambio a 50°C ya no existe una adecuada estabilidad para el cobre en el concentrado de cobre.

4.2 Estudio de estabilidad de la fracción de masa de $w(\text{Fe})$

4.2.1 Curva de calibración

Se preparó una curva de calibración que incluyó seis puntos de fracción de masa del hierro a partir de una disolución calibradora de hierro CMR-6200725a. En el Cuadro 21 se muestran los datos de la curva de calibración empleada en el cálculo de fracción de masa de Fe en las muestras del material de referencia de concentrado de cobre $w(\text{Fe},x)$, la cual se midió a una longitud de onda de 248.3 nm por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF). En la Figura 23 se puede observar la curva de calibración utilizada para el cálculo de la fracción de masa de Hierro.

Cuadro 21. Curva de calibración $w(\text{Fe})$ EAAF.

| ID | $A(\text{Fe})$ |
|------|----------------|
| MR-2 | 0.0798 |
| MR-3 | 0.1201 |
| MR-4 | 0.1579 |
| MR-5 | 0.1959 |
| MR-6 | 0.2311 |
| MR-7 | 0.2651 |

La curva de calibración se elaboró midiendo la respuesta del instrumento ante varias muestras de concentraciones conocidas de hierro representadas en el Cuadro 21, 22 y 23. Así, se estableció una relación proporcional y reproducible entre la medida instrumental y la concentración de hierro.

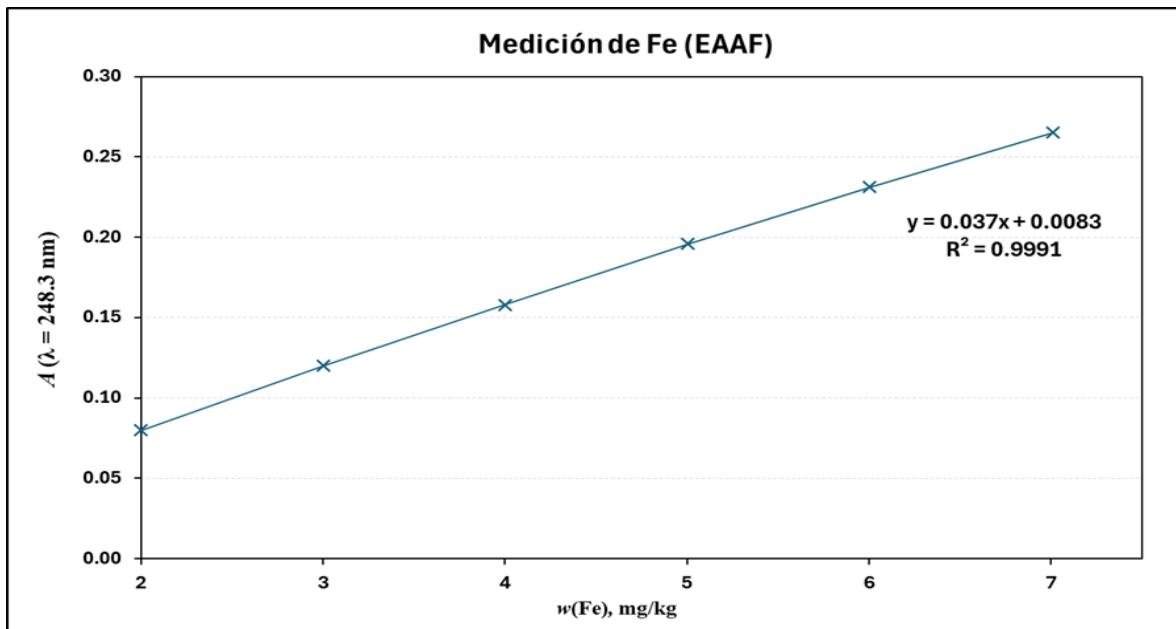


Figura 23. Curva de calibración $w(\text{Fe})$ de la secuencia de medición por EAAF.

En el Cuadro 22 se muestra la curva de calibración empleada en el cálculo de fracción de masa de Fe en las muestras del concentrado de cobre $w(\text{Fe}, x)$, la cual fue medida a una longitud de onda de 238.204 nm por la técnica de ICP-AES. Se obtuvo una curva de calibración para cada medición la cual se puede observar en la Figura 24.

Cuadro 22. Curva de calibración $w(\text{Fe})$ ICP-AES.

| ID | $I(\text{Fe})$ (cps) |
|------|-------------------------|
| MR-2 | 7786 |
| MR-3 | 11642 |
| MR-4 | 15659 |
| MR-5 | 19431 |
| MR-6 | 23363 |
| MR-7 | 27437 |

Los valores de R^2 fueron de 0.9991 para la medición de la curva de calibración por la técnica EAAF a una longitud de onda de 248.3 nm y de 0.9999 para la medición de la curva de calibración la técnica ICP-AES a una longitud de onda de 238.204 nm y 259.939 nm, respectivamente, como se puede observar en la Figura 23, 24 y 25. Lo anterior indica que el modelo de regresión utilizado se ajusta a los datos reales, este coeficiente de determinación también indica la precisión general del modelo (Medlin y col., 2024).

En el Cuadro 23 se muestra la curva de calibración empleada en el cálculo de fracción de masa de Fe en las muestras del concentrado de cobre $w(\text{Fe}, x)$, a una longitud de onda de 259.939 nm por la técnica de ICP-AES. Se obtuvo una curva de calibración para cada medición la cual se puede observar en la Figura 25.

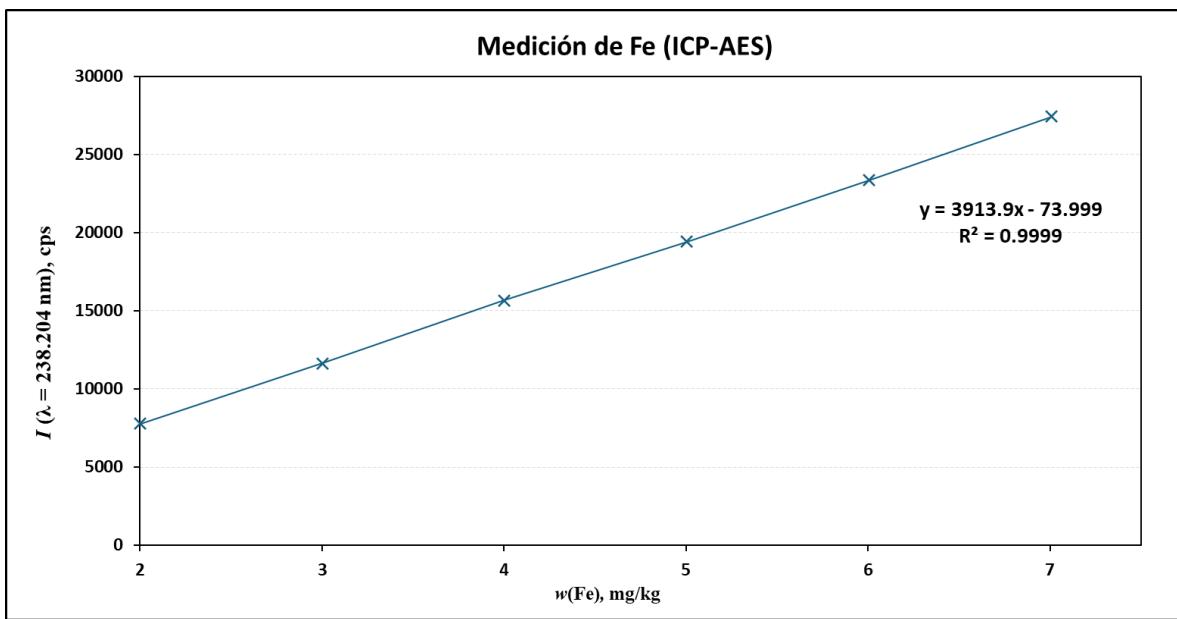


Figura 24. Curva de calibración $w(\text{Fe})$ de la secuencia de medición por ICP-AES.

Cuadro 23. Curva de calibración $w(\text{Fe})$ ICP-AES.

| ID | $I(\text{Fe})$ (cps) |
|------|-------------------------|
| MR-2 | 7181 |
| MR-3 | 10739 |
| MR-4 | 14439 |
| MR-5 | 17900 |
| MR-6 | 21528 |
| MR-7 | 25304 |

En las mediciones de hierro no se aplicó el factor de corrección por deriva ya que no hubo un impacto significativo en la deriva instrumental. En el Anexo 2 se muestran algunos gráficos de resultados de $w(\text{Fe}, x)$ para las muestras de concentrado de cobre con la aplicación de la corrección por deriva donde se observa que no es adecuada por obtenerse mayor valor del coeficiente de variación para los resultados de fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ en el MRC de concentrado de cobre.

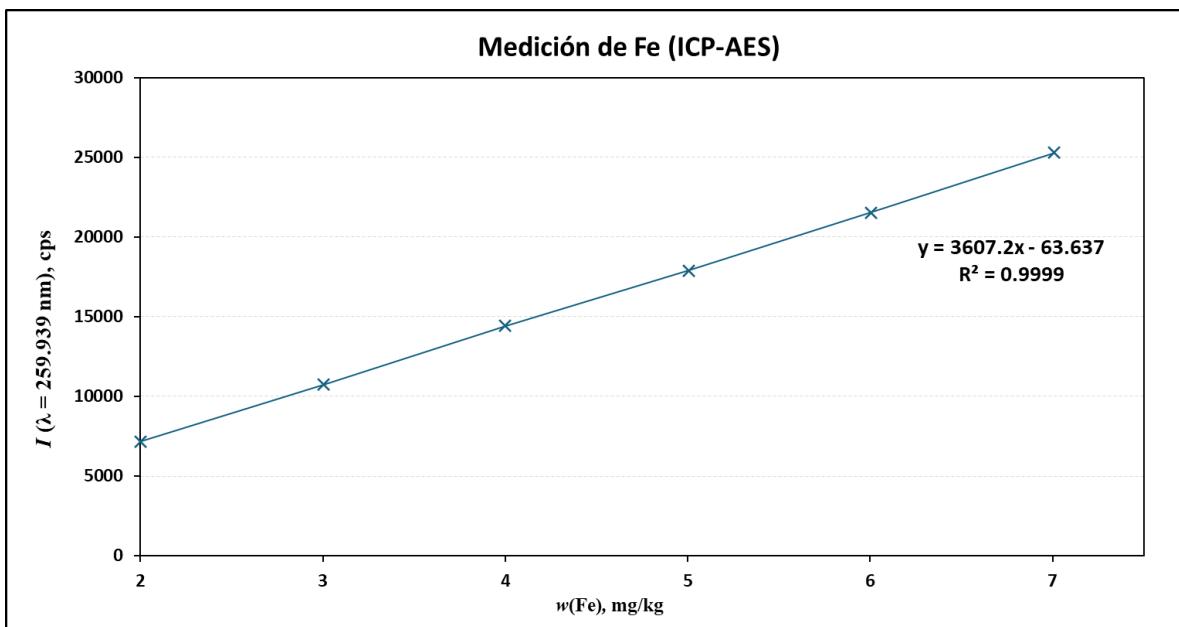


Figura 25. Curva de calibración $w(\text{Fe})$ de la secuencia de medición por ICP-AES.

La deriva es la variación continua o que se incrementa de una medición a lo largo del tiempo, lo anterior debido a variaciones de las características metrológicas de un instrumento de medición (CENAM), en el presente trabajo no se aplicó el factor de corrección por deriva instrumental debido a que, al aplicarse, este tuvo un impacto en el coeficiente de variación haciéndolo mayor al obtenido cuando no se aplicó el factor de corrección, lo anterior indica que no es necesaria su aplicación.

4.2.2 Estimación de la fracción de masa de hierro en el material de referencia de concentrado de cobre

En la Figura 26, 27 y 28 se muestran los gráficos de la medición de la fracción de masa de Hierro $w(\text{Fe}, x)$ obtenida para cada una de las 18 muestras medidas a las diferentes temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C, medidas por la técnica de EAAF a 248.3 nm. Las mediciones de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ se realizaron no aplicando el factor de deriva instrumental y aplicando el criterio de los datos obtenidos con mayor precisión de acuerdo a lo mencionado en la sección B.3.4 de la Guía ISO 35:2017. En las Figuras 26, 27 y 28 es posible identificar los valores de los

coeficientes de determinación, así como la pendiente de la ecuación obtenida de la regresión lineal.

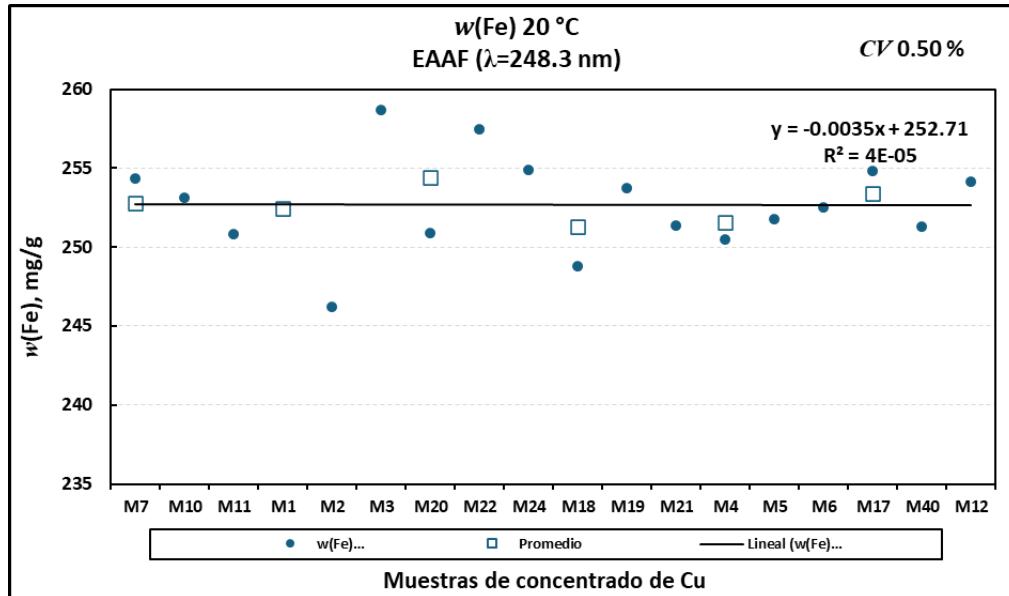


Figura 26. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

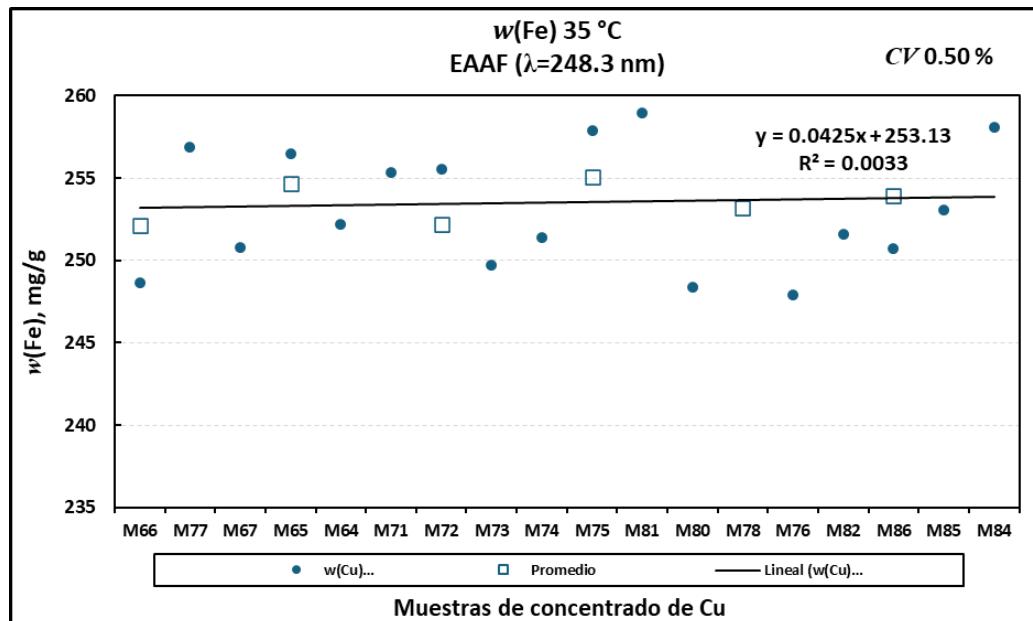


Figura 27. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

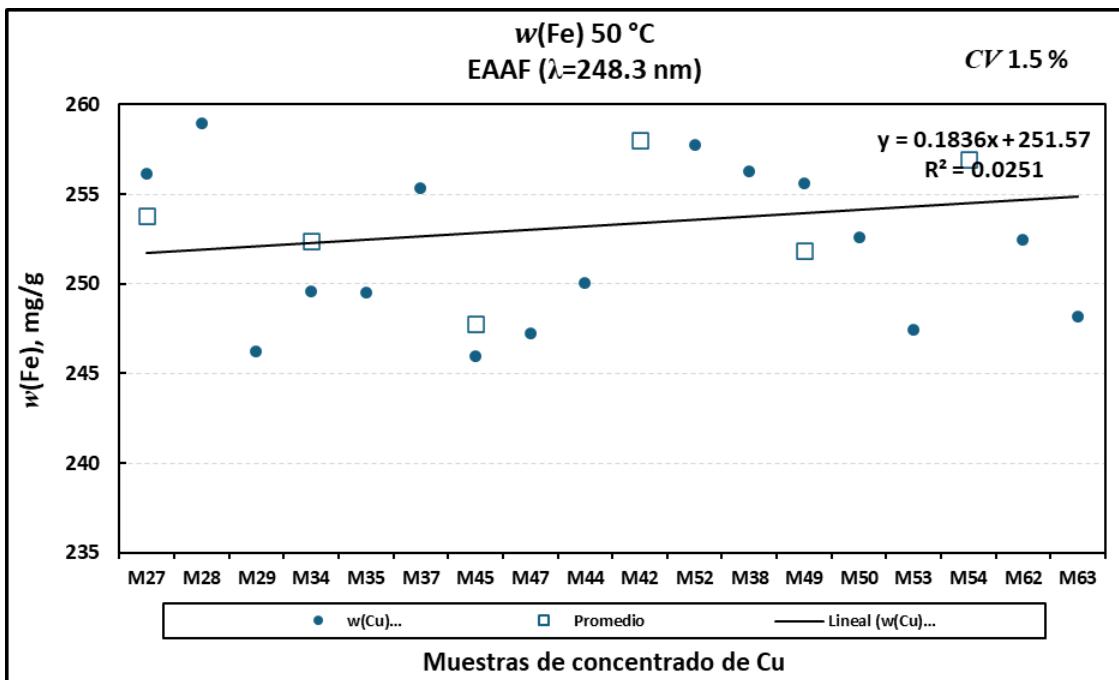


Figura 28. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio.

Los menores valores del coeficiente de determinación fueron de 0.5 % medidos a una temperatura de 20°C y 35°C, respectivamente, los cuales fueron los coeficientes de variación más bajos medidos con la técnica de EAAF a una longitud de onda de 248.3 nm al ser comparados con las mediciones de ICP-AES a 20°C y a 35°C, así mismo, los menores valores de la pendiente de -0.0035 y de -0.0425 fueron los obtenidos en las mediciones de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ con la técnica de EAAF a 20°C y 35°C.

En las Figuras 29, 30 y 31 se muestran los gráficos de la medición de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ obtenida para cada una de las 18 muestras medidas a las diferentes temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C medidas por la técnica de ICP-AES a 238.204 nm. Las mediciones de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ se realizaron no aplicando el factor de deriva instrumental y aplicando el criterio de los datos obtenidos con mayor precisión de acuerdo a lo mencionado en la sección B.3.4 de la

Guía ISO 35:2017. En las Figuras 29, 30 y 31 es posible identificar los valores de los coeficientes de determinación, así como la pendiente de la ecuación obtenida de la regresión lineal.

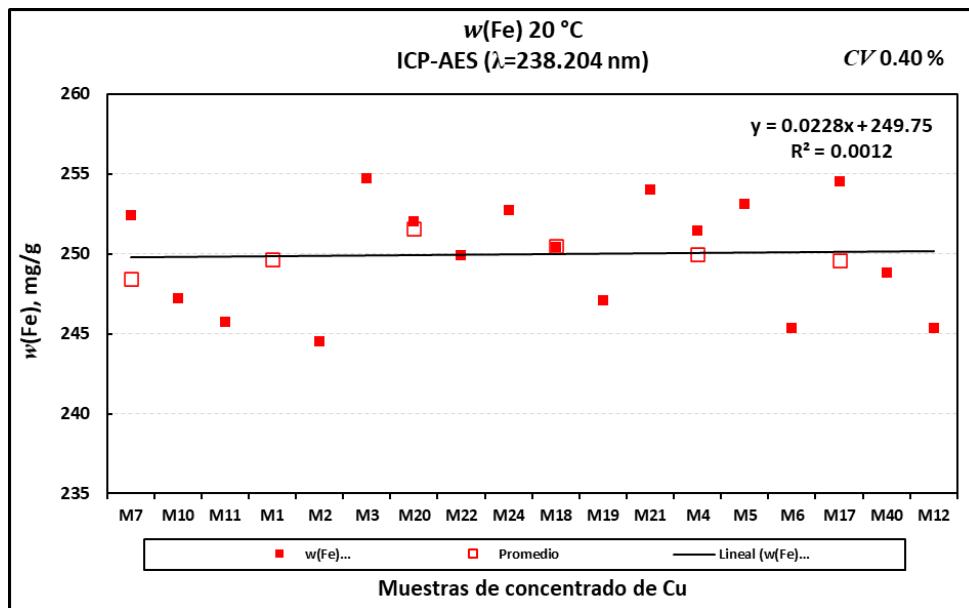


Figura 29. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

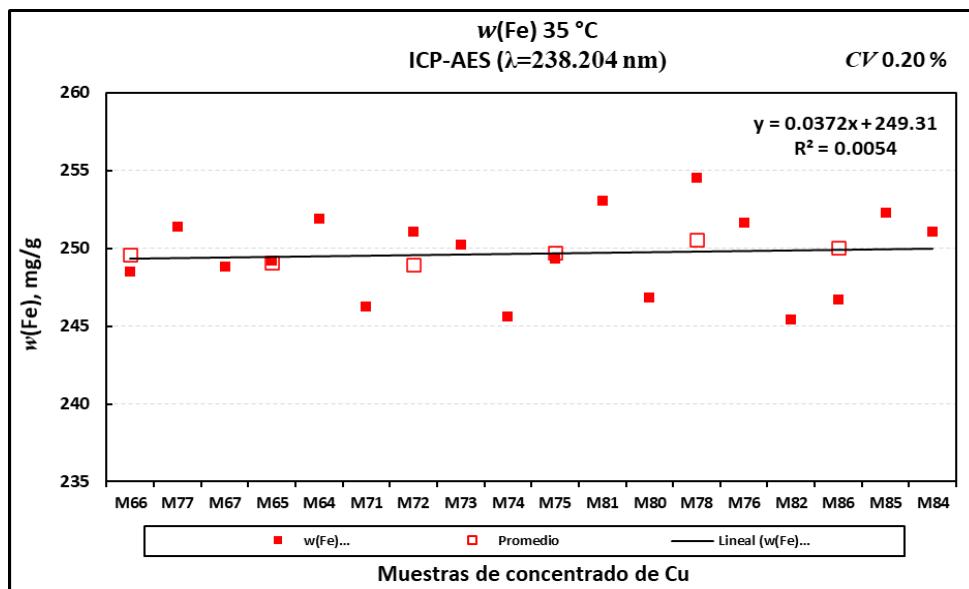


Figura 30. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

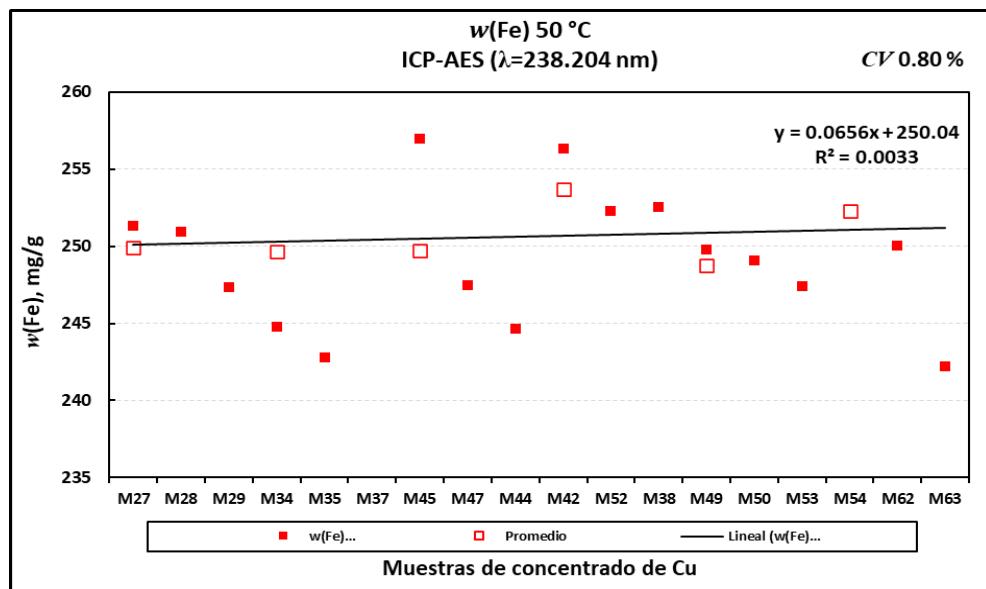


Figura 31. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio.

Los valores del coeficiente de determinación fueron de 0.40 % y de 0.20% medidos a una temperatura de 20°C y 35°C, respectivamente, los cuales fueron valores de coeficientes de variación más bajos medidos con la técnica de ICP-AES a una longitud de onda de 238.204 nm al ser comparados con las mediciones de EAAF a 20°C y a 35°C, los valores de la pendiente fueron de 0.0228 y de 0.0372, relativamente más grandes que los obtenidos en las mediciones de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ con la técnica de EAAF a 20°C y 35°C.

En las Figuras 32, 33 y 34 se muestran los gráficos de la medición de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ obtenida para cada una de las 18 muestras medidas a las diferentes temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C medidas por la técnica de ICP-AES a 259.939 nm. Las mediciones de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ se realizaron no aplicando el factor de deriva instrumental y aplicando el criterio de los datos obtenidos con mayor precisión de acuerdo a lo mencionado en la sección B.3.4 de la Guía ISO 35:2017. En las Figuras 32, 33 y 34 es posible identificar los valores de los coeficientes de determinación, así como la pendiente de la ecuación obtenida de la regresión lineal.

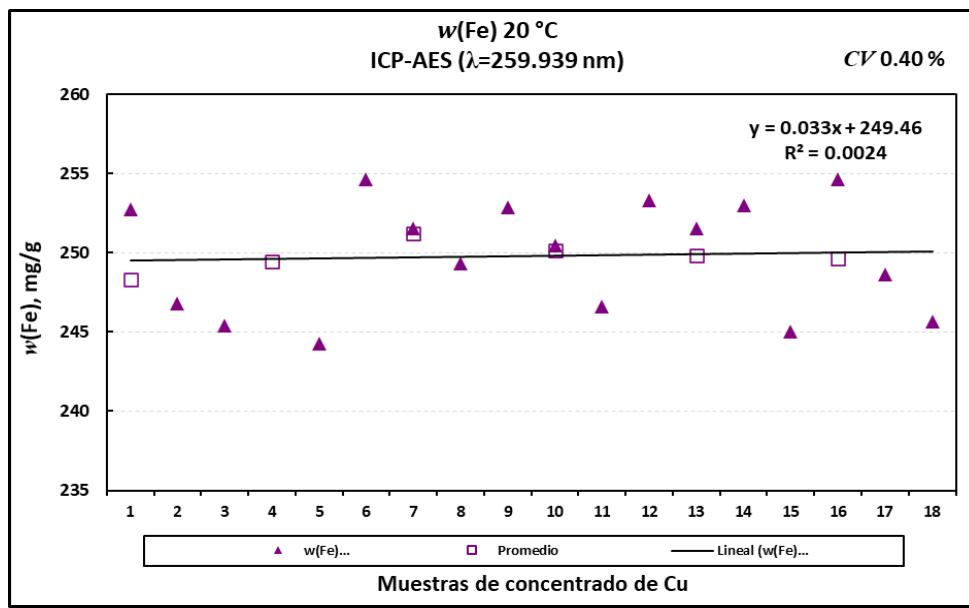


Figura 32. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

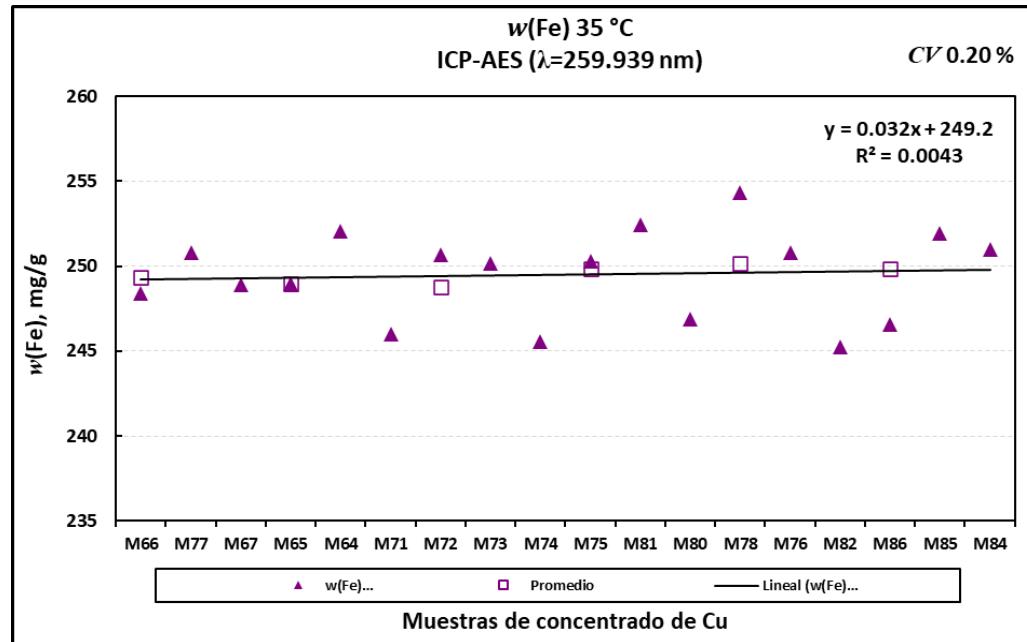


Figura 33. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

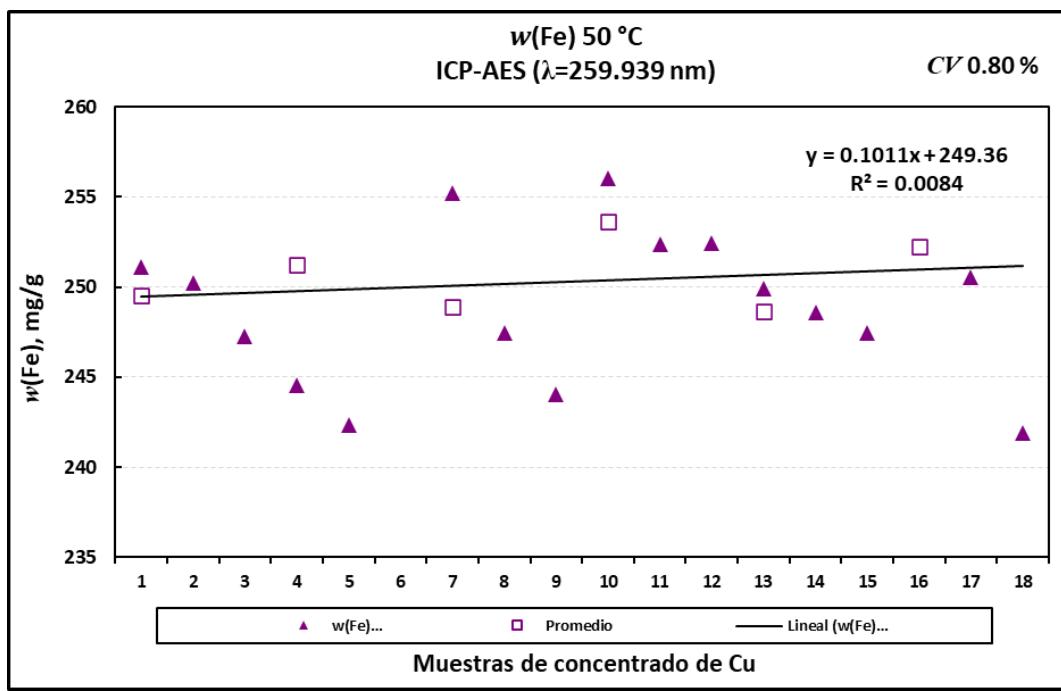


Figura 34. Fracción de masa de $w(\text{Fe})$ para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio.

Los valores del coeficiente de determinación fueron de 0.40 % y de 0.20% medidos a una temperatura de 20°C y 35°C, respectivamente, los cuales fueron valores de coeficientes de variación más bajos medidos con la técnica de ICP-AES a una longitud de onda de 259.939 nm al ser comparados con las mediciones de EAAF a 20°C y a 35°C, los valores de la pendiente fueron de 0.033 y de 0.032, relativamente más grandes que los obtenidos en las mediciones de la fracción de masa de hierro $w(\text{Cu}, x)$ con la técnica de EAAF a 20°C y 35°C.

En el Cuadro 24 se puede observar que existe una menor tendencia en la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ usando la técnica de espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) en las muestras sometidas a 20°C y 35°C, estas mediciones fueron de 0.5 % de coeficiente de variación y de -0.0035 y de 0.0425 de pendiente, respectivamente. Se seleccionaron los resultados con la menor variabilidad en las mediciones, así como, el juicio científico de consistencia de resultados.

Cuadro 24. Coeficiente de variación y pendiente de cada una de las mediciones realizadas a diferentes temperaturas.

| Mensurando | Técnica analítica/ λ | f_d | Temperatura (°C) | CV(%) | b_1 |
|----------------|------------------------------|------------|------------------|-------|---------|
| $w(\text{Fe})$ | EAAF, 248.3 nm | Sin factor | 20 | 0.50 | -0.0035 |
| | | | 35 | 0.50 | 0.0425 |
| | | | 50 | 1.50 | 0.1836 |
| | | Con factor | 20 | 0.80 | 0.2790 |
| | | | 35 | 0.70 | 0.0327 |
| | | | 50 | 1.70 | 0.4397 |
| | ICP-AES 238.204 nm | Sin factor | 20 | 0.40 | 0.0228 |
| | | | 35 | 0.20 | 0.0372 |
| | | | 50 | 0.80 | 0.0656 |
| | | Con factor | 20 | 0.50 | 0.0407 |
| | | | 35 | 0.40 | 0.1122 |
| | | | 50 | 0.70 | 0.0739 |
| | ICP-AES 259.939 nm | Sin factor | 20 | 0.40 | 0.0330 |
| | | | 35 | 0.20 | 0.0320 |
| | | | 50 | 0.80 | 0.1011 |
| | | Con factor | 20 | 0.50 | 0.0512 |
| | | | 35 | 0.40 | 0.1092 |
| | | | 50 | 0.80 | 0.1159 |

4.2.3 Evaluación de la estabilidad de la fracción de masa de hierro en el material de referencia de concentrado de cobre

En los Cuadros 25, 26 y 27 se muestra la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe},x)$ en el concentrado de cobre medida por triplicado a una longitud de onda de 248.3 nm por la técnica de EAAF a lo largo del estudio isócrono de seis semanas y en las Figuras 35, 36 y 37 se muestran las tendencias de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe},x)$ en el concentrado de cobre a temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C.

Cuadro 25. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 253 |
| 2 | 252 |
| 3 | 254 |
| 4 | 251 |
| 5 | 252 |
| 6 | 253 |

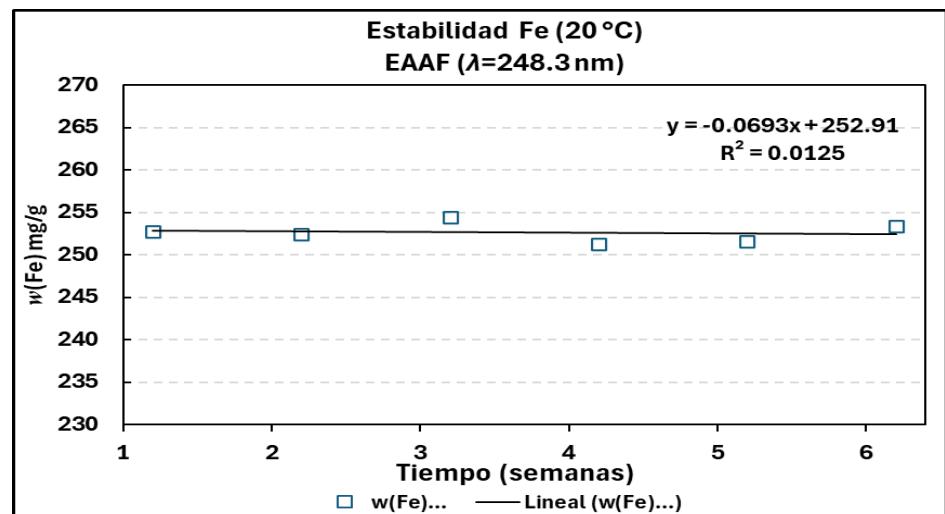


Figura 35. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C.

Cuadro 26. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 252 |
| 2 | 255 |
| 3 | 252 |
| 4 | 255 |
| 5 | 253 |
| 6 | 254 |

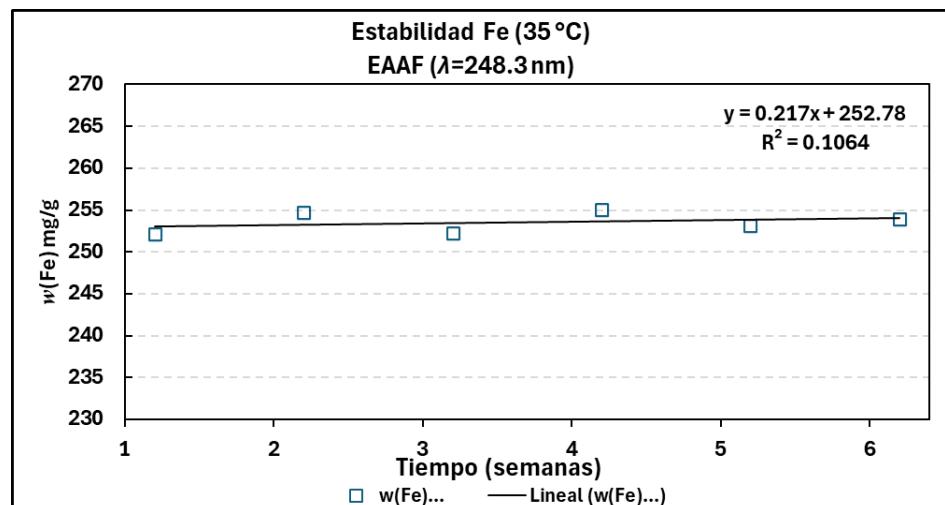


Figura 36. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C.

Cuadro 27. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 254 |
| 2 | 251 |
| 3 | 248 |
| 4 | 258 |
| 5 | 252 |
| 6 | 257 |

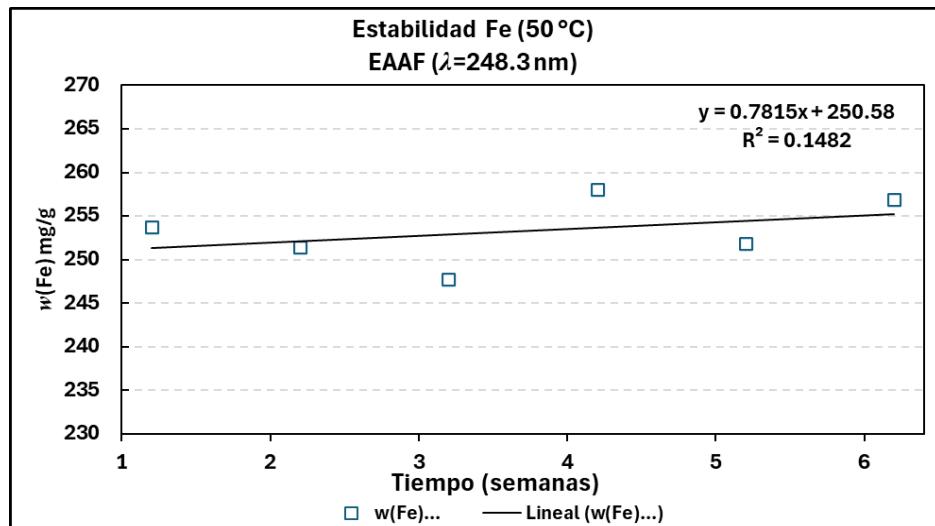


Figura 37. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C.

El Cuadro 28 muestra un ejemplo de cómo se llevó a cabo la obtención de los parámetros estadísticos mediante el método de análisis de varianza de regresión lineal para cada conjunto de datos de la medición de la fracción de masa del hierro por la técnica de EAAF, mediante el análisis de la prueba estadística de t-Student se obtuvo el valor de 0.2 y 2.45 para su valor crítico, los valores anteriores son comparados con el fin de evaluar la estabilidad o no de la fracción de masa de hierro medida. También se puede observar en el Cuadro 28 un ejemplo de la realización de la prueba estadística del valor de p el cual nos permitió evaluar que no existen diferencias significativas en los valores de la fracción de masa de hierro medidas al comparar el valor de probabilidad de 0.833 contra el valor de alfa de 0.05.

En el Cuadro 29 es posible observar los valores obtenidos de la pendiente del módulo de regresión lineal y la desviación estándar de la pendiente del modelo de regresión lineal con los cuales se obtuvo t_{b_1} que fue de 0.2. También en el Cuadro 29 es posible observar la comparación del valor de probabilidad obtenido del análisis de varianza que fue de 0.833. A partir de la prueba t-Student se determinó que la pendiente es menor que 0 con un nivel de confianza del 95 %, por lo que se puede inferir que la fracción de masa del elemento (Fe) es estable al tiempo del estudio realizado. A partir

de la prueba estadística del valor de p se determinó que p es mayor que el valor umbral predefinido α , por lo tanto, no hay diferencias significativas en los valores de la fracción de masa del elemento (Fe), por lo que el valor del mensurando a certificar es estable en el tiempo de estudio realizado.

Cuadro 28. Método de análisis de varianza de regresión lineal.

| Estadísticas de la Regresión | | | | | |
|---|--------------------|-------------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|
| Coeficiente de correlación múltiple | | | | | 0.11167 |
| Coeficiente de determinación R ² | | | | | 0.01247 |
| R ² ajustado | | | | | -0.23440 |
| Error típico | | | | | 1.29003 |
| Observaciones | | | | | 6 |
| Análisis de Varianza | | | | | |
| | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Promedio de los cuadrados | F | Valor crítico de F |
| Regresión | 1 | 0.08407 | 0.08407 | 0.05051 | 0.83317 |
| Residuos | 4 | 6.65679 | 1.66419 | | |
| Total | 5 | 6.74086 | | | |
| | Coeficientes | Error típico | Estadístico t | Probabilidad p | Inferior 95 % Superior 95 % |
| Intercepción | 252.906 | 1.200 | 210.586 | 3.050E-09 | 249.571 256.240 |
| Variable X1 | -0.069 | 0.308 | -0.224 | 0.833 | -0.925 0.786 |

Cuadro 29. Prueba estadística t-Student y del valor de p .

| t-Student | | Probabilidad p | |
|-----------------------------------|---------|----------------|-------|
| s_{b_1} | 0.30838 | p | 0.833 |
| $t_{0.95 n-2}$ | 2.45 | α | 0.05 |
| $ b_1 $ | 0.06931 | | |
| $t_{b_1} = \frac{ b_1 }{s_{b_1}}$ | 0.2 | | |

En el Cuadro 30 se muestra el valor de incertidumbre asociado a la estabilidad de los valores de la fracción de masa del elemento (Fe).

Cuadro 30. Vida útil en relación con la estabilidad a largo plazo.

| | |
|--------------------------------|-----------|
| s_{b_1} | 0.308 |
| $t = \text{tiempo en semanas}$ | 6 |
| $u_{Est} = 1s_{b_1} \cdot t$ | 1.85 mg/g |

En los Cuadros 31, 32 y 33 se muestra la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ en el concentrado de cobre medido a una longitud de onda de 238.204 nm por la técnica de ICP-AES a lo largo del estudio isócrono de seis semanas y en las Figuras 38, 39 y 40 se muestran las tendencias de la fracción de masa de hierro $w(\text{Fe}, x)$ en el concentrado de cobre a temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C.

Cuadro 31. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe})$ mg/g |
|---------|---------------------|
| 1 | 248 |
| 2 | 250 |
| 3 | 252 |
| 4 | 251 |
| 5 | 250 |
| 6 | 250 |

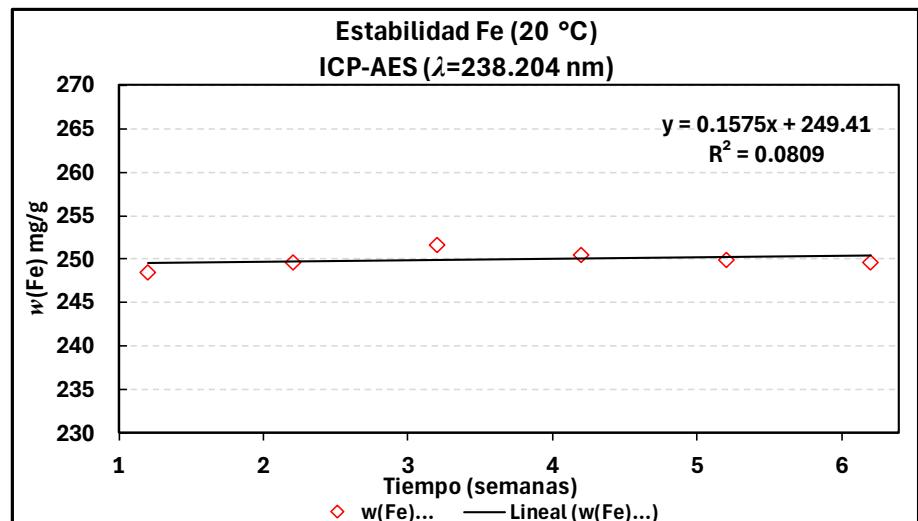
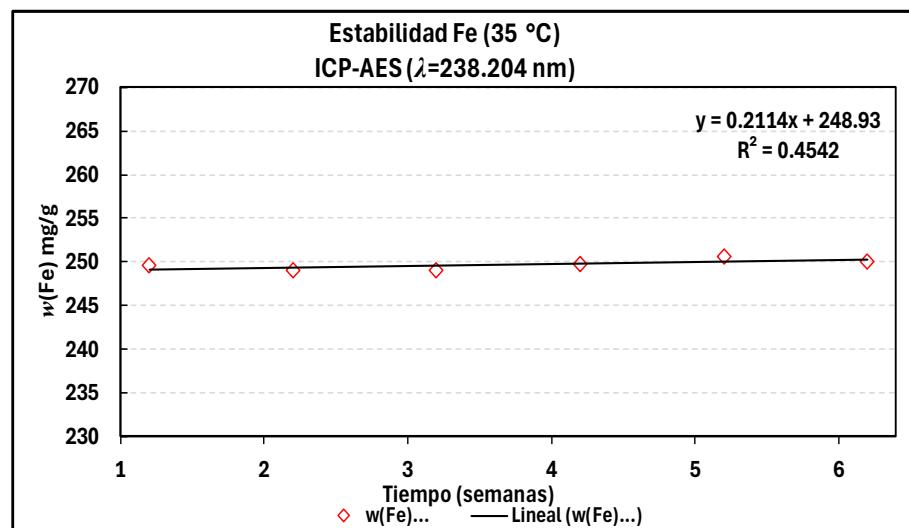


Figura 38. Estabilidad de $w(\text{Fe}, x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C.

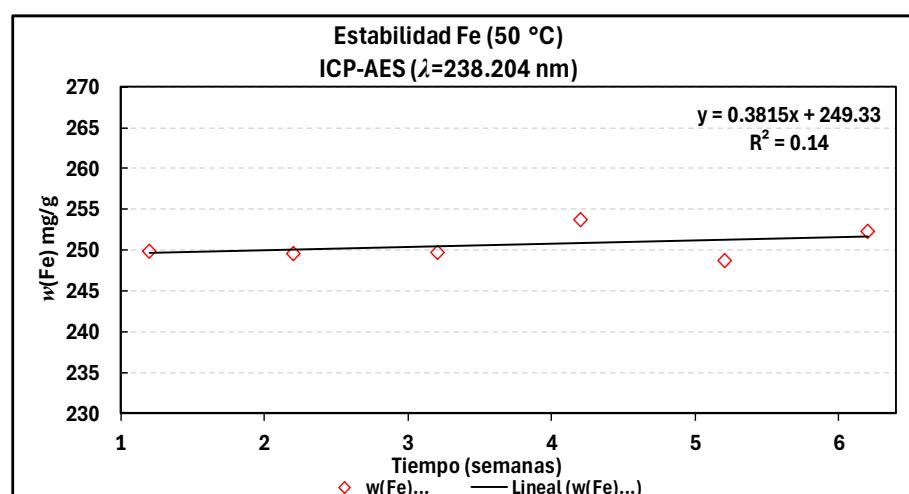
Cuadro 32. Fracción de masa de hierro $w(Fe)$.

| Semanas | $w(Fe)$ mg/g |
|---------|--------------|
| 1 | 250 |
| 2 | 249 |
| 3 | 249 |
| 4 | 250 |
| 5 | 251 |
| 6 | 250 |



Cuadro 33. Fracción de masa de hierro $w(Fe)$.

| Semanas | $w(Fe)$ mg/g |
|---------|--------------|
| 1 | 250 |
| 2 | 250 |
| 3 | 250 |
| 4 | 254 |
| 5 | 249 |
| 6 | 252 |



En los Cuadros 34, 35 y 36 se muestra la fracción de masa de hierro $w(Fe, x)$ en el concentrado de cobre medido a una longitud de onda de 259.939 nm por la técnica de ICP-AES a lo largo del estudio isócrono de seis semanas y en las Figuras 41, 42 y 43 se muestran las tendencias de la fracción de masa de hierro $w(Fe,x)$ en el concentrado de cobre a temperaturas de 20°C, 35°C y 50°C.

Cuadro 34. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 248 |
| 2 | 249 |
| 3 | 251 |
| 4 | 250 |
| 5 | 250 |
| 6 | 250 |

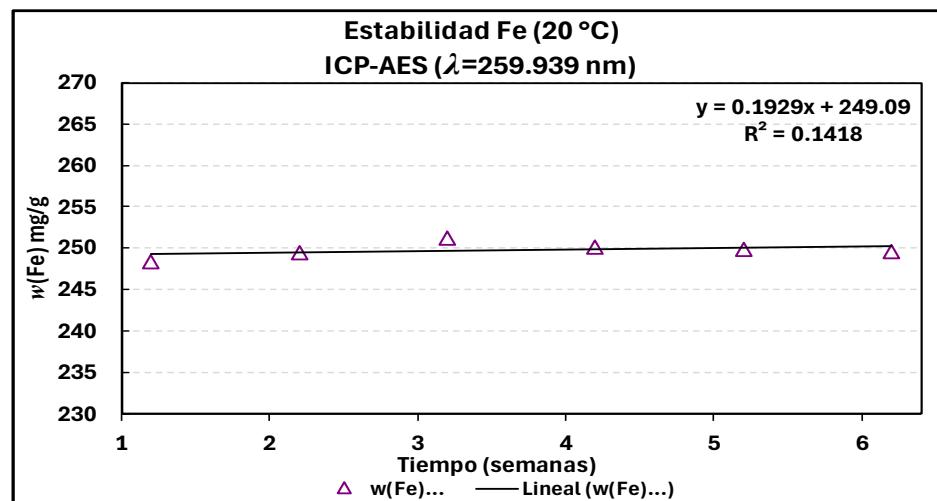


Figura 41. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C.

Cuadro 35. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 249 |
| 2 | 249 |
| 3 | 249 |
| 4 | 250 |
| 5 | 250 |
| 6 | 250 |

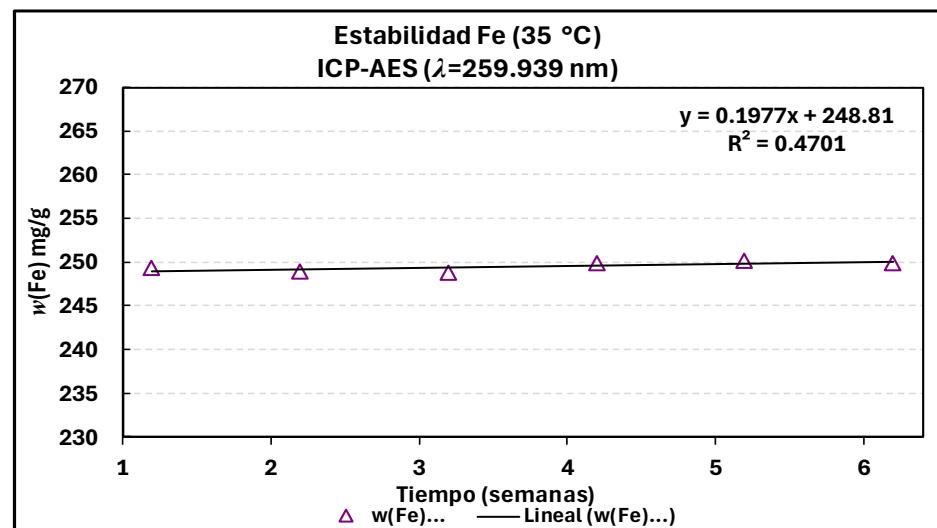


Figura 42. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C.

Cuadro 36. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 250 |
| 2 | 249 |
| 3 | 249 |
| 4 | 254 |
| 5 | 249 |
| 6 | 252 |

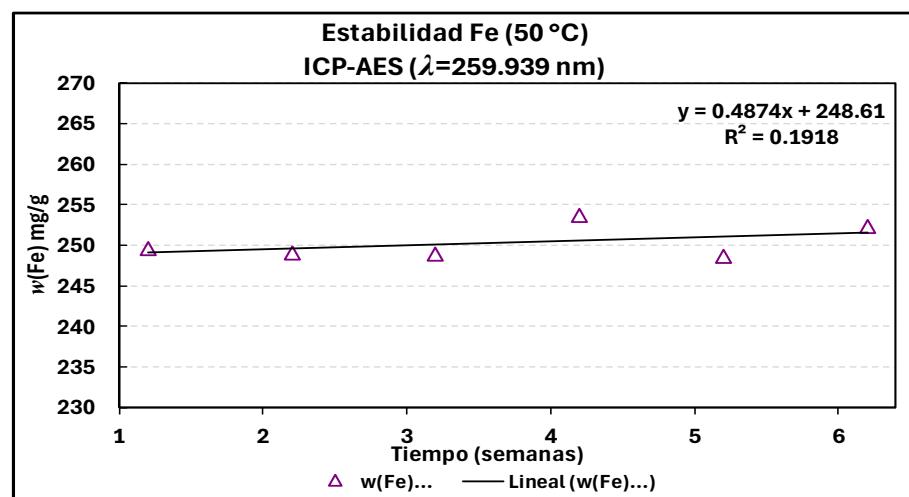


Figura 43. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C.

En estos resultados se observa que la mejor precisión y la menor tendencia se obtiene en las mediciones empleando la técnica EAAF, por lo tanto, se observa la mayor estabilidad en las muestras sometidas a 20°C y 35°C, en cambio a 50°C ya no existe una adecuada estabilidad para el hierro en el concentrado de cobre.

5. CONCLUSIONES

Mediante el estudio isócrono se logró predecir la estabilidad de la fracción de masa de cobre y hierro a corto plazo, influenciado por los efectos de almacenamiento de temperatura 20°C, 35°C y 50°C.

El estudio de estabilidad de las muestras de concentrado de cobre determinó que la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu},x)$ y hierro $w(\text{Fe},x)$ es estable a las temperaturas de estudio de 20°C a 35°C, para 50°C no se obtuvieron resultados satisfactorios de estabilidad. Por lo anterior, es recomendable transportar el MRC de concentrado de cobre a no más de 30°C.

El estudio de estabilidad isócrono, de corto plazo empleando el método de análisis de varianza de regresión lineal fue satisfactorio para estimar la estabilidad a largo plazo de la $w(\text{Cu})$ y $w(\text{Fe})$. La incertidumbre estimada de estabilidad a las seis semanas de estudio fue para $u[w(\text{Cu})] = 0.97 \text{ mg/g}$, correspondiente al 0.43 % y $u[w(\text{Fe})] = 1.85 \text{ mg/g}$, correspondiente al 0.73 % con respecto al valor promedio.

El estudio de estabilidad isócrono, de corto plazo no se adecuó al método de predicción de la vida útil en caso de una tendencia lineal, por lo que este método no fue empleado en la evaluación de la estabilidad a largo plazo del MRC de concentrado de cobre.

Como perspectiva de proyecto se recomienda aplicar el método de estabilidad clásico a largo plazo, que consiste en realizar mediciones periódicas, por ejemplo cada 6 meses durante un periodo de 3 o 5 años, lo anterior para estimar la estabilidad a mayor tiempo, considerando que el cobre y el hierro son elementos muy estables en la naturaleza.

La técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAAF) demostró ser la opción más adecuada para realizar los estudios de estabilidad de la fracción de masa de cobre $w(\text{Cu},x)$ y hierro $w(\text{Fe},x)$ ya que brindó mayor precisión.

El valor de la estimación de la incertidumbre asociada a la estabilidad se logró estimar empleando el análisis de varianza de regresión lineal (ANOVA) cuyos parámetros fueron estimados empleando la prueba t -Student y p (probabilidad) lo que indica que

son adecuados para ser empleados en la contribución de la incertidumbre de la estabilidad de este MRC, la implementación de cualquiera de los parámetros dependerá del objeto de estudio.

El estudio de estabilidad realizado al MRC de concentrado de cobre permitió la certificación de este material que ha sido identificado como CRM-6200675b, cuyo origen es del Centro Nacional de Metrología (CENAM).

6. ANEXOS

6.1 Anexo 1. Fracción de masa de cobre y hierro con factor de deriva instrumental (f_d).

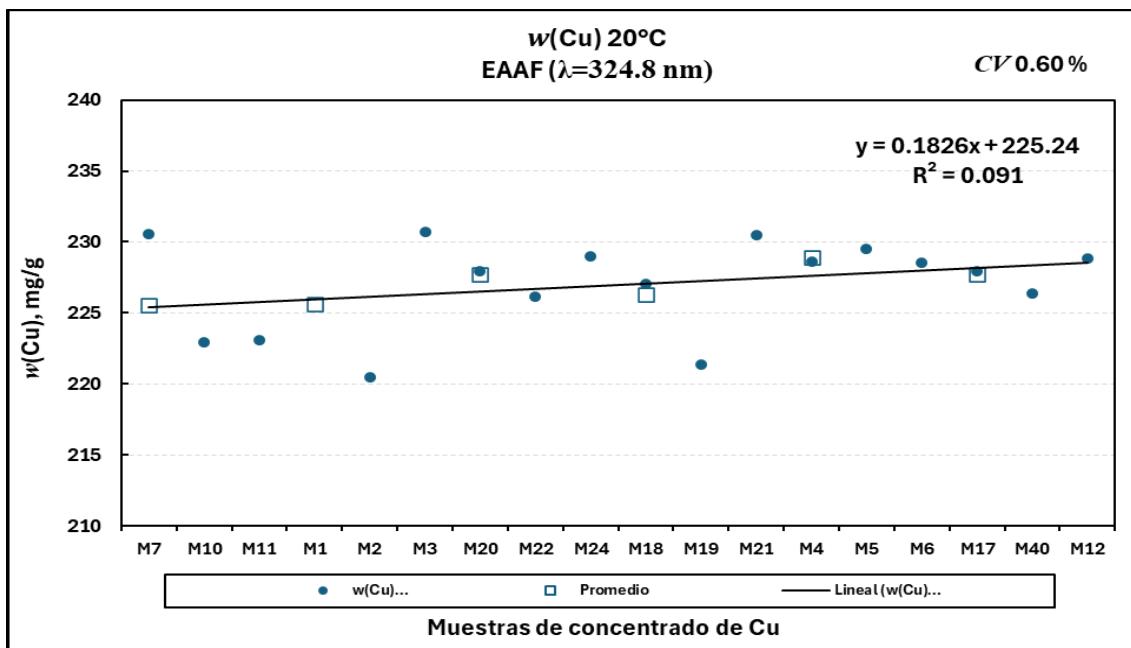


Figura 44. Fracción de masa de $w(\text{Cu})$ para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

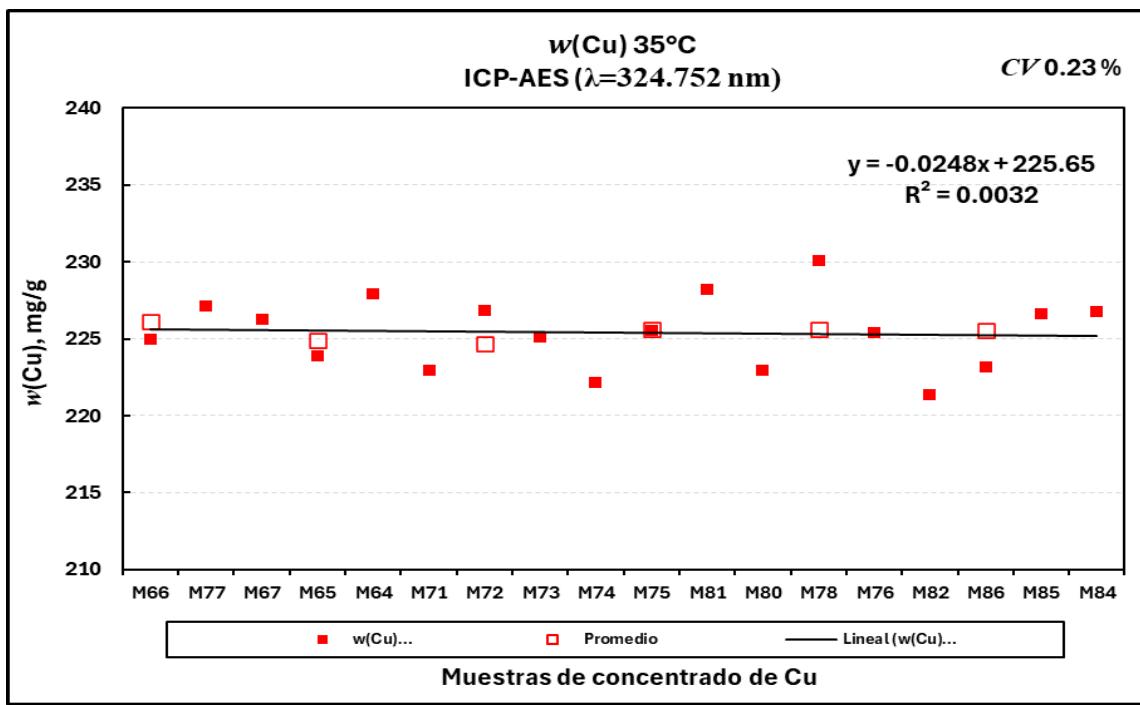


Figura 45. Fracción de masa de *w(Cu)* para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

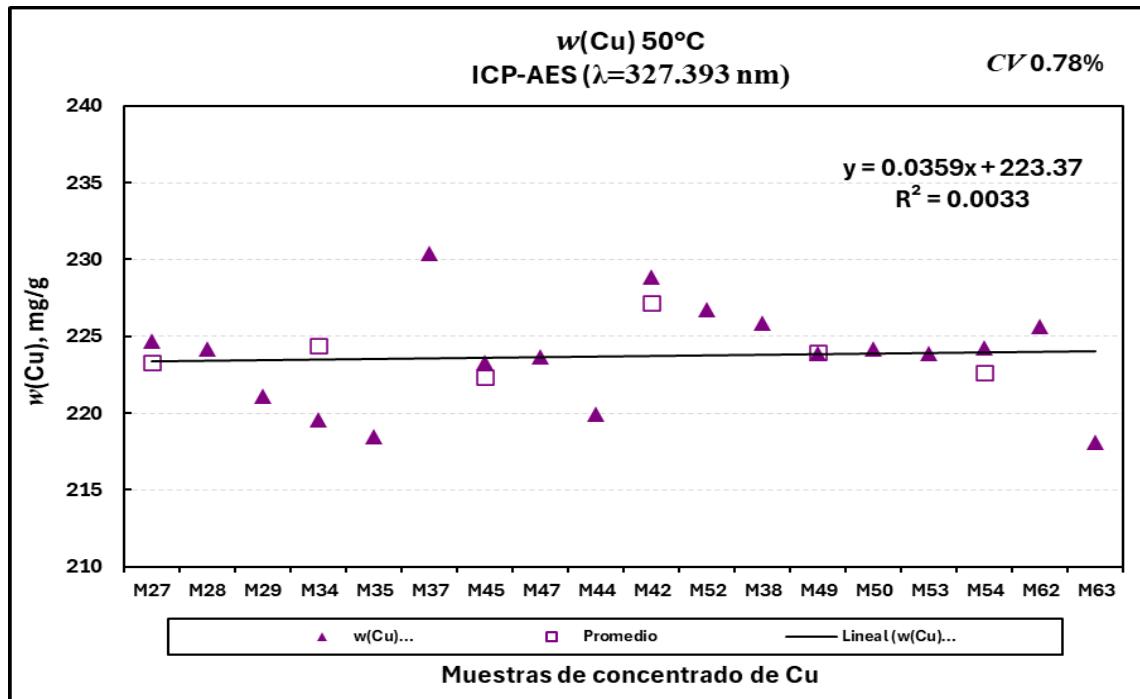


Figura 46. Fracción de masa de *w(Cu)* para las muestras de concentrado de cobre a 50°C a las 6 semanas de estudio.

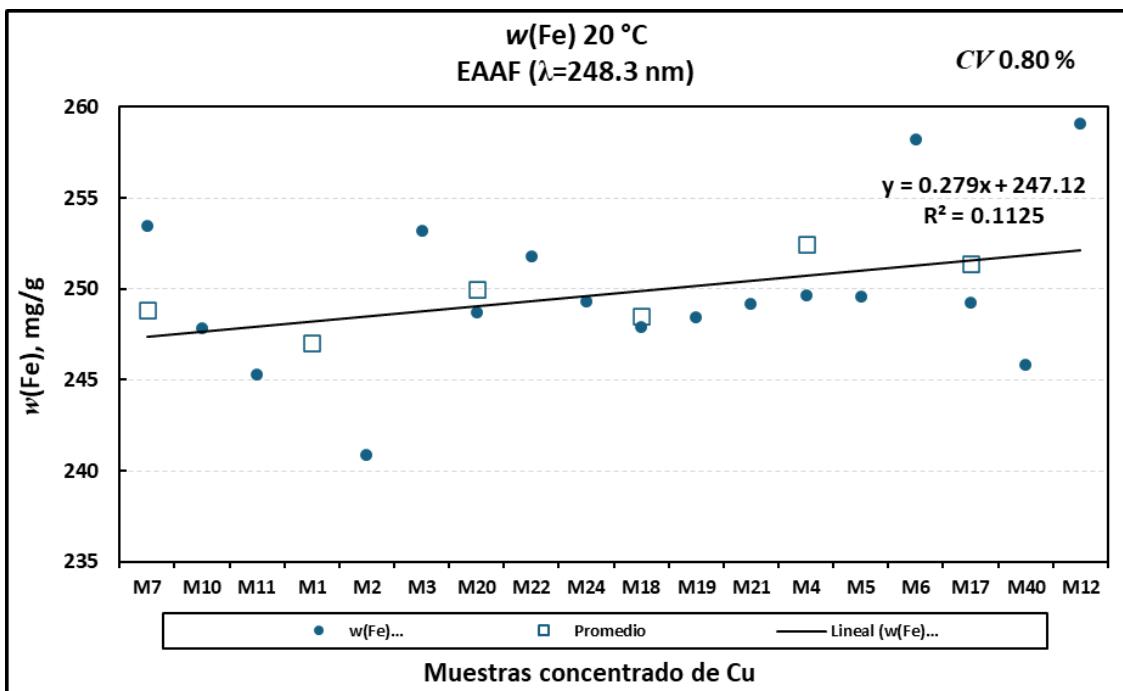


Figura 47. Fracción de masa de *w(Fe)* para las muestras de concentrado de cobre a 20°C a las 6 semanas de estudio.

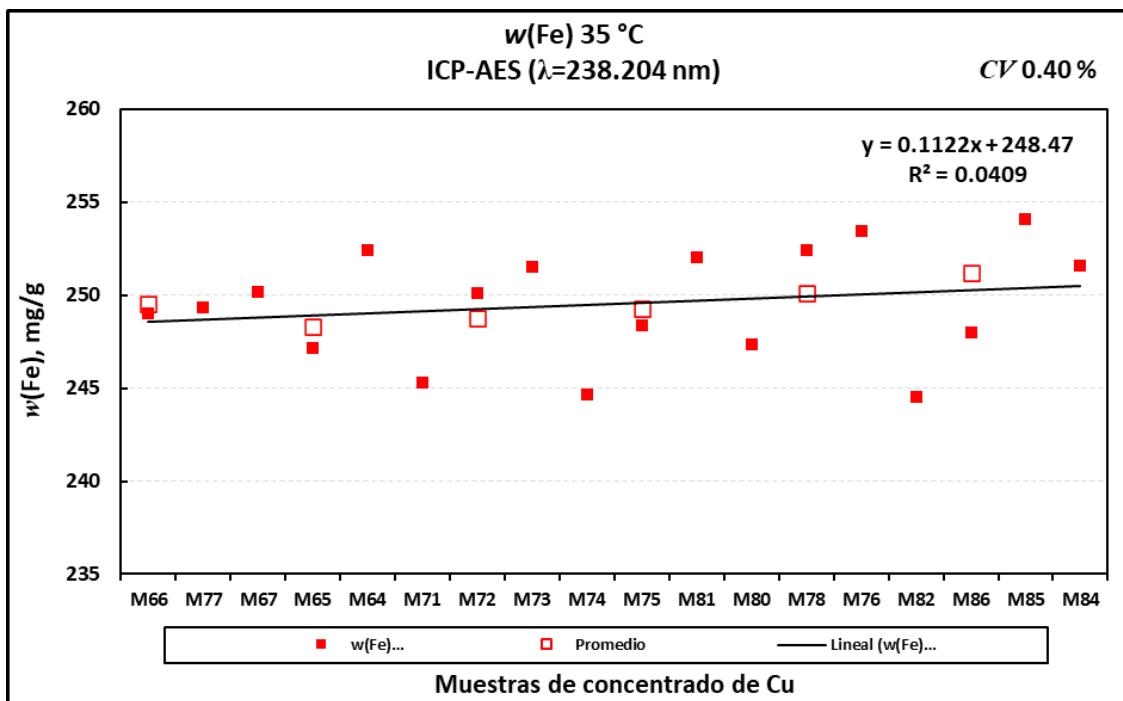


Figura 48. Fracción de masa de *w(Fe)* para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

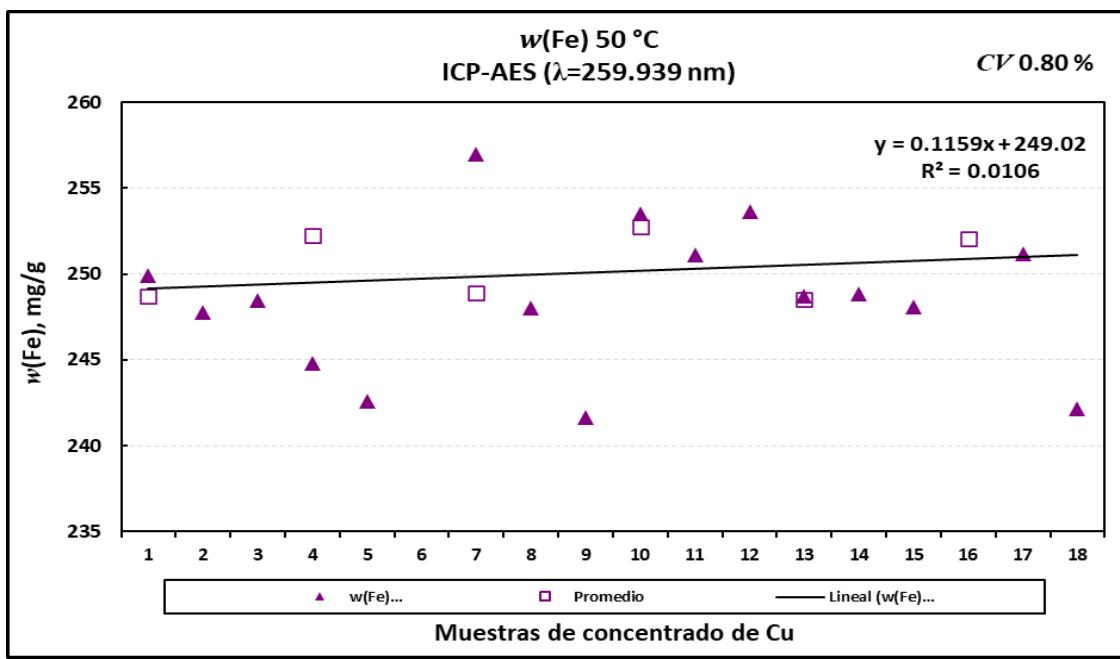


Figura 49. Fracción de masa de *w(Fe)* para las muestras de concentrado de cobre a 35°C a las 6 semanas de estudio.

6.2 Anexo 2. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ y $w(\text{Fe},x)$ con factor de deriva instrumental (f_d).

Cuadro 37. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 226 |
| 2 | 226 |
| 3 | 228 |
| 4 | 226 |
| 5 | 229 |
| 6 | 228 |

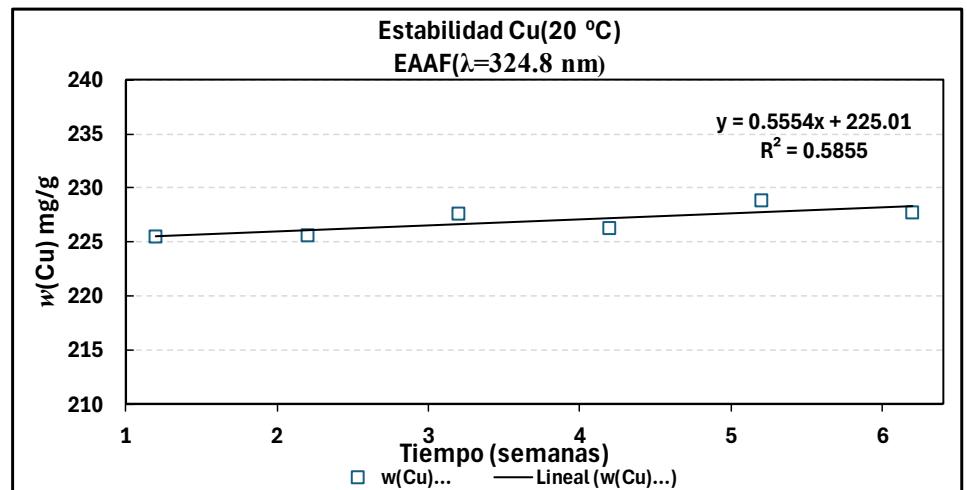


Figura 50. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C.

Cuadro 38. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 225 |
| 2 | 224 |
| 3 | 223 |
| 4 | 228 |
| 5 | 225 |
| 6 | 224 |

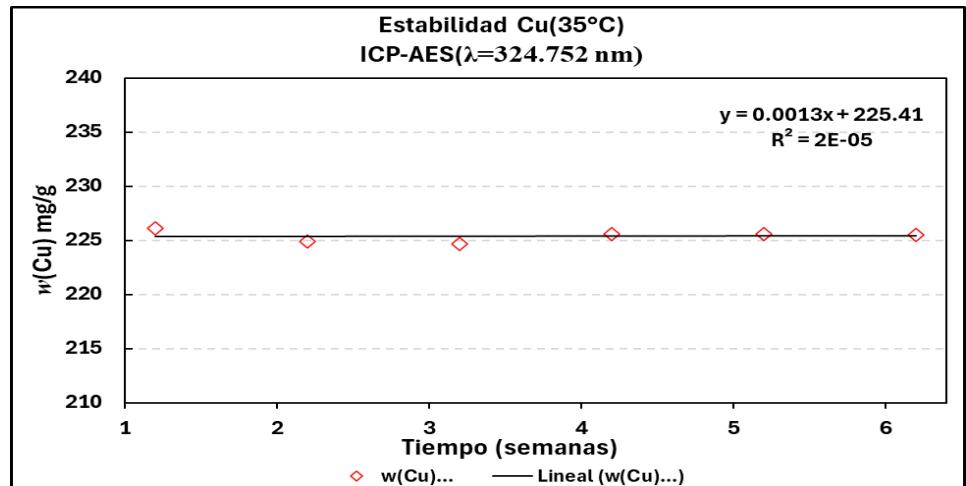


Figura 51. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 35°C.

Cuadro 39. Fracción de masa de cobre $w(\text{Cu})$.

| Semanas | $w(\text{Cu}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 223 |
| 2 | 223 |
| 3 | 222 |
| 4 | 227 |
| 5 | 224 |
| 6 | 223 |

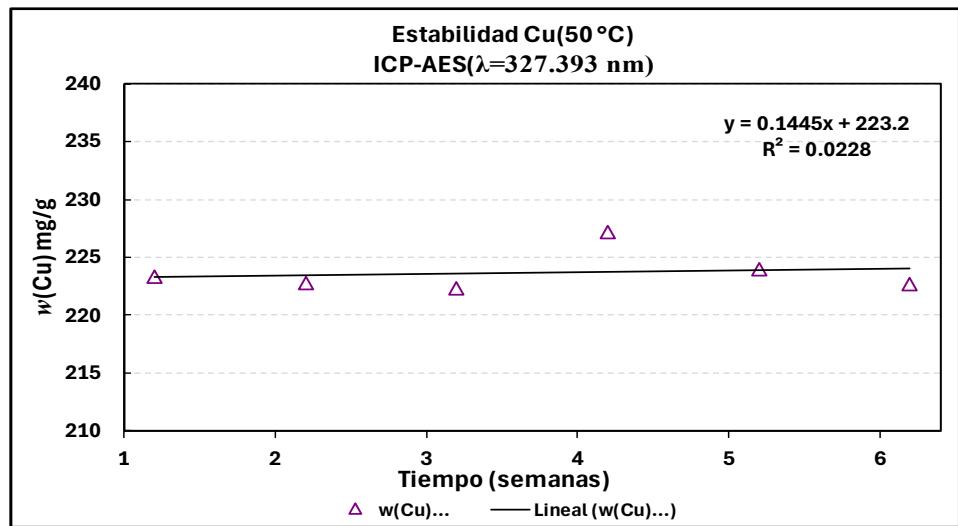


Figura 52. Estabilidad de $w(\text{Cu},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 50°C.

Cuadro 40. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 249 |
| 2 | 247 |
| 3 | 250 |
| 4 | 249 |
| 5 | 252 |
| 6 | 251 |

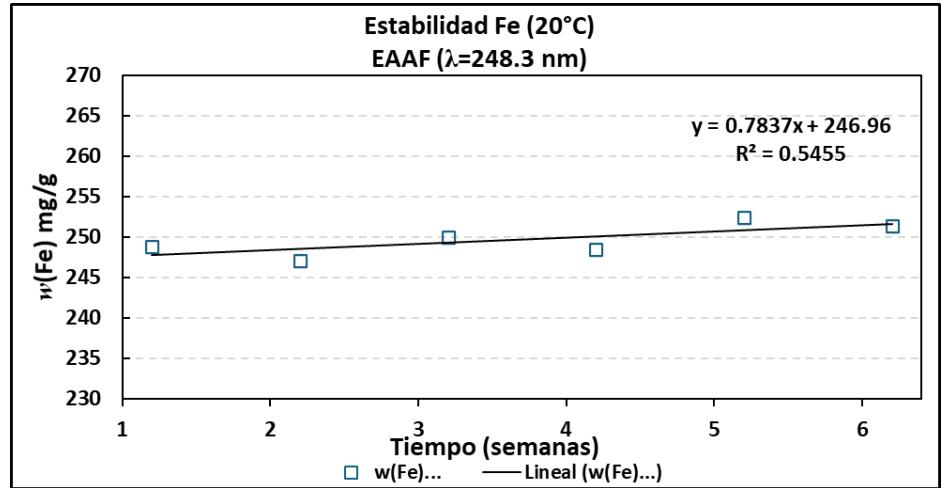


Figura 53. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras de concentrado de cobre a 20°C.

Cuadro 41. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 250 |
| 2 | 248 |
| 3 | 249 |
| 4 | 249 |
| 5 | 250 |
| 6 | 251 |

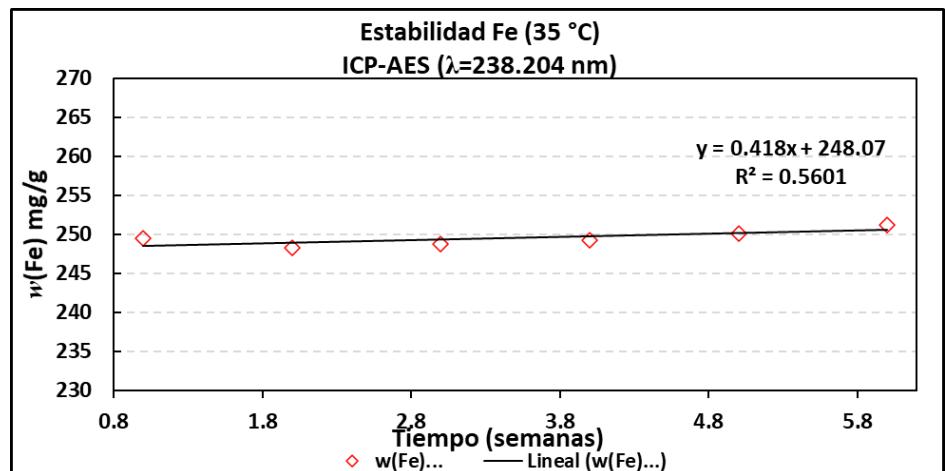


Figura 54. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras

de concentrado de cobre a 35°C.

Cuadro 42. Fracción de masa de hierro $w(\text{Fe})$.

| Semanas | $w(\text{Fe}) \text{ mg/g}$ |
|---------|-----------------------------|
| 1 | 249 |
| 2 | 250 |
| 3 | 249 |
| 4 | 253 |
| 5 | 249 |
| 6 | 252 |

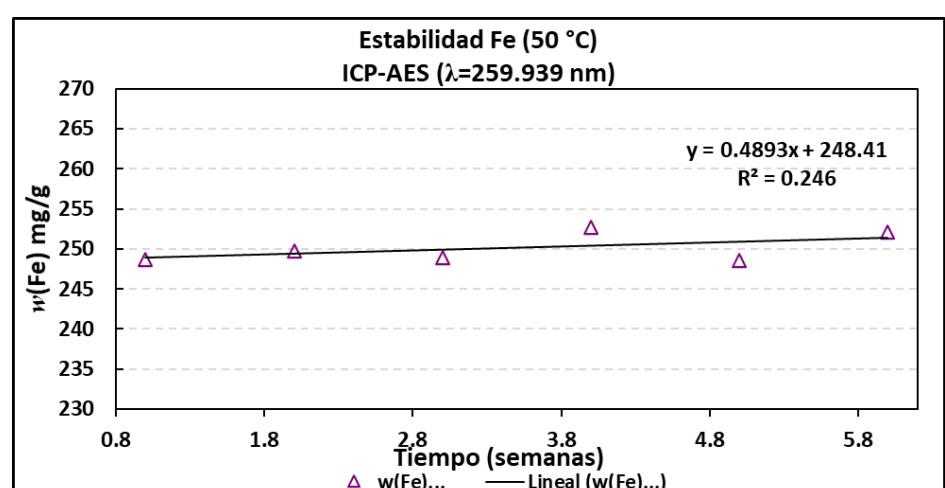


Figura 55. Estabilidad de $w(\text{Fe},x)$ en las muestras

de concentrado de cobre a 50°C.

7. REFERENCIAS

- Alonso, P. B (2015). Estudio de estabilidad de plaguicidas en vegetales y frutas. Laboratorio de Residuos Agroquímicos Costa Rica. Pensamiento Actual, 15(25), 197-205.
- Álvarez, D. (2022). Encyclopedia Humanities.
- Ayarzagüena Sanz, M. y Puche Riart, O. (2012). La llamada “Edad del Cobre” en el XIX. Aportaciones de Casiano de Prado y Juan Vilanova y Piera. Boletín Geológico y Minero, 123.
- Cárdenas Monsalve, J. J., Ramírez Barrera, A. F., & Delgado Trejos, E. (2018). Evaluación y aplicación de la incertidumbre de medición en la determinación de las emisiones de fuentes fijas: una revisión. TecnoLógicas, 21(42), 231-244. <https://doi.org/10.22430/22565337.790>
- Centro Nacional de Metrologia. (2005). Métodos analíticos adecuados a su propósito: guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. (2da ed). Eurachem, 6.
- Centro Nacional de Metrología. (2024). Gobierno de mexico.
- Chukiwanka, L. (2018). Validación de un método analítico por espectroscopía de absorción atómica para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas. Universidad Nacional de San Agustín, 91.
- Copper Development Association. (2013). Recuperado de <https://www.copper.org/>.
- Cortez, N. y Cuéllar, M. (2022). Influencia del Hierro en la síntesis de silico-carbonatos: Implicaciones en el origen químico de la vida en la Tierra primitiva. XXVII Verano de la Ciencia, 7.
- Crubellati, R. O., Y Di Risio, C. D. (2009). Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas: CYTED.
- Dagnino S. (2019). Regresión lineal. Revista Chilena Anest, (43), 143-149.
- Díaz del Río, P. (2021). Qué sucedió en la Edad del Cobre. BSAA arqueología, LXXXVII, 164.
- Diaz, J. Becerra, L. Centeno, L. Castillo, F. y Bravo, U. (2010). Desarrollo de materiales de referencia certificados en densidad. Centro Nacional de Metrología, 8.

- Dosmukhamedov, N. Fedorov, A. Zholdasbay, E y Argyn, A. (2020). Investigation of Cu, Pb, Zn, As, Sb distribution during the lead semiproducts and copper-zinc concentrate comelting. *Non-Ferrous Metals*, 7.
- Duque, J. Llano, L. Villazón, H. (2020). Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas y de procesamiento. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 9.
- Entema (2017). Laboratorios Entema. Retrieved from Importancia de los estudios de estabilidad: <https://laboratoriosentema.company/importancia-de-los-estudios-de-estabilidad/>
- Folch, E. (2007). Aplicación de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrometría de emisión atómica (ICP-AES). Universidad del Centro Educativo Latinoamericano, 137.
- Guía ISO 35. (2017). Reference materials, Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability, 23.
- Herrera, J. (2020). Validation and estimation of uncertainty of an analytical method to quantify total iron by the colorimetric method of phenantrolin in potable and natural water. FAREM-Estelí, 165.
- ISO 17034:2016(es). Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia.
- Katz, M. (2013). Materiales y materias primas. (2nd ed., pp.5). Minerales de hierro, 46.
- La Rosa Yero, N. (2022). Trazabilidad metrológica de los densímetros oscilatorios en Cuba. Universidad de la Habana, 85.
- Lamberty, A., Schimmel, H., & Pauwels, J. (1998). The study of the stability of reference materials by isochronous measurements. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 360: 359-361.
- Martínez M. (2020). Análisis Instrumental. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Universidad Politécnica de Valencia, 10.
- Medlin L. K., García-Portela M., Rossignoli A. E., Reguera B. (2024). A biosensor monitoring approach for toxic algae: Construction of calibration curves to infer cell numbers in field material. *Harmful Algae*, 138: 102697.

- Mketo, N., Nomngongo, P. N., & Ngila, J. C. (2016). An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 201-208.
- Morantes Q, Giobertti R, Rincón P, Pérez S, Narciso A. (2019). Modelo de regresión lineal múltiple para estimar concentración de PM1. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 35(1), 179-194.
- Muñoz, M. (2013). The copper market worldwide: trends, risks, characteristics and potential future growth. *Revista chilena de ingeniería*, 15.
- Pavan M. V. Raja, y Andrew R. Barron. (2022). ICP-AES Analysis of Nanoparticles. LibreTexts.
- Rodríguez, H. (2024). Properties of iron. National Geographic.
- Schlesinger, M. Sole, K. Davenport, W. y Alvear, G. (2021). Extractive Metallurgy of copper. ELSEVIER, 11.
- Secretaría de Economía. (2013). Perfil de Mercado del Hierro-Acero. Coordinación General de Minería, 64.
- Secretaría de Economía. (2022). Perfil de Mercado del Hierro y el Acero. Unidad de coordinación de actividades extractivas .
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill., 5 edición.
- Su Jae, K. Seonghoon, K. Jegon, L. Yongjae Jo, Yu-Seong, S. Myounghoon, L. Yousil, L. Chae Ryong, Cho. Jong-pil, K. Miyeon, C. Jungseek, H. Yong In, K. Young-Hoon, K. Young-Min, K. Aloysisius, S. Myunghwan, C. Woo Seok, C. Se-Young, J. y Young Hee, L. (2021). Color of Copper/Copper Oxide. *Advanced Materials*, 7.
- Toral, M. Lara, N. Gómez, J. y Richter, P. (2001). Determinación de hierro en fase sólida por espectrofotometría derivada de segundo orden. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 46.
- Torres Suárez A.I., Gil Alegre M.E. (2005) Globalización de los requisitos para la comercialización de medicamentos: importancia de la humedad ambiental en el diseño de los estudios de estabilidad. *An. R. Acad. Nac. Farm.* 71: 111-126.

Trejos, P. S. (2012). Digestión en horno de microondas para determinación de contenido de hierro y zinc totales en alimentos. *Tecnología en marcha*, 25 (3).

Vega, E. (2013). Usos y ocurrencia de los principales metales que se producen en Sonora. *EPISTEMUS*, 7.