

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**  
**FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES**  
**CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**EVALUACIÓN PRELIMINAR DE Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb EN  
MUESTRAS DE SUELOS MINEROS Y AGRÍCOLAS POR  
COMPARACIÓN DE MÉTODOS FRX-ED E ICP-MS**

**POR: JORGE LUIS MOLLERICON TITIRICO**

**TUTOR: PhD. OSWALDO EDUARDO RAMOS RAMOS**

**COTUTOR: LIC. ROMEL EMIL ARQUIPA BUITRE**

**LA PAZ – BOLIVIA**

**JULIO, 2024**



## PROGRAMA UMSA-ASDI: CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN

2021-2025

El trabajo **“EVALUACIÓN PRELIMINAR DE Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb EN MUESTRAS DE SUELOS MINEROS Y AGRÍCOLAS POR COMPARACIÓN DE MÉTODOS FRX-ED E ICP-MS”** para optar al grado de Licenciado en Ciencias Químicas, se ha desarrollado dentro del Sub-programa **“Hidrogeología & Biogeoquímica de Aguas y Suelos”** del programa UMSA/Asdi

Julio, 2024

## **DEDICATORIA**

A mis padres por su apoyo para que pueda culminar  
mis estudios, a mis hermanos por su apoyo y recomendaciones.

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios, a mis padres, hermano y hermana por todo el apoyo que me brindaron en los momentos difíciles que pase ya que ellos siempre estuvieron ahí para tenderme la mano también por las oportunidades que me brindaron en mi vida para que mi persona pueda salir adelante.

A mi tutor PhD. Oswaldo Ramos por permitirme trabajar el área de Hidroquímica y Medio Ambiente y a mi cotutor Lic. Romel Emil Aruquipa Buitre y a mi tribunal la PhD. Sulema Nieves Valdez Castro por darse la tarea y el tiempo de revisar el presente trabajo, gracias por asesorarme, guiarme en el mismo para mejorar y por los consejos a mi persona para ir mejorando.

Al Lic. Cristian Romero de la empresa Noster Tec por el apoyo brindado para poder realizar este trabajo con el analizador XRF Thermo Scientific™ Niton™ XL3t GOLDD+ en las instalaciones de su empresa.

A la PhD. Eléonore Resongles por todo el apoyo y recomendaciones a mi persona.

A la Lic. Galia Chávez por confiar en mi persona por darme todo el apoyo en el transcurso de mis estudios en la carrera.

A mis amigos y a las personas importantes que conocí en la carrera de Ciencias Químicas.

## ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PLANTEAMIENTO DE LA PROBLEMÁTICA.....	2
1.2. HIPÓTESIS .....	2
1.3. OBJETIVO .....	3
Objetivo General.....	3
Objetivo Especifico.....	3
1.4. JUSTIFICACIÓN.....	3
CAPITULO II.....	5
2. MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO (MRC).....	5
2.2. MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO (MRI) .....	6
2.3. RAYOS X.....	8
2.3.1. Interacción de los Rayos X con la Materia .....	9
2.3.2. Producción de Rayos X.....	14
2.3.3. Fluorescencia de rayos X.....	15
2.3.4. Tipos de Fluorescencia de Rayos X y su Alcance .....	18
2.3.5. Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva.....	18
2.3.6. Alcance del análisis por FRX-ED.....	20
2.4. ESPECTROSCOPIA DE MASA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS).....	21
2.4.1. Aplicaciones y ventajas del ICP-MS .....	23
2.5. ELEMENTOS DE INTERÉS EN MUESTRAS DE SUELOS.....	24
2.5.1. Manganeso (Mn) en suelos .....	24
2.5.2. Hierro (Fe) en suelos.....	24
2.5.3. Cobre (Cu) en suelos.....	25
2.5.4. Zinc (Zn) en suelos .....	25
2.5.5. Arsénico (As) en suelos .....	26

2.5.6. Plomo (Pb) en suelos .....	26
2.6 DIGESTIÓN ACIDA TOTAL EN MUESTRAS DE SUELO ASISTIDA POR MICROONDAS.....	27
2.6.1. Función de los Ácidos.....	27
2.6.2. Desafíos y Consideraciones de Seguridad .....	28
2.7. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA.....	28
2.7.1. Media Aritmética .....	28
2.7.2. Desviación Estándar.....	29
2.7.3. Coeficiente de Variación.....	29
2.7.4. Exactitud .....	30
2.7.5. Prueba "t" para Medidas de Muestras Emparejadas .....	31
CAPITULO III .....	32
3. METODOLOGÍA.....	32
3.1. MUESTREO .....	32
3.2. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELOS MINEROS Y AGRÍCOLAS POR ICP-MS .....	36
3.2.1. Digestión acida .....	36
3.2.2. Análisis de ICP MS.....	37
3.3. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELOS MINEROS Y AGRÍCOLAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX-ED).....	38
3.3.2. Análisis Por FRX-ED Portátil Niton XLt3 GOLDD+.....	39
3.3.3. Análisis por FRX-ED Xenometrix X-Calibur .....	40
3.4. ANÁLISIS DE LA COMPARACIÓN DE MÉTODOS .....	42
3.4.1. Prueba t de Student para muestras emparejadas .....	42
CAPITULO IV .....	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	43
4.1. ADQUISICIÓN DE DATOS PARA FRX .....	43
4.2. CONCENTRACIONES OBTENIDAS POR LA TÉCNICA FRX-RD.....	45
4.2.1. FRX-ED Portátil .....	45
4.2.2. FRX-ED estacionario.....	62

4.3. COMPARACIÓN DE TÉCNICAS ICP-MS, FRX-ED PORTATIL Y FRX-ED ESTACIONARIO .....	66
4.4. COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE FRX-ED E ICP-MS .....	69
CAPÍTULO V .....	71
5. CONCLUSIONES .....	71
CAPÍTULO VI .....	73
6. RECOMENDACIONES .....	73
BIBLIOGRAFÍA .....	74
ANEXOS .....	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema del proceso de interacción Compton.....	10
Figura 2: Esquema del proceso de interacción fotoeléctrica. ....	11
Figura 3: Esquema del efecto Bremsstrahlung. ....	12
Figura 4: Esquema del Efecto Auger.....	13
Figura 5: Esquema de un tubo de rayos X de Tungsteno. ....	15
Figura 6: a) Diagrama de energía de transición de FRX, b) Fenómenos fluorescencia en un átomo por radiación incidente.....	17
Figura 7: Esquema de fuente de irradiación por FRX. ....	18
Figura 8: Esquema General del Análisis mediante ICP-MS.....	21
Figura 9: Diagrama esquemático de un ICP-MS.....	22
Figura 10: Esquema del muestreo.....	33
Figura 11: Flujograma de la técnica de análisis.....	35
Figura 12: Equipo de ICP-MS iCPA TQ laboratorio de la Universidad de Montpellier.....	38
Figura 13: Armado de las cubetas para las muestras, thin film Millard. ....	39
Figura 14: FRX-ED Nilton XLt3 GOLDD+ Thermo Fisher Scientific.....	40
Figura 15: FRX-ED X-Calibur de la marca Xenometrix, laboratorio de Hidroquímica y Medio Ambiente.....	41
Figura 16: Adquisición de datos con las muestras del lago Poopó: a) Manganeso, b) Hierro, c) Cobre, d) Cinc, e) Arsénico, f) Plomo (Eje X: FRX-ED vs Eje Y: ICP-MS.....	44
Figura 17: Curva de calibración para plomo con filtro de Rh FRX-ED X-Calibur.....	45
Figura 18: Relación de la concentración de Mn entre FRX-ED vs ICP-MS.....	48

Figura 19: Relación de la concentración de Fe entre FRX-ED vs ICP-MS.....	50
Figura 20: Relación de la concentración de Cu entre FRX-ED vs. ICP-MS.....	53
Figura 21: Relación de la concentración de Zn entre FRX-ED vs. ICP-MS.....	55
Figura 22: Relación de la concentración de As entre FRX-ED vs. ICP-MS.....	58
Figura 23: Relación de la concentración de Pb entre FRX-ED vs. ICP-MS. ....	60
Figura 24: Relación de la concentración de Pb entre FRX-ED vs. ICP-MS. ....	63
Figura 25: Comportamiento de las muestras en los cuatro ensayos (FRX estacionario vs ICP-MS (mg/kg)). ....	65
Figura 26: Relación de la concentración de Pb entre FRX-ED (estacionario) vs. ICP-MS .....	66
Figura 27: Comparación de concentraciones en las técnicas de ICP-MS, FRX-ED (portátil) y FRX-ED (estacionario) .....	68
Figura 28: Comparación de concentraciones en las técnicas de ICP-MS, FRX-ED (portátil) y FRX-ED (estacionario) .....	69

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Coordenadas de los puntos de muestreo.....	34
Tabla 2: Resultados de las determinaciones de Mn por dos técnicas analíticas.....	47
Tabla 3: Resultados de las determinaciones de Fe por dos técnicas analíticas.....	49
Tabla 4: Resultados de las determinaciones de Cu por dos técnicas analíticas.....	52
Tabla 5: Resultados de las determinaciones de Zn por las dos técnicas analíticas.....	55
Tabla 6: Resultados de las determinaciones de As por dos técnicas analíticas.....	57
Tabla 7: Resultados de las determinaciones de Pb por las dos técnicas analíticas.....	59
Tabla 8: Resultados de las determinaciones de Pb por las dos técnicas analíticas.....	62
Tabla 9: Calculo de la prueba Q para los resultados de CPS de la determinación de Pb para los cuatro ensayos.....	64
Tabla 10: Calculo de las concentraciones por día de análisis.....	64
Tabla 11: Calculo de las concentraciones con el promedio de CPS (estacionario).....	65
Tabla 12: Calculo de las concentraciones para el elemento plomo en la técnica de FRX-ED Estacionario y FRX-ED Portátil.....	67
Tabla 13: Comparación de técnicas por comparación paramétricas.....	70

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1 RESULTADOS ICP-MS .....	79
ANEXO 2 RESULTADOS FRX-ED .....	80
ANEXO 3 PRUEBA ESTADÍSTICA.....	87
ANEXO 4 RESULTADOS FRX-ED ESTACIONARIO A 50, 130 Y 200 $\mu\text{A}$ .....	92

## LISTA DE ABREVIACIONES

FRX ED - Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva

ICP – MS - Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

MRC – Material de Referencia Certificado

MRI – Material de Referencia Interno

CCQ – Carrera de Ciencias Químicas

ISO – International Organization for Standardization, Organización Internacional de Normalización

IRD - Inst Institut de Recherche pour le Développement, Instituto Francés de Investigación para el Desarrollo

$\bar{X}$  – Media o Promedio

*Sd* – Desviación Estándar

%*RSD* – Coeficiente de Variación

%*E* – Porcentaje de error

## RESUMEN

El presente trabajo se centra en la evaluación y comparación de los resultados obtenidos mediante las técnicas de ICP-MS y FRX-ED para los analitos de Manganeso (Mn), Hierro (Fe), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Arsénico (As) y Plomo (Pb) en 29 muestras de suelo recopiladas en las cercanías del lago Poopó del departamento de Oruro, Bolivia.

Para el análisis de ICP-MS, las muestras fueron secadas, homogenizadas y disueltas mediante una digestión total con ácido fluorhídrico (HF), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) y ácido clorhídrico (HCl). Estas muestras fueron enviadas al laboratorio de Hidrosciences en Montpellier (Francia), para su análisis mediante la técnica de ICP-MS. Para realizar los análisis por FRX-ED, se llevó a cabo un tratamiento de las muestras que incluyó el secado, la molienda con ayuda de un mortero de ágata hasta lograr la homogenización, el armado de las cubetas y la introducción de las muestras en las cubetas. Posteriormente, se realizaron los análisis en ambos equipos de FRX-ED. Los resultados obtenidos cumplen con los requisitos de control de calidad exigido por ambas técnicas. Para determinar las concentraciones de los analitos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb, se utilizaron dos equipos de FRX-ED portátil XRF Thermo Scientific™ Niton™ XL3t GOLDD de la empresa NOSTER TEC. En el segundo instrumento estacionario de marca Xenometrix X-Calibur de la Carrera de Ciencias Químicas, solo se logró determinar la concentración de plomo (Pb) debido a las fluctuaciones y variaciones en las mediciones, que dificultaban el análisis de los otros analitos.

Mediante los resultados obtenidos en los análisis con el instrumento portátil de FRX-ED, se pudo considerar que los potenciales materiales de referencia internos (MRI) a las muestras: p10 para Mn, Fe, Cu y Zn; p11 para Mn, Fe, Cu y Zn; p17 para Mn, Fe, Zn y As; p42 para Mn, Cu, Zn y Pb; y p44 para Mn, Fe, Cu y Pb, estos resultados obtenidos son comparables a los reportados por ICP-MS, con un coeficiente de correlación de  $R^2$  entre un rango de 0,9609 a 0,9999. En el instrumento estacionario de FRX-ED se obtuvieron resultados para el analito de Pb en las muestras p10, p17, p25, p34, p57, p70 y p86 como posibles materiales de referencia interno (MRI), que también son comparables a los resultados de ICP-MS con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,9911$ .

**Palabras clave:** Fluorescencia de Rayos X, energía dispersiva, suelos agrícolas y mineros

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de elementos como manganeso (Mn), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), arsénico (As) y plomo (Pb) en muestras de suelos es un aspecto central en el estudio de la química de suelos, así como en las ciencias ambientales y ecológicas. Estos elementos, aunque presentes en concentraciones mínimas, tienen una gran relevancia ambiental y biológica, desempeñando un papel crucial en la dinámica de los ecosistemas terrestres. Comprender la distribución y el comportamiento de estos elementos en el suelo es esencial para evaluar su impacto en la salud humana, la biodiversidad y la calidad ambiental (Marino, 2009).

La evaluación precisa de la composición elemental de materiales es esencial en numerosos campos científicos y tecnológicos, desde la química analítica hasta la investigación ambiental. En este contexto, la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (FRX-ED) juega un papel crucial (Valentinuzzi, 2008).

En el presente trabajo, se evalúa la determinación de Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb en muestras de suelos mineros y agrícolas, estas muestras formaran parte del control de calidad para la técnica de FRX-ED en los laboratorios de Hidroquímica y Medio Ambiente. El análisis de los elementos de interés se los realizo en el equipo de FRX-ED marca Xenometrix modelo X-Calibur de la Carrera de Ciencias Químicas (CCQ), del analizador XRF Thermo Scientific™ Niton™ XL3t GOLDD de la empresa NOSTER TEC y de un Espectrómetro de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) del laboratorio HSM, de la Universidad de Montpellier, Francia, Instituto Francés de Investigación para el Desarrollo (IRD).

Los resultados fortalecen los análisis multielementales del método FRX-ED de la carrera de Ciencias Químicas, ya que los resultados de las muestras realizada por el laboratorio de Montpellier (Francia), otorgan trazabilidad y sirven para realizar la gestión de calidad de los resultados del método FRX-ED.

## 1.1. PLANTEAMIENTO DE LA PROBLEMÁTICA

La importancia del material de referencia certificado (MRC) es necesario en la gestión de análisis de un laboratorio químico; sin embargo, existen varias problemáticas en su uso actual. Una de las principales limitaciones está relacionada con la producción y obtención de valores de referencia ya que requiere de un proceso complejo y por eso, los MRC son costosos. Adicionalmente, se enfrenta desafíos en cuanto a la variabilidad entre lotes de MRC lo que puede impactar en la precisión de los resultados, es decir que un MRC de suelos agrícolas puede no ser adecuado para un análisis, ya que la composición de su matriz puede ser muy diferente y de esta manera no representativo para otro tipo de suelos. También se presenta una dificultad en cuanto a la disponibilidad limitada de MRCs, ya que estos productos solo son importados en el país por su alta demanda y estos no pueden ser adecuados para la matriz de suelo de estudio. Estas problemáticas representan obstáculos en la obtención de resultados confiables y comparables afectando la calidad de los datos analíticos obtenidos.

La evaluación comparativa de las técnicas de ICP-MS y FRX-ED en muestras de suelo y sedimentos del Laboratorio de Hidroquímica y Medio Ambiente de la CCQ es crucial para verificar la eficiencia de la técnica de FRX-ED. Como método no destructivo, FRX-ED elimina la necesidad de un tratamiento de muestras como la digestión ácida, lo que la hace ideal para análisis no destructivos. Además, FRX-ED es más rápido que el ICP-MS, lo que la hace más adecuada para aplicaciones que requieren un análisis rápido y eficiente.

Por todo lo expuesto la pregunta de investigación que se formula en el presente trabajos es:

¿Serán comparables los resultados de Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb en las muestras de suelos mineros y agrícolas obtenidos mediante las técnicas de ICP-MS y FRX-ED?

## 1.2. HIPÓTESIS

$H_0$ : = La concentración de los analitos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb en las muestras son comparables para las dos técnicas.

$H_1$ : = Las concentraciones de los analitos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb en las muestras no son comparables para las dos técnicas.

### **1.3. OBJETIVO**

#### **Objetivo General**

Evaluar las concentraciones de los elementos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb obtenidas mediante la técnica de FRX-ED en muestras de suelos mineros y agrícolas también analizados por la técnica de ICP-MS.

#### **Objetivo Específico**

- Analizar los elementos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb utilizando el método de análisis de FRX-ED establecido en el Laboratorio de Hidroquímica y Medio Ambiente.
- Verificar la repetibilidad de los resultados de los elementos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb obtenidos por el método de análisis de FRX-ED.
- Comparar los resultados de las muestras obtenidas por el análisis de FRX-ED con los resultados del análisis de ICP-MS obtenidos en el laboratorio de HSM de la Universidad de Montpellier.
- Interpretar los resultados para establecer que las muestras estudiadas son adaptables como Material de Referencia Interno para la técnica de FRX-ED.

### **1.4. JUSTIFICACIÓN**

La evaluación de metales en suelos agrícolas, suelos y sedimentos mineros, es de gran importancia debido a los posibles efectos negativos que estos elementos pueden tener en la cadena trófica y su impacto en el medio ambiente. La presencia y acumulación de metales en el suelo puede ser producto de actividades agrícolas, industriales y mineras entre otras, así como de la meteorización de la roca madre. Por lo tanto, es fundamental llevar a cabo estudios que permitan determinar la concentración de estos metales en diferentes tipos de muestras y evaluar su grado de contaminación, así como también es importante mejorar los métodos de análisis y adquisición de

datos. Una comparación de resultados obtenidos mediante las técnicas multielementales como FRX-ED e ICP-MS garantiza la precisión y confiabilidad de los datos obtenidos. Este trabajo de investigación busca contribuir en la evaluación y mejora de los análisis de FRX realizados en la Carrera de Ciencias Químicas por dos diferentes técnicas, mediante un análisis de referencia, realizado en un laboratorio con métodos validados, para que, de esta forma, proporcionar información relevante para tomar en cuenta en futuras investigaciones y la aplicación de futuros MRIs para la técnica de FRX-ED.



## CAPITULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

La guía ISO 30:2015 define a un Material de Referencia (MR) como un material o sustancia suficientemente homogéneo y estable en relación con una o más de sus propiedades específicas, que se considera adecuado para su uso previsto en un proceso de medición (ISO, Guide 30, 2015).

Un material de referencia (MR) es una sustancia suficientemente homogénea y estable en relación con propiedades especificadas, que se considera adecuada para su uso previsto en una medición o en el examen de propiedades cualitativas. El examen de una propiedad cualitativa implica la asignación de un valor a dicha propiedad y la determinación de una incertidumbre asociada, la cual no corresponde a una incertidumbre de medida. Los materiales de referencia, tanto aquellos con valores asignados como sin ellos, pueden utilizarse para controlar la precisión de la medida; sin embargo, solo los materiales con valores asignados son adecuados para la calibración o el control de la veracidad de la medida (VIM, 2012).

Los materiales de referencia (MR) se utilizan en todas las fases del proceso de medición, incluidas la validación de métodos, la calibración y las evaluaciones de control de calidad. Además, se utilizan en comparaciones entre laboratorios para la validación de métodos y la evaluación de la aptitud del laboratorio (ISO 17034, 2017).

#### 2.1. MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO (MRC)

Los Materiales de Referencia Certificados (MRC) son esenciales en laboratorio para garantizar la precisión y validez de los resultados, así como para calibrar equipos y validar métodos. Para ser considerado MRC un material debe ser homogéneo, estable y apto para su uso previsto, según estándares internacionales.

La caracterización de los MRC implica evaluar su homogeneidad y estabilidad, asignar valores y certificarlos con incertidumbre y trazabilidad. Estos materiales son fundamentales en:

- Control de calidad interno
- Programas de ensayos de aptitud
- Validación de procedimientos de medición
- Proveer trazabilidad metrológica
- Asegurar la incertidumbre de una medición
- Calibración de equipos de medición

En química analítica los MRC garantizan la precisión y exactitud de los resultados. La trazabilidad se verifica comparando con estos materiales, siendo estos más prácticos que los métodos definitivos.

Los MRC deben cumplir con las siguientes propiedades.

- Trazabilidad a estándares nacionales o internacionales
- Homogeneidad en valores de propiedad
- Estabilidad durante el transporte y almacenamiento
- Similitud con muestras reales
- Certificación con incertidumbre asociada

Estas características aseguran que los MRC sean referencias confiables para mediciones analíticas proporcionando una base sólida para la calidad de los resultados en los laboratorios (ISO 17034, 2017).

## **2.2. MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO (MRI)**

El uso de Materiales de Referencia Internos (MRI) constituye una alternativa técnica y económicamente factible, que garantiza la confiabilidad de los ensayos de control de calidad en los laboratorios de química analítica y de investigación.

La preparación de Materiales de Referencia Internos (MRI) es esencial para la gestión del control de calidad, ya que proporciona materiales adecuados para cumplir con los estándares de calidad y las buenas prácticas de laboratorio. Estos aspectos son cruciales para la validación y la

reproducibilidad de los resultados. Los MRI no requieren caracterización mediante procedimientos metrológicos válidos y pueden ser preparados internamente por personal calificado del laboratorio (Travieso, 2010). Sin embargo, se debe cumplir con los requisitos de control de calidad establecidos por la Guía ISO 80:2014 Guía para la preparación interna de materiales de control de calidad (QCM), esta guía describe las características esenciales de los materiales de referencia para fines de control de calidad (CC) y los procesos mediante los cuales pueden ser preparados por personal competente dentro de las instalaciones en las que serán utilizados (es decir, donde se evite la inestabilidad debido a las condiciones de transporte). El contenido de esta guía también se aplica a materiales inherentemente estables, que pueden transportarse a otros lugares sin riesgo de ningún cambio significativo en los valores de las propiedades de interés, para ello debe cumplir con los requisitos pertinentes de las Guías ISO 34 y 35.

Es esencial disponer de materiales de referencia que sean suficientemente homogéneos y estables para el control de calidad. Estos materiales permiten demostrar que el sistema de medición está bajo control estadístico, funciona según lo esperado y proporciona resultados confiables. Los resultados obtenidos deben ser confiables y estar dentro de un rango aceptable de variabilidad, sin desviaciones significativas que puedan afectar negativamente la interpretación o la utilidad de los datos. Diferentes industrias y laboratorios utilizan diversos términos para describir estos materiales, como Material de Referencia Interno (MRI), Material de Control de Calidad (MRQ en inglés), Muestras de Control (MC), Material de Referencia Secundario (MRS), Material de Referencia Casero (MRc), entre otros (ISO guías 34 y 35).

La justificación para la preparación de MRI puede ser uno o la combinación de los siguientes factores

- Tener un MRI que represente lo más fielmente posible muestras rutinarias adecuadas para el control de calidad.
- Disponer de un MR diario, adecuado para complementar un MRC disponible.
- Que no exista ningún MRC adecuado para dicho análisis e investigaciones con muestras de matriz específicas.

- La aplicación del análisis requiere un material que tenga todas las características de un MRC.

### 2.3. RAYOS X

El descubrimiento de los rayos X se remonta al año 1895, cuando el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen, mientras experimentaba con tubos de rayos catódicos en Hamburgo (Alemania), observó una radiación invisible que atravesaba materiales opacos, incluyendo papel y metal. Esta radiación, que Röntgen denominó "rayos X", fue descubierta accidentalmente mientras intentaba evitar la fluorescencia violeta que producían los rayos catódicos en las paredes de un vidrio del tubo. Röntgen cubrió el tubo con una funda de cartón negro para eliminar la luz visible y, sorprendido, encontró que el resplandor amarillo-verdoso persistía, lo que indicaba la presencia de una radiación invisible.

Los rayos X se producen cuando los electrones de alta energía se desaceleran bruscamente al chocar e interactuar con los ánodos de un tubo de rayos X. Este proceso se divide en tres pasos:

- **Generación de Electrones:** En el cátodo del tubo de rayos X un filamento de tungsteno se calienta mediante una corriente eléctrica lo que hace que los electrones se liberen del metal por emisión térmica.
- **Aceleración de los electrones:** Una alta tensión eléctrica se aplica entre cátodo y ánodo creando un campo eléctrico que acelera los electrones emitidos hacia el ánodo a una velocidad cercana a la mitad de la velocidad de la luz.
- **Desaceleración de los electrones:** Cuando los electrones de alta energía chocan con el ánodo que puede ser de tungsteno se produce una brusca desaceleración. Esta desaceleración repentina hace que los electrones emitan radiación electromagnética en forma de rayos X.

Durante este proceso de desaceleración más del 99% de la energía de los electrones se convierte en calor mientras que menos del 1% se convierte en rayos X, ya que puede dañar el ánodo si no se disipa adecuadamente.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía, el rango de longitud de onda comprende entre 10 nm a 0.01 nm. Son producidos cuando electrones de alta velocidad chocan con un objetivo de metal, generando una radiación penetrante que puede atravesar objetos opacos. Los rayos X pueden ser refractados y reflejados, su capacidad para penetrar o para ser absorbidos por diferentes materiales depende de la energía del fotón. Esto ha permitido su utilización en diversas aplicaciones, como la radiografía médica, la tomografía computarizada, radioterapia, análisis de estructuras de materiales y análisis químico (Beckhoff, 2006).

### **2.3.1. Interacción de los Rayos X con la Materia**

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía que ha tenido un impacto significativo en diversos campos científicos y tecnológicos desde su descubrimiento a finales del siglo XIX. Una de las técnicas analíticas más importantes que aprovecho las propiedades de los rayos X es la fluorescencia de rayos X (FRX).

La interacción de los fotones de rayos X con la materia se debe a su falta de carga eléctrica y masa, lo que impide su interacción inelástica con los electrones de la materia. Los fotones de alta energía transfieren energía mediante varios mecanismos, produciendo efectos de ionización. Los mecanismos más importantes de interacción de los rayos X con la materia son el efecto fotoeléctrico y el efecto Compton (Valentinuzzi, 2008). Por otro lado, igual se describe los fenómenos de producción de rayos X: radiación de frenado y electrones Auger.

#### **a) Efecto Compton**

El efecto Compton o dispersión Compton, también conocida como dispersión incoherente, implica la interacción de un fotón con un único electrón libre (es decir, débilmente unido). Durante esta interacción, parte de la energía del fotón se transfiere al electrón, resultando en una longitud de onda del fotón dispersado más larga y, por tanto, con menos energía (Figura 1) que la del fotón incidente. Se puede demostrar que el desplazamiento de Compton ( $\Delta\lambda$ ) viene dado por la siguiente expresión:

$$\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda_0 = \frac{h}{m_e * c} (1 - \cos\psi) \quad (1)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $m_e$  es la masa en reposo del electrón y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. El ángulo  $\psi$  es el ángulo entre la dirección del fotón después de la dispersión y su dirección original.

La intensidad de la radiación dispersada por el efecto Compton desde una línea de tubo puede utilizarse para estimar el coeficiente de absorción de la muestra en la longitud de onda  $\lambda$  a partir de los fotones dispersos. Además, se puede demostrar que la intensidad de la radiación dispersada es inversamente proporcional al coeficiente de atenuación de masa  $\mu_s$  de la muestra.

$$I_s(\lambda_s) \sim \frac{1}{\mu_s(\lambda_s)} \quad (2)$$

Donde  $\lambda_s$  es la longitud de onda de la radiación dispersada y  $\mu_s(\lambda_s)$  es el coeficiente de atenuación de masa de la muestra para la longitud de onda  $\lambda_s$  (Beckhoff, 2006).

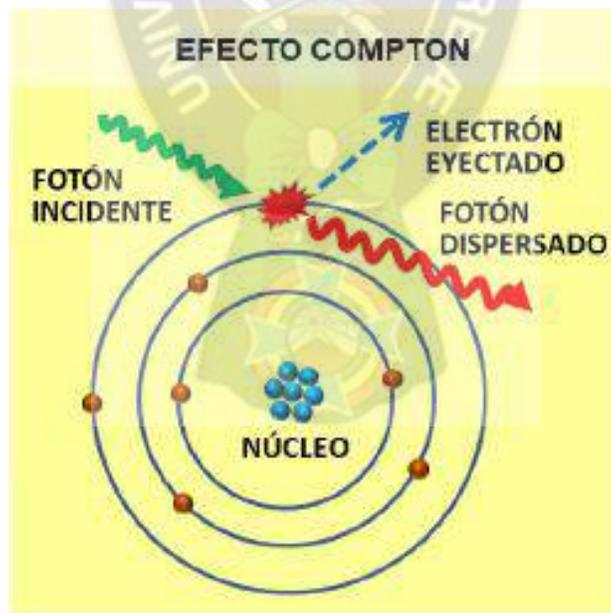


Figura 1: Esquema del proceso de interacción Compton.

Fuente: (Chiossi, 2008)

## b) Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la absorción de un fotón por un electrón el cual luego es eyectado (expulsado) del átomo, por lo que es un fenómeno de ionización de un átomo (Figura 2). A este electrón se lo denomina fotoelectrón. Puesto que un electrón libre no puede absorber un fotón y conserva el momento el efecto fotoeléctrico siempre ocurre con electrones ligados siendo el núcleo el que absorbe el momento de retroceso. La energía cinética del fotoelectrón corresponde a la diferencia entre la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) menos la energía de la ligadura ( $\phi$  ligadura) del electrón en la capa electrónica desde donde fue eyectado (Valentinuzzi, 2008).

$$E_k = h\nu - \phi_{\text{ligadura}} \quad (3)$$

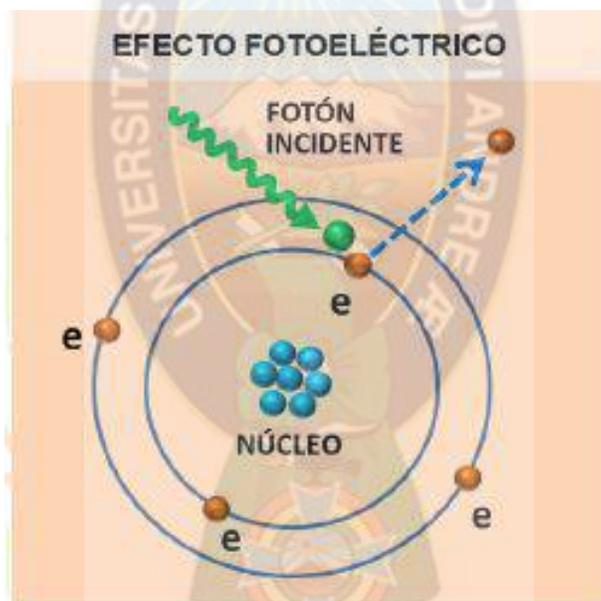


Figura 2: Esquema del proceso de interacción fotoeléctrica.

Fuente: (Chiossi, 2008)

## c) Efecto Bremsstrahlung o Radiación de Frenado

El efecto Bremsstrahlung, también conocido como radiación de frenado, es un fenómeno físico que ocurre cuando un electrón se desacelera al interactuar con un campo eléctrico, como el

generado por un átomo o un ion. Este proceso produce radiación electromagnética, específicamente rayos X.

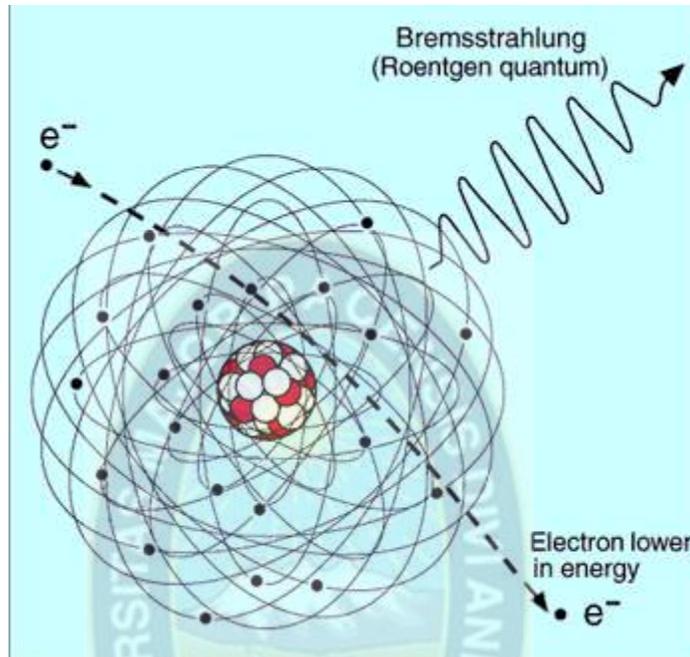


Figura 3: Esquema del efecto Bremsstrahlung.

Fuente: (Connor, 2020)

La radiación de frenado se origina en tubos de rayos X, donde electrones acelerados chocan con el ánodo, produciendo principalmente radiación de frenado. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética descubierta por Wilhelm Röntgen en 1895. La desaceleración de los electrones en el campo eléctrico del ánodo genera fotones que, a su vez, se convierten en radiación de frenado.

La radiación de frenado se caracteriza por ser continua, es decir, no tiene un espectro discreto como los rayos X característicos. En lugar de eso, el espectro de energía de los fotones generados por la desaceleración de los electrones es continuo, entre 0 y la energía máxima de los electrones (Higueras, 2020).

#### d) Efecto Auger

Se ha mencionado que el exceso de energía que un átomo posee después de perder un electrón de una capa interna puede liberarse como radiación característica. Sin embargo, un átomo excitado también puede regresar a un estado de menor energía expulsando uno de sus propios electrones de una capa menos unida. Esta transición sin emisión de radiación se conoce como efecto Auger, y los electrones expulsados se denominan electrones Auger. Generalmente, la probabilidad del efecto Auger aumenta a medida que disminuye la diferencia entre los estados de energía correspondientes, siendo más alta en elementos con bajo número atómico ( $Z$ ).

Cuando un átomo excitado ya ha perdido un electrón (por ejemplo, de la capa K) y expulsa otro electrón mediante el proceso Auger (por ejemplo, de la capa L), (Figura 4) queda doblemente ionizado, con dos electrones faltantes. Este átomo puede regresar a su estado normal mediante la recombinación de uno o dos electrones, emitiendo líneas de diagrama o de satélite, respectivamente. Alternativamente, puede ocurrir otro proceso Auger, en el que se expulsa un tercer electrón de la capa M (Grieken, 2001).

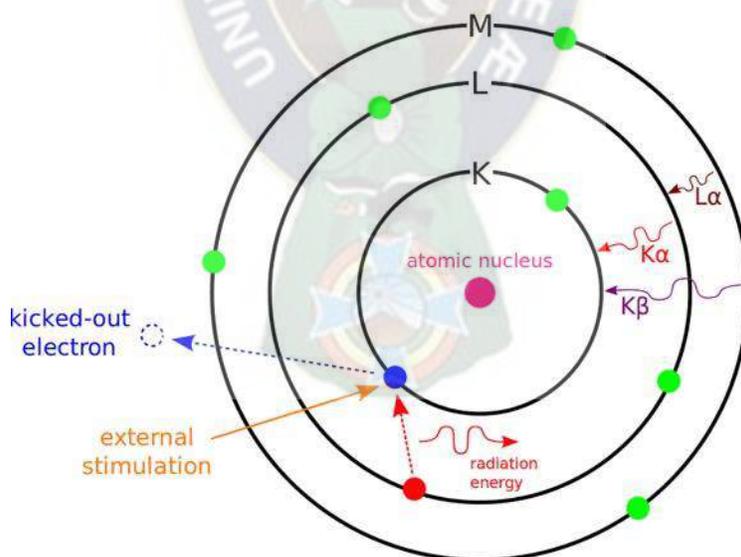


Figura 4: Esquema del Efecto Auger.

Fuente: (Klipartz, 2024)

Se utiliza para analizar la composición elemental de superficies y la identidad de los átomos emisores. La técnica se basa en la interacción entre la materia y los fotones, y se utiliza para analizar la composición elemental de superficies sin requerir preparación previa de la muestra (Grieken, 2001).

### 2.3.2. Producción de Rayos X

La producción de rayos X característicos implica transiciones de electrones orbitales entre estados de energía permitidos en los átomos del material objetivo, específicamente aquellos asociados con la ionización de las capas atómicas internas. Cuando un electrón es expulsado de la capa K mediante bombardeo electrónico o absorción de un fotón, el átomo se ioniza y el ion resultante queda en un estado de alta energía. El exceso de energía del ion, en comparación con el estado normal del átomo, equivale a la energía de enlace necesaria para expulsar al electrón de la capa K a un estado de reposo fuera del átomo. Si está vacante en la capa K es llenada por un electrón proveniente del nivel L, se emite una línea de rayos X conocida como línea  $K_{\alpha}$ , dejando una vacante en la capa L. Alternativamente, si el átomo tiene suficientes electrones, la vacante en la capa K puede ser llenada por un electrón del nivel M, lo que resulta en la emisión de la línea  $K_{\beta}$ . Además, los iones con vacantes en los niveles L o M pueden emitir radiación cuando estas vacantes son ocupadas por electrones que caen desde órbitas más alejadas.

En un tubo de rayos X, Figura 5 los electrones se emiten desde un cátodo y se aceleran hacia un ánodo mediante un campo eléctrico creado por un potencial positivo del ánodo con respecto al cátodo. Al golpear el objetivo del ánodo, los electrones interactúan con sus átomos y pierden su energía a través de varios procesos.

Primero, los electrones incidentes pueden experimentar dispersión elástica o inelástica en los núcleos del objetivo e incluso retrodispersarse en la dirección opuesta. La dispersión elástica predomina sobre la inelástica, ya que no implica pérdida de energía. Solo una pequeña parte de los electrones incidentes participa en la dispersión inelástica, desacelerándose continuamente en un fuerte campo de Coulomb de los núcleos y perdiendo gradualmente su energía. Este proceso genera el espectro continuo, conocido como Bremsstrahlung (radiación de frenado).

En segundo lugar, los electrones incidentes interactúan con los electrones del objetivo transfiriéndoles su energía. El proceso predominante consiste en colisiones sucesivas con electrones más externos, con pequeñas pérdidas de energía en cada colisión. Sin embargo, ocasionalmente, un electrón interno es expulsado de su órbita debido a una colisión, ionizando así el átomo. Luego, otro electrón orbital llena la vacante, emitiendo un cuanto de rayos X. Este proceso da lugar a las líneas características en el espectro de emisión de rayos X (Beckhoff, 2006).

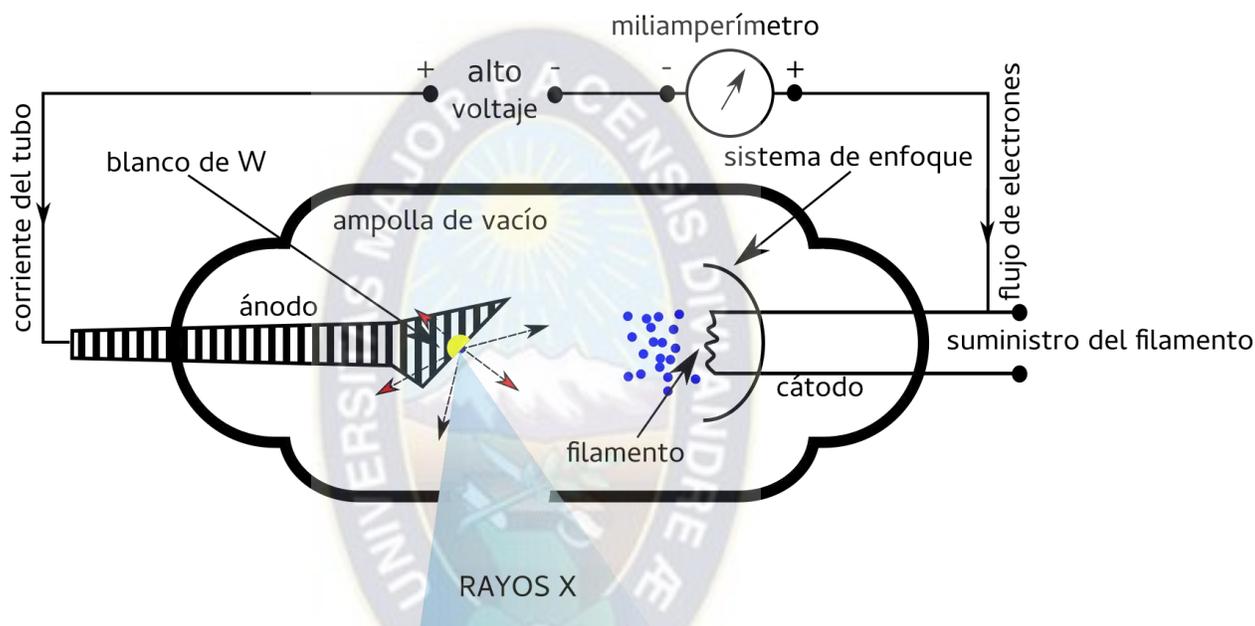


Figura 5: Esquema de un tubo de rayos X de Tungsteno.

Fuente: (Dosimetría, 2024)

### 2.3.3. Fluorescencia de rayos X

El análisis de fluorescencia de rayos X se basa en la emisión secundaria o fluorescencia de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo, y los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, disipando el exceso energético en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados.

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. Esta técnica es utilizada para analizar la composición elemental de muestras, ya sean sólidas o líquidas, sin requerir preparación previa de la muestra, siempre y cuando ésta tenga un tamaño inferior al del portamuestras (Brouwer, 2010).

Los orbitales internos pueden llenar las vacantes en los orbitales de menor energía. En la Figura 6 se puede observar algunas transiciones importantes que dan lugar a diferentes tipos de radiación características donde K es el orbital más cercano al núcleo y  $K\alpha_1$  es la transición más probable. Se puede observar las líneas horizontales representan el nivel de energía y subniveles energéticos de K, L M y N dentro de un átomo mientras que las flechas muestran las transiciones energéticas de un nivel de energía inicial a un nivel de energía final. Las transiciones principales son de los niveles L al nivel K, esta transición se denomina  $K\alpha$ , y dependiendo al subnivel de la transición inicial de L a K tiene una enumeración  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . Para una transición de M a K se llama  $K\beta$  y una transición de M a L se llama  $L\alpha$  y así sucesivamente. Cada una de estas transiciones produce un fotón de rayos X con una energía característica, igual a la diferencia de energía de los orbitales inicial y final (Gullayanon, 2011).

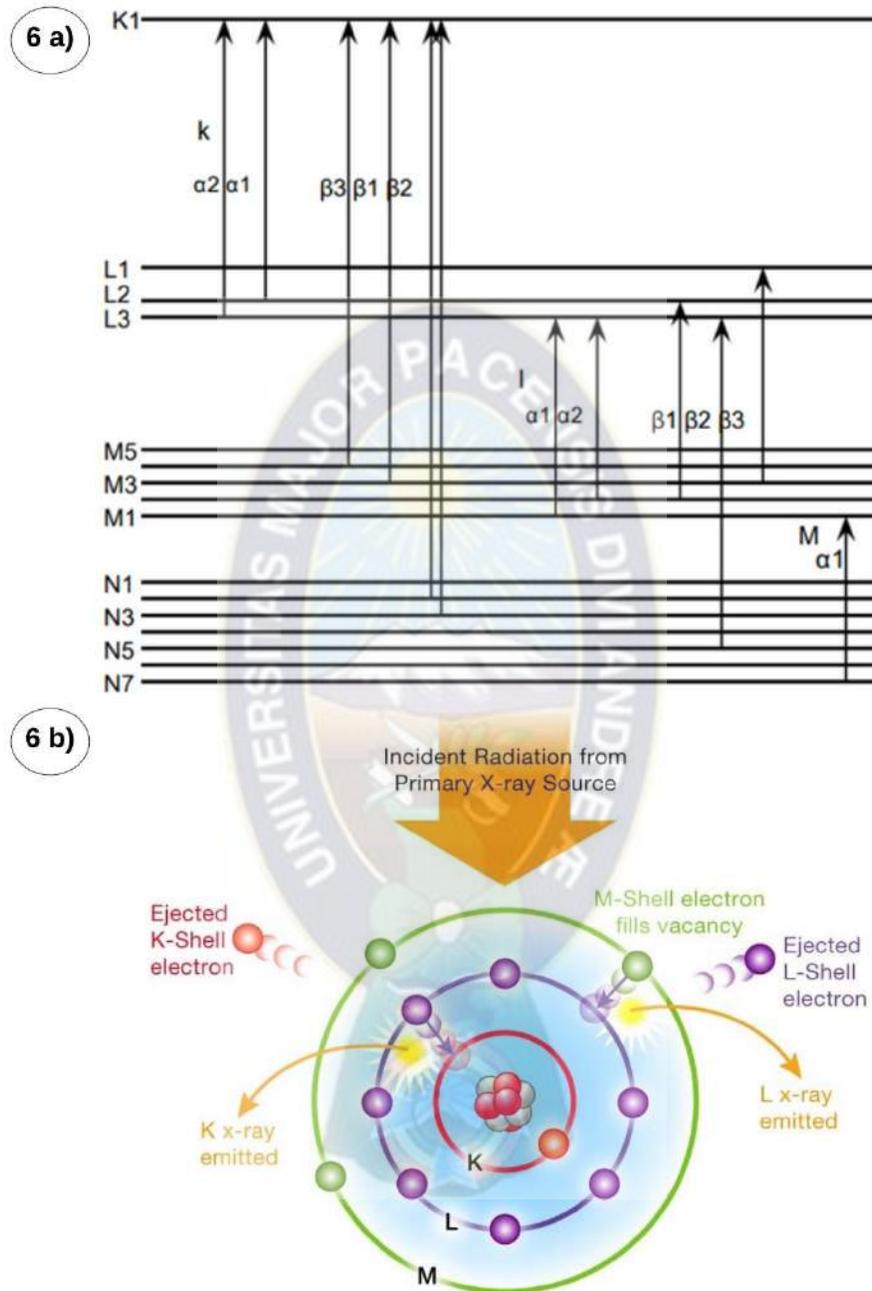


Figura 6: a) Diagrama de energía de transición de FRX, b) Fenómenos fluorescencia en un átomo por radiación incidente.

Fuente: (Symtek, 2024)

### 2.3.4. Tipos de Fluorescencia de Rayos X y su Alcance

La fluorescencia de rayos X (FRX) se clasifica en diferentes métodos de análisis siendo los principales: fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (ED), fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda, FRX Reflexión Total. Por el trabajo realizado describiremos el análisis por FRX ED.

### 2.3.5. Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (FRX-ED) es una técnica analítica no destructiva, lo que quiere decir que no es necesario realizar un tratamiento de muestra como la digestión ácida. En este proceso, una fuente de rayos X emite fotones que interactúan con la muestra, causando la emisión de rayos X secundarios. Estos rayos X secundarios tienen energías específicas que corresponden a los niveles de energía característicos de cada elemento que contienen en la muestra, lo que permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra sin destruirla (Grieken, 2001).

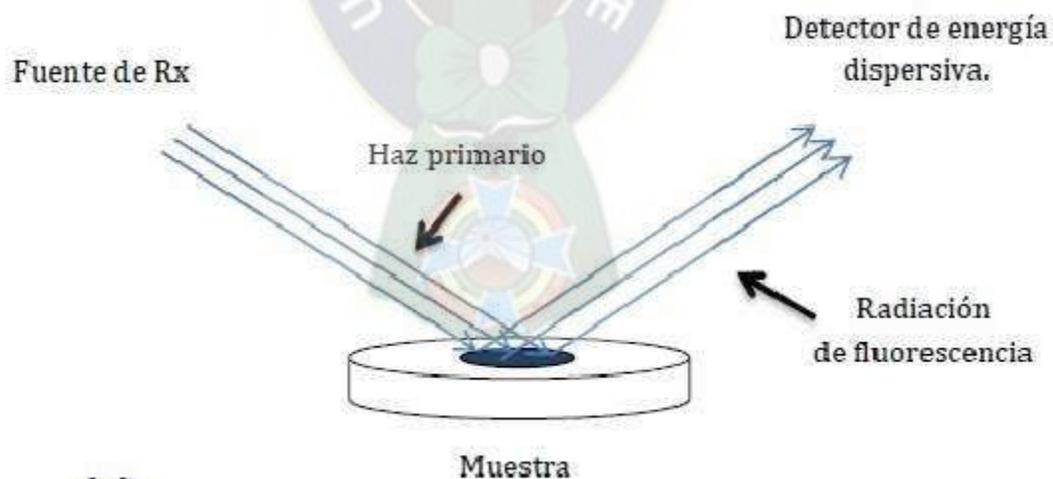


Figura 7: Esquema de fuente de irradiación por FRX.

Fuente: (ResearchGate, s.f.)

El método de FRX-ED funciona de la siguiente manera (Grieken, 2001):

- **Producción de Rayos X:** El proceso inicia con la aceleración de electrones por diferencia de potencial y una corriente eléctrica, la producción de rayos X es producido por el fenómeno de radiación de frenado. La producción de rayos X esta precedida por la ionización de las capas atómicas internas, que puede lograrse mediante partículas cargadas (electrones, protones y partículas  $\alpha$ ) o mediante fotones de suficiente energía.
- **Irradiación con Rayos X:** La muestra es irradiada con un espectro de rayos X, los cuales, dependiendo del equipo, las longitudes de onda pueden ser seleccionado por un monocromador, además de pasar por unos filtros para mejorar el espectro de energías.
- **Absorción y Emisión:** Cuando los rayos X primarios interactúan con la muestra, pueden absorberse por los átomos de la muestra. Si los rayos X primarios tienen suficiente energía, pueden producir los efectos Compton y fotoeléctrico, ionizando el átomo.
- **Transición Electrónica:** Las vacancias creadas en los niveles internos de los átomos se llenan con electrones de los niveles exteriores. En este proceso, los electrones de los niveles exteriores saltan a los niveles internos vacíos, lo que implica la emisión de rayos X secundarios o fluorescentes a partir de los niveles energéticos de los átomos de la muestra.
- **Energía e Intensidad:** La energía y la intensidad de los rayos X fluorescentes dependen de la composición elemental de la muestra. Cada elemento tiene niveles de energía característicos, por la cantidad de partículas en el núcleo y los electrones en los niveles energéticos, por consiguiente, cada elemento produce rayos X fluorescentes de energías características.
- **Detección de la radiación:** la radiación se detecta por un cristal centellador de detector derivado de Silicio (SDD) que recibe todas las energías mediante canales de energía, cada fotón es detectado en un canal energético, la suma de todos los canales forma un espectrograma.
- **Análisis:** El espectrómetro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva mide la energía y la intensidad de los rayos X fluorescentes generados y acumulados en

cada canal de energía en su detección. Al analizar la distribución de energías e intensidades de los rayos X fluorescentes, mediante la proporción directa entre la intensidad y cantidad de átomos en la muestra, se puede determinar la composición elemental de la muestra sin destruirla.

La FRX-ED es ampliamente utilizada en diversas aplicaciones, incluyendo la caracterización elemental de materiales, el análisis de alimentos, la evaluación de la migración de metales en materiales cerámicos, y la investigación y desarrollo en campos como la petroquímica y la industria de los combustibles. La técnica es particularmente útil cuando se requiere un análisis no destructivo y no invasivo, como en el caso de muestras valiosas o de pequeñas cantidades (Grieken, 2001).

Entre los beneficios de la FRX-ED se encuentran su capacidad para analizar muestras en estado natural, sin necesidad de preparación previa, y su alta sensibilidad y precisión en la detección de elementos. Además, la técnica es relativamente económica y no requiere operadores especializados, lo que la hace accesible para un amplio rango de usuarios.

### **2.3.6. Alcance del análisis por FRX-ED**

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva es una técnica que nos permite identificar una amplia variedad de elementos en muestras sólidas, en polvo y líquidas. Según los recursos proporcionados los tipos de elementos que se pueden identificar con FRX-ED incluye (Grieken, 2001):

- Elementos Mayores y Menores. La técnica de FRX-ED es capaz de identificar elementos mayores, menores e incluso trazas en una muestra. Esto significa que se pueden detectar elementos que están presentes en cantidades significativas, así como aquellos que están en concentraciones más bajas.
- Elementos con Numero Atómico Mayores que el Oxígeno ( $Z=8$ ). La FRX-ED es particularmente útil para la identificación cualitativa de elementos con un numero atómico mayor que el oxígeno ( $Z=8$ ). Esto abarca una amplia gama de elementos más pesados que el oxígeno.

- Elementos Específicos. La FRX-ED puede identificar elementos como Pb, Cu, Zn, Fe, Al, Si, K, Mn y muchos otros presentes en la muestra a analizar.

## 2.4. ESPECTROSCOPIA DE MASA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

El ICP-MS (Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente) es una técnica analítica instrumental que combina la ionización de plasma acoplado inductivamente (ICP) con la espectroscopia de masas (MS) para analizar la composición elemental de muestras. Esta técnica es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa elementos en concentraciones muy bajas, desde nanogramos hasta miligramos. El ICP-MS utiliza un plasma acoplado inductivamente como fuente de iones que se envían a un espectrómetro de masas para su análisis. El plasma se forma ionizando una corriente de gas argón lo que produce iones de argón y electrones. La muestra se introduce en el plasma donde la alta temperatura de operación (6000-8000 K) es suficiente para atomizar e ionizar los elementos presentes en la muestra. (Millos, 2012).

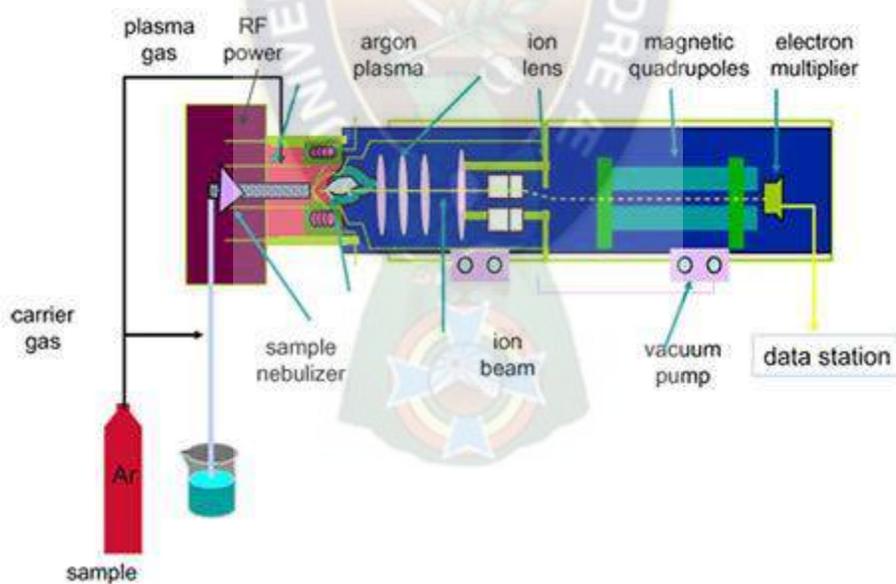


Figura 8: Esquema General del Análisis mediante ICP-MS.

Fuente: (Merck, 2024)

La antorcha del ICP en la Figura 9 muestra un diagrama esquemático de un sistema ICP-MS típico, donde se puede observar la antorcha del ICP a la derecha y el analizador de masas cuadrupolo del espectrómetro de masas y un multiplicador de electrones continuos a la izquierda. Entre estos dos componentes principales está una interfaz de dos etapas que permite la transición entre las condiciones de presión y temperatura.

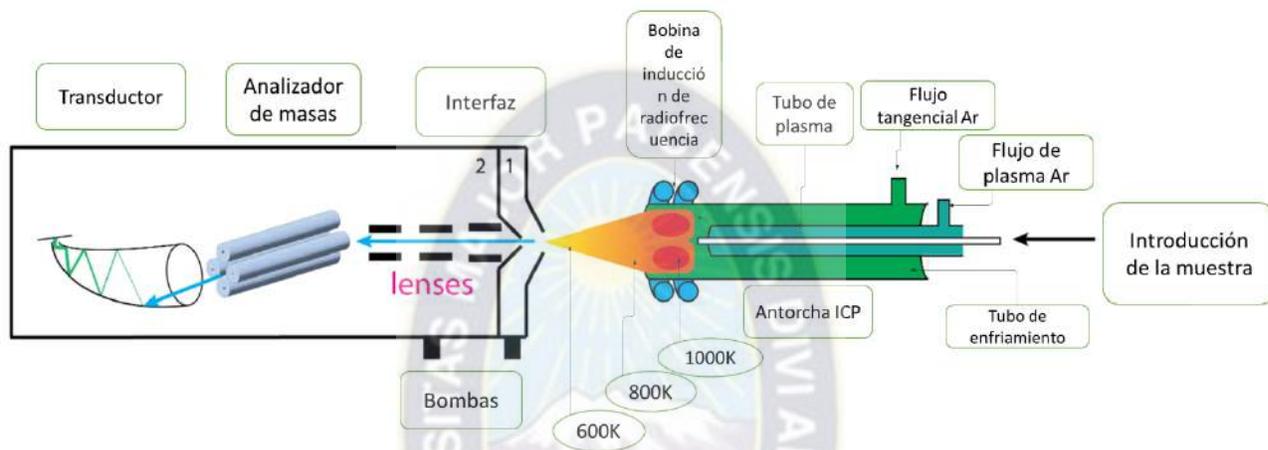


Figura 9: Diagrama esquemático de un ICP-MS.

Fuente: (Harvey, 2024)

La primera etapa de la interfaz consta de dos aberturas en forma de cono: un cono muestreador y un cono skimmer. El plasma caliente al soplete del ICP ingresa a esta etapa a través del cono muestreador, que tiene un orificio de aproximadamente 1 mm de diámetro. Las muestras en forma de solución se introducen en la antorcha ICP mediante un nebulizador. Las muestras sólidas se vaporizan usando un láser en un proceso denominado ablación láser, y el vapor resultante se introduce directamente en la antorcha ICP.

Se utiliza una bomba para reducir la presión en la primera etapa a aproximadamente 1 torr. La expansión del plasma al ingresar en esta etapa resulta en un cierto enfriamiento del plasma. El cono skimmer permite que una pequeña porción del plasma pase a la segunda etapa, la cual se mantiene a la presión de funcionamiento del espectrómetro de masas, aproximadamente  $10^{-5}$  torr. Una serie de lentes de iones se utiliza para estrechar la dispersión cónica del plasma, aislar iones

positivos de electrones, especies neutras y fotones (todos los cuales podrían generar una señal si alcanzan el transductor), y enfocar el haz de iones en la entrada del cuadrupolo (Harvey, 2024).

El ICP-MS iCAP TQ es una técnica de análisis químico que combina la espectrometría de masas con la inducción de plasma para detectar y medir elementos químicos en muestras. El procedimiento seguido es el siguiente:

- **Preparación de la Muestra:** La muestra se preparó realizando una digestión ácida total.
- **Inducción de Plasma:** La muestra se introduce en un plasma inducido por radiofrecuencia, que es un gas caliente y ionizado. Este plasma es capaz de ionizar los átomos de los elementos presentes en la muestra, convirtiéndolos en iones positivos.
- **Separación de Iones:** Los iones producidos en el plasma se separan según su relación masa/carga ( $m/z$ ) utilizando un cuadrupolo, que es un dispositivo que utiliza campos eléctricos y magnéticos para separar los iones según su masa y carga.
- **Detección de Iones:** Los iones separados se detectan utilizando un detector de masa, que cuenta las partículas que pasan a través de él. El detector de masa detecta iones con una masa específica, lo que permite identificar y cuantificar los elementos de la muestra.
- **Análisis de Datos:** Los datos recopilados se procesan utilizando software especializado para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra. El software también puede ser utilizado para eliminar interferencias y mejorar la precisión del análisis.

#### 2.4.1. Aplicaciones y ventajas del ICP-MS

Entre las ventajas del ICP-MS se encuentra su alta sensibilidad, capacidad para analizar una amplia variedad de matrices incluyendo soluciones y sólidos y su capacidad para determinar elementos y concentraciones muy bajas. Sin embargo, también presenta desventajas como la necesidad de un equipo costoso y complejo y la posibilidad de interferencias espectroscópicas como iones isobáricos y iones poliatómicos (Rodríguez, 2012).

## **2.5. ELEMENTOS DE INTERÉS EN MUESTRAS DE SUELOS**

Los elementos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb se encuentran presentes en concentraciones mínimas en el suelo. Este se compone de cinco elementos principales: minerales, agua, aire, materia orgánica y organismos vivos. Estos componentes desempeñan un papel importante en los procesos biológicos, geológicos e industriales. A pesar de su baja concentración, los elementos mencionados tienen una influencia significativa en la salud humana, el medio ambiente y la funcionalidad de diversos materiales. En este apartado se explica la relevancia de estos elementos en diversos contextos, destacando su impacto en la investigación científica y la tecnología (Marino, 2009).

### **2.5.1. Manganeso (Mn) en suelos**

El Manganeso (Mn) es un elemento químico que pertenece al grupo 7 de la tabla periódica con el símbolo Mn siendo un metal de transición, el manganeso comparte propiedades como metal y como no metal y desempeña un papel esencial como elemento traza esencial desempeñando un papel crucial en la salud de los suelos y la vegetación. En estudios afirman que el Mn se presenta en forma de óxidos e hidróxidos, puede formar varios iones simples y complejos y también varios óxidos en el suelo. Los óxidos de Mn en el suelo son en su mayoría amorfos. Los contenidos en los suelos de todo el mundo varían de 411 a 550 mg/kg, los niveles más altos ocurren en los suelos arcillosos y calcáreos (Kabata-Pendias, 2011).

### **2.5.2. Hierro (Fe) en suelos**

El hierro es el metal más importante y uno de los principales constituyentes de la litósfera, el contenido promedio aproximado es del 5%. Se calcula que la abundancia de Fe es alrededor del 4,5% y no se considera oligoelementos en rocas y suelos. Sin embargo, el Fe juega un papel especial en el comportamiento de varios oligoelementos y se encuentra en la posición intermedia entre los macro y micronutrientes en plantas, animales y humanos. La abundancia en promedio del Fe en suelos es aproximadamente 3,5% y es probable que el porcentaje de Fe en suelos arcillosos es aún mayor (Kabata-Pendias, 2011).

La especiación del hierro en los suelos resulta de gran utilidad para la tipología y el diagnóstico de estos. El comportamiento del hierro está estrechamente relacionado con los ciclos del oxígeno, azufre y carbono. Las reacciones del hierro en los procesos de meteorización dependen en gran medida del ambiente y del estado de oxidación del hierro. Las condiciones oxidantes y alcalinas son determinantes en las reglas que rigen la movilización y fijación del hierro (Kabata-Pendias, 2011).

### **2.5.3. Cobre (Cu) en suelos**

Los valores globales para el contenido promedio total de Cu en suelos de diversos grupos alrededor del mundo varían en un rango de 14 a 109 mg/kg. La concentración de Cu está fuertemente vinculado a la textura del suelo, siendo generalmente más bajas en suelos arenosos ligeros y alcanzando niveles más elevados en suelos arcillosos. La consistencia en la presencia de Cu a gran escala en los suelos señala que dos factores predominan, el material parental y los procesos de deformación del suelo, determinan el estado inicial de Cu en estos suelos. Además, la fracción de arcilla desempeña un papel significativo en la determinación de Cu en los suelos. (Kabata-Pendias, 2011).

### **2.5.4. Zinc (Zn) en suelos**

Los valores globales para el contenido medio del Zn en suelos de diversos grupos del mundo oscilan entre 60 y 89 mg/kg. La concentración de Zn guarda estrecha relación con la textura del suelo, siendo más baja en suelos arenosos. Su concentración elevada se ve a menudo en suelos calcáreos y orgánicos. Se cree que el Zn más común y móvil en el suelo se encuentra en forma de iones libres y complejos en las soluciones del suelo, sin embargo, otras especies iónicas pueden aparecer tanto de manera no específica. Las cantidades de Zn presentes en los suelos son comparables a las reportadas para el Cu, pero el Zn tiende a encontrarse en sustancias más fácilmente solubles. Los estudios sobre la adsorción del Zn en  $TiO_2$  indican que bajo mayor temperatura el Zn se vuelve más móvil. A pesar del Zn tiende a ser altamente móvil en la mayoría de los suelos las fracciones arcillosas y la materia orgánica del suelo tienen la capacidad de retener Zn de manera significativa (Kabata-Pendias, 2011).

### 2.5.5. Arsénico (As) en suelos

El valor medio típico del contenido total del arsénico en diversos tipos de suelos se estima en 6,83 mg/kg. El contenido de fondo de varios grupos de suelos muestra una variación considerable oscilando entre <0,1 y 67 mg/kg, siendo los más elevados en los histosoles (suelos ricos en materia orgánica y residuos vegetales más o menos descompuestos). En particular el As del suelo es más baja, 4,4 mg/kg en los podsoles (mezcla de suelo amorfo de materia orgánica y aluminio con presencia o no de hierro), mientras que en los histosoles es la más alta registrando 9,3 mg/kg.

Los minerales y componentes de As presentan una alta solubilidad y la arsenopirita puede oxidarse con facilidad mediante la acción tanto del oxígeno ( $O_2$ ) como del ion férrico ( $Fe^{3+}$ ). No obstante, su movilidad se ve significativamente restringida debido a la fuerte sorción ejercida por las arcillas, hidróxidos y materia orgánica del suelo. Aunque el arsénico se encuentra predominantemente asociado con la fracción mineral pesada del suelo, es importante señalar que una proporción significativamente mayor del As total 27 a 90% en los suelos queda fijado por la fracción granulométrica de arcilla de tamaño inferior a 0,001 mm. La correlación positiva observada entre el arsénico y el óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ), principales componentes del material del suelo amorfo sugieren una estrecha relación con el  $FeO_x$  (Kabata-Pendias, 2011).

### 2.5.6. Plomo (Pb) en suelos

El contenido promedio de Pb en la corteza terrestre se estima en 15 mg/kg. La presencia abundante de este elemento en la corteza terrestre sugiere una inclinación hacia su concentración en la serie acida de rocas ígneas y arcillosas. En cuanto a los sedimentos las concentraciones de Pb varían entre 10 a 25 mg/kg en rocas arcillosas y entre 14 a 40 mg/kg en rocas ígneas. En el medio ambiente el Pb se presenta en forma de  $Pb^{2+}$ .

El Pb es el menos móvil en comparación con otros metales traza presentes en los suelos, su capacidad de sorción es inferior a la del Zn y Cu la distribución de las especies de plomo puede variar significativamente en tipos de suelo, el Pb se encuentra asociado con minerales arcillosos, óxido de manganeso, hidróxido de hierro y aluminio, así como la materia orgánica del suelo.

En algunos suelos es posible que el Pb se concentre de manera notable en partículas de carbonato de calcio o en regiones con altas concentraciones de fosfatos. La adición de fosfatos a suelos contaminados con plomo tiene el efecto de reducir ligeramente la fracción fácilmente soluble, mientras que disminuye de manera más significativa las fracciones de óxidos y carbonatos (Kabata-Pendias, 2011).

## **2.6 DIGESTIÓN ACIDA TOTAL EN MUESTRAS DE SUELO ASISTIDA POR MICROONDAS**

La digestión acida total en muestras de suelo asistido por microondas con ácido clorhídrico, fluorhídrico y nítrico es un método efectivo para disolver completamente las muestras de suelos lo que es fundamental para el análisis de elementos traza totales. Este método conocido como digestión acida por microondas (MWD) es el más apropiado para la disolución de este tipo de muestras, ya que los métodos de digestión parcial que utilizan ácidos no disuelven completamente los silicatos.

Este método está basado en el tratamiento de la muestra con  $HNO_3$ ,  $HCl$  y  $HF$  en un horno de microondas es el único que permite una disolución total de las muestras. Este método ha sido utilizado en diferentes estudios para la determinación de elementos traza totales en suelos.

La optimización del procedimiento de MWD es crucial para asegurar la eficiencia de la disolución y la precisión de los resultados. Factores como el volumen de ácido nítrico, el tiempo de digestión, la temperatura y el método de eliminación del exceso de HF pueden influir en la eficiencia de la disolución. La digestión por microondas también se ha utilizado para determinar elementos traza pseudo totales en sedimentos, como Fe, Mn y Zn. Este método presenta ventajas significativas como la posibilidad de controlar de forma precisa parámetros como la presión o la temperatura y la capacidad de digerir la muestra (Gonzales, 2014).

### **2.6.1. Función de los Ácidos**

La selección y combinación de ácidos desempeña un papel fundamental en este proceso. El ácido clorhídrico contribuye a la solubilización de minerales insolubles, mientras que el ácido

fluorhídrico es esencial para atacar silicatos y liberar elementos como el aluminio. Por su parte, el ácido nítrico facilita la oxidación de la materia orgánica asegurando una completa descomposición.

### **2.6.2. Desafíos y Consideraciones de Seguridad**

Aunque la digestión asistida por microondas con ácidos presenta numerosos beneficios y desafíos. La gestión adecuada de los residuos generados y la necesidad de cumplir con rigurosas normas de seguridad son consideraciones esenciales. Los investigadores deben tomar precaución para garantizar la protección del medio ambiente y la seguridad en el laboratorio.

## **2.7. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA**

Los resultados de cualquier ensayo, incluidos los análisis químicos, siempre están influenciados por factores externos. Aunque el personal capacitado puede minimizar estos efectos, algunos errores son inevitables y no detectables a simple vista. Para identificar estos errores, se utiliza la estadística, que ofrece herramientas como la media, mediana, moda, rango, desviación estándar, varianza y coeficiente de variación. A continuación, se describen algunos conceptos estadísticos utilizados en este trabajo.

### **2.7.1. Media Aritmética**

La media aritmética es una medida estadística utilizada para describir la tendencia central de un conjunto de datos. Representa el valor promedio de los datos y se denota con la letra  $\bar{X}$ . Para calcularla, se suman todos los valores de la muestra y se divide el total entre el número de datos. La fórmula para calcular la media aritmética es (Miller, 2022):

$$\text{Media} = \bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (4)$$

Donde  $X_i$  representa cada valor individual y "n" es el número total de valores. La media aritmética es ampliamente utilizada en estadística y muchas otras disciplinas para analizar y comparar datos.

### 2.7.2. Desviación Estándar

La desviación estándar es una medida estadística que indica cuanto se aleja, en promedio, los valores de un conjunto de datos de su media aritmética. En otras palabras, es una medida de dispersión que cuantifica la variabilidad de un conjunto de datos.

Matemáticamente, la desviación estándar ( $\sigma$ ) se define como la raíz cuadrada de la varianza, que a su vez es el promedio de los cuadrados de las desviaciones de cada valor respecto a la media. Formalmente, la fórmula para calcular la desviación estándar de una población es (Miller, 2022).

$$\sigma = Sd = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}} \quad (5)$$

Donde "Sd" es la desviación estándar,  $\bar{X}$  es la media (promedio) y " $(n - 1)$ " es el denominador ajustado para corregir el sesgo. Al cuadrado de la Sd se lo denomina Varianza ( $Sd^2$ )

### 2.7.3. Coeficiente de Variación

El coeficiente de variación (CV) o desviación estándar relativa (RSD) es una medida estadística utilizada para describir la dispersión o variabilidad de una variable en relación con su media. Es una herramienta importante en el análisis de datos para evaluar la estadística y consistencia de una variable. El coeficiente de variación se define como la relación entre la desviación estándar ( $\sigma$ ) y la media ( $\bar{X}$ ) de una variable. La formula para calcular el CV es (Miller, 2022).

$$CV = \%RSD = \frac{Sd}{\bar{X}} * 100\% \quad (6)$$

Donde Sd es la desviación estándar (la raíz cuadrada de la varianza), ( $\bar{X}$ ) es la media de la varianza. El RSD se expresa como un porcentaje y se utiliza para evaluar la variabilidad de una variable en relación con su media. Un RSD bajo indica que la variable tiene una baja variabilidad

y es más estable, mientras que un RSD alto indica que la variable tiene una alta variabilidad y es más inestable.

#### 2.7.4. Exactitud

La exactitud en química analítica se refiere al grado en que el resultado de una medición se aproxima al valor verdadero o al valor aceptado como correcto. Es un indicador de la calidad de los resultados obtenidos en un análisis y es fundamental para asegurar la validez de las conclusiones que se derivan de los datos experimentales.

La exactitud se mide por la proximidad de un resultado medido al valor verdadero. Un resultado es considerado exacto si está muy cerca del valor teórico o estándar.

La exactitud es crucial en química analítica porque garantiza que las mediciones reflejen correctamente la realidad, lo que es esencial en aplicaciones prácticas como la investigación, el control de calidad y la regulación.

Aunque la exactitud en sí misma no se calcula como un número específico, se puede evaluar a través del error absoluto y el porcentaje de error.

- a) **Error Absoluto.** El error absoluto se calcula como la diferencia entre el valor medido y el valor verdadero

$$\text{Error Absoluto} = |\text{Valor Aceptado} - \text{Valor Medio}| \quad (7)$$

- b) **Porcentaje de Error.** El porcentaje de error proporciona una forma de expresar el error absoluto en relación con el valor verdadero.

$$\text{Porcentaje de Error} = \left| \frac{\text{Valor Aceptado} - \text{Valor Experimental}}{\text{Valor Aceptado}} \right| * 100 \quad (8)$$

Valor Aceptado: Este es el valor considerado como verdadero, que puede ser un estándar conocido o un valor teórico (ICP-MS).

Valor Experimental: Este es el valor obtenido a partir de la medición o el experimento realizado (FRX-ED).

Valor Absoluto: Se utiliza para asegurar que la diferencia entre los valores sea positiva, ya que el interés radica en la magnitud del error, no en su dirección (si es positiva o negativa).

### 2.7.5. Prueba "t" para Medidas de Muestras Emparejadas

La prueba "t" para muestras emparejadas se basa en el análisis de la diferencia entre las observaciones emparejadas en dos grupos. La idea subyacente es determinar si la media de esta diferencia es significativamente diferente de cero, lo que indicaría una diferencia sistemática entre los dos conjuntos de datos.

El procedimiento comienza calculando la diferencia entre cada par de observaciones emparejadas. A continuación, se calcula la media y la desviación estándar de estas diferencias. La prueba "t" se lleva a cabo dividiendo la media de las diferencias por la desviación estándar de las diferencias ajustadas por el tamaño de la muestra. Este valor "t" se compara luego con una tabla de distribuciones "t" de Student para determinar si la diferencia observada es estadísticamente significativa (González, 2023).

$$t_{exp} = \frac{|\bar{X}| * \sqrt{n}}{Sd} \quad (9)$$

$t_{exp}$  = Valor de "t" experimental

$\bar{d}$  = Promedio de diferencia

$n$  = Numero de Muestras

## CAPITULO III

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. MUESTREO

Las muestras de sedimentos, suelos mineros y agrícolas fueron recolectados en las cercanías del lago Poopó en el departamento de Oruro y procesadas en el Laboratorio de Hidroquímica y Medio Ambiente del Instituto de Investigaciones Químicas, Carrera de Ciencias Químicas, UMSA.

Las muestras se tomaron a 20 cm de profundidad, cada muestra se constituye de 5 submuestras de las que se tomó una muestra representativa. Se delimito un área cuadrada de 10 m por lado utilizando una cinta métrica, se empleó conos de colores para marcar el centro y las esquinas del cuadrante (Figura 10). Primero, se fijó el centro del cuadrante con un cono. Desde este punto, se mide una distancia de 5 m hacia una dirección para ubicar el primer cono en una esquina. Posteriormente, se midió otros 5 m en un ángulo de 90 grados para llegar a la siguiente esquina, donde se colocó otro cono. Se avanza 10 m en un ángulo de 90 grados hacia la próxima esquina, colocando un cono en ese punto. Luego, se recorrió otros 10 m en ángulo recto para situar el tercer cono en otra esquina. Finalmente, se desplazó 10 m más en ángulo recto para completar el cuadrante, colocando el último cono en la esquina restante. Con los cinco puntos representativos marcados (el centro y las cuatro esquinas), se procedió a tomar las muestras. Se extrajo 5 submuestras de los primeros 20 cm de profundidad, que se mezclan y homogenizan en un contenedor de plástico. La muestra compuesta y representativa se colocó en una bolsa codificada para su posterior análisis en laboratorio, las muestras de suelos y sedimentos son pertenecientes al lago Poopó (Tabla 1).

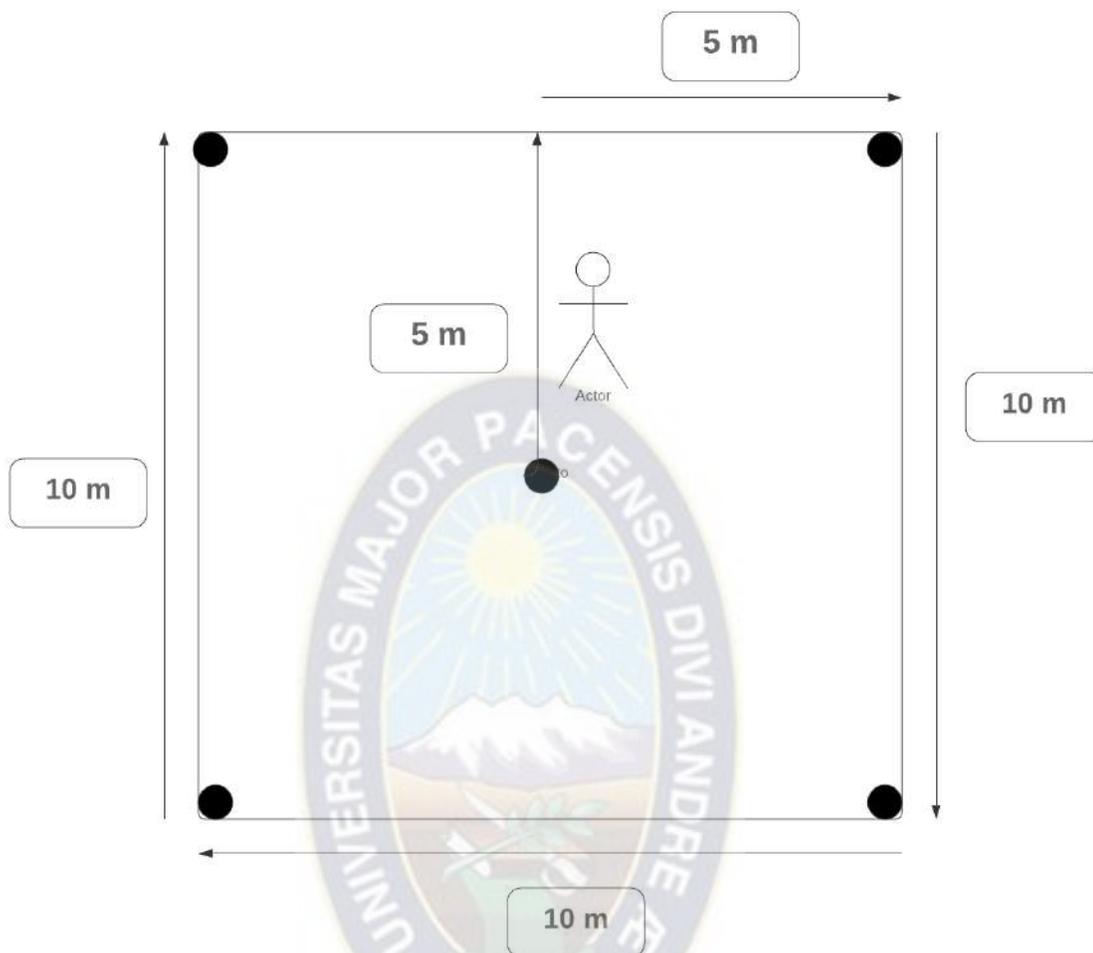


Figura 10: Esquema del muestreo.

En análisis de los elementos de Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb, en matrices de sedimentos, suelos mineros y agrícolas del lago Poopó (Oruro) para la evaluación de las muestras. Estas serán descritas metodológicamente en dos partes, considerando los análisis por las técnicas de ICP-MS y FRX-ED.

Tabla 1: Coordenadas de los puntos de muestreo.

Nº	Muestra	Lat	Lon
1	P3	-18,36332	-67,05108
2	P5	-18,36316	-67,04908
3	P6	-18,36216	-67,04876
4	P8	-18,40252	-67,03289
5	P10	-18,48611	-67,05891
6	P11	-18,48701	-67,05913
7	P17	-18,57476	-67,06748
8	P22	-18,43316	-67,21003
9	P25	-18,41925	-67,21237
10	P32	-18,41125	-67,20452
11	P34	-18,39570	-67,17495
12	P38	-18,37486	-67,13361
13	P40	-18,28063	-67,15024
14	P42	-18,16791	-66,95823
15	P43	-18,16557	-66,95113
16	P44	-18,15858	-66,97817
17	P48	-18,17412	-67,03575
18	P53	-18,20274	-67,07801
19	P57	-18,20600	-67,07493
20	P59	-18,19430	-67,08340
21	P61	-18,31613	-67,01741
22	P64	-18,31891	-67,02311
23	P67	-18,31482	-67,03296
24	P70	-18,30784	-67,01663
25	P77	-18,60549	-66,93203
26	P78	-18,60973	-66,94730
27	P86	-18,61437	-66,96204
28	P89	-18,73944	-66,86996
29	P91	-18,75067	-66,90237

## Tratamiento de las muestras para las dos técnicas analíticas

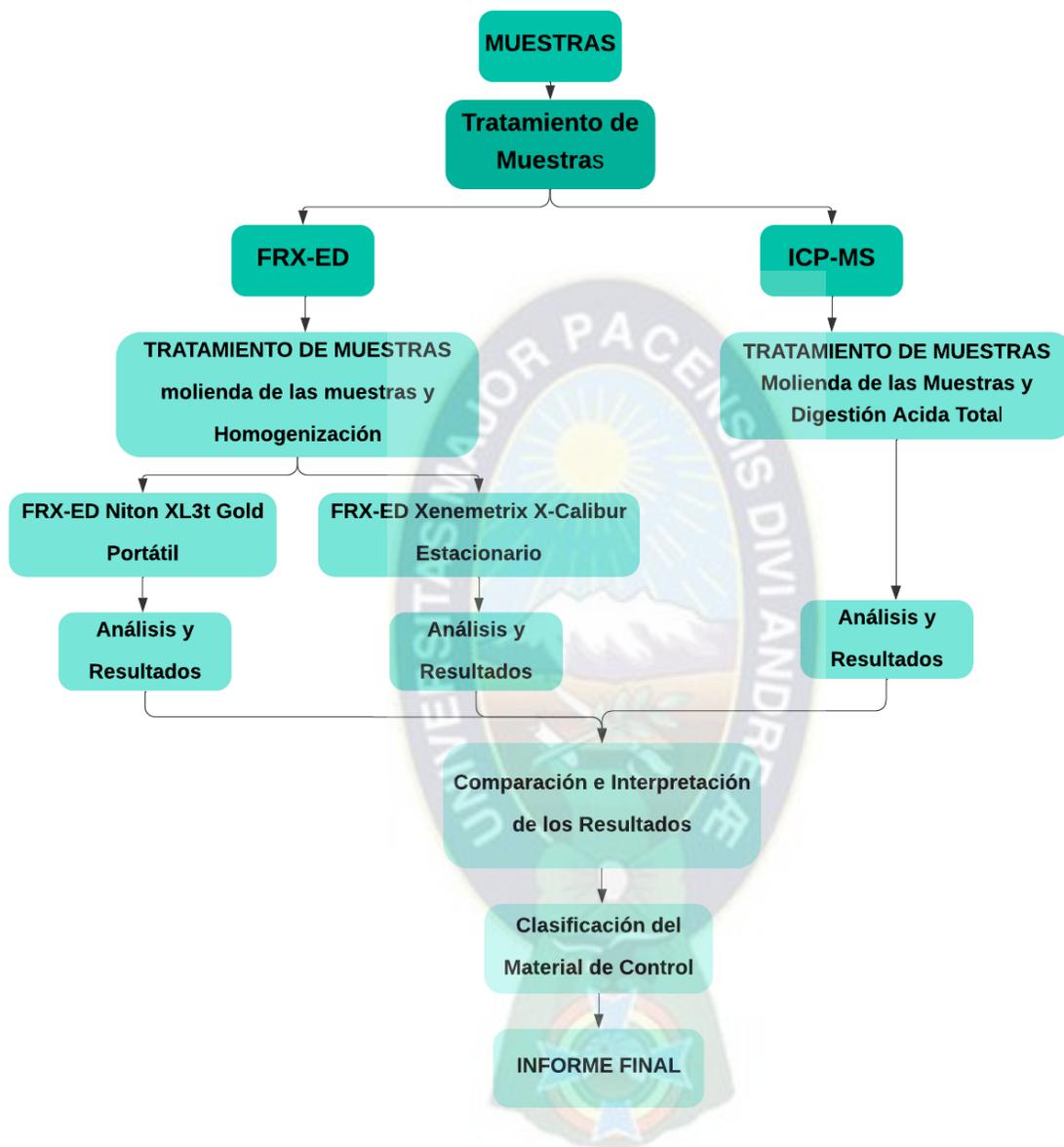


Figura 11: Flujograma de la técnica de análisis

Los equipos, materiales y reactivos son descritos a continuación:

- a) Equipos y materiales.
  - ICP-MS iCPA TQ

- Espectroscopio de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva; Thermo Scientific™ Niton™ XL3t GOLDD+, (FRX portátil) Xenometrix, modelo X-Calibur (FRX mesa).
- Mortero de Ágata
- Portamuestras de polietileno para FRX
- Thin film Mylard FRX 3.5  $\mu\text{m}$

b) Reactivos

- MRC (IAEA REFERENCE SAMPLE)
- MRC (PTNATIAEA21)
- MRC (TILL-4)

### 3.2. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELOS MINEROS Y AGRÍCOLAS POR ICP-MS

En el ámbito de la investigación se emplea el equipo de ICP-MS específicamente el modelo ICPAC-Q de marca Thermo Scientific. Este equipo es fundamental para el análisis multielemental de las muestras, proporcionando una combinación de sensibilidad y precisión en la determinación de concentraciones de elementos en diversas matrices.

Los análisis se realizaron en laboratorio de la universidad de Montpellier Francia, Instituto Francés de Investigación para el Desarrollo (IRD) dentro del marco de la cooperación internacional y convenio entre la UMSA e IRD.

#### 3.2.1. Digestión acida

En los análisis de suelos y sedimentos para el presente trabajo se llevó a cabo la digestión ácida total utilizando  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ . El objetivo de este procedimiento es descomponer las muestras de suelos permitiendo liberar los analitos presentes para su posterior cuantificación. Durante la digestión se añade  $\text{HF}$ , un agente altamente reactivo, para lograr la disolución completa de la matriz del suelo. El  $\text{HF}$  actúa como un reactivo agresivo disolviendo minerales que podrían no ser atacados con otros ácidos, el  $\text{HCl}$  contribuirá en la solubilidad de los minerales y el  $\text{HNO}_3$  facilita la oxidación de la materia orgánica. El proceso de digestión se lo realiza en un microondas

para digestión ácida. Es crucial realizar esta etapa con precaución debido a la naturaleza corrosiva del ácido fluorhídrico (Rodríguez, 2012).

Se pesó 50 mg de muestras de suelo en tubos de microondas de PTFE y se diluyó con 3 mL de  $HNO_3$  concentrado, 1 mL de  $HF$  concentrado y 1 mL de  $HCl$  concentrado, las muestras se calentaron de una temperatura ambiente hasta 200 °C por un tiempo de 25 minutos y se mantuvo la temperatura por 10 minutos posteriormente se enfriaron y se transfirieron a viales de PTFE de 30 mL. Seguidamente, las muestras se evaporaron a una temperatura de 75°C, el residuo sólido se disolvió con 5 mL de  $HNO_3$  1,5 M, los viales se introdujeron a un ultrasonido durante una hora y luego se calentó a una temperatura de 80°C durante toda una noche. Finalmente, las muestras fueron filtradas con filtros de PVDF de 0,22 mm previamente enjuagados con una solución de  $HNO_3$  a 1,5 M (Colin, Resongles, Remi, & Corinne, 2021).

### **3.2.2. Análisis de ICP MS**

Para medir la concentración de los elementos traza (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, Sn y Zn) en las soluciones de digestión de los MRC, se utilizó un ICP-MS iCAP TQ (Thermo Scientific). Las concentraciones de elementos residuales en muestras purificadas con Sb también se determinaron después de evaporar una alícuota (1 ml a 75 °C) y disolver el residuo en 5 ml de  $HNO_3$  1,5 M.

Se empleó una celda de colisión con He como gas de colisión y el modo KED (discriminación de energía cinética) para eliminar la interferencia poliatómica creada en el plasma. La interferencia isobárica entre dos elementos diferentes se corrigió utilizando ecuaciones matemáticas basadas en las proporciones de abundancia natural de los elementos interferentes, las cuales son correcciones rutinarias predeterminadas en el software del instrumento.

Las concentraciones de los elementos se determinaron utilizando una curva de calibración externa analizada cada 20-30 muestras. Para corregir los cambios en la sensibilidad (corrección del estándar interno) debido al efecto de la matriz y la deriva del instrumento, se agregó en línea a las muestras una solución que contenía Be, Sc, Ge, Rh e Ir. Las muestras se diluyeron en 0,15 M

HNO<sub>3</sub> y el material certificado SLRS-6 se analizó sistemáticamente para verificar la precisión de la medición.



Figura 12: Equipo de ICP-MS iCPA TQ laboratorio de la Universidad de Montpellier

### **3.3. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELOS MINEROS Y AGRÍCOLAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX-ED)**

Se cuenta con un lote de 29 muestras de suelos mineros y agrícolas para análisis por la técnica de FRX-ED.

#### **3.3.1. Tratamiento de muestra**

Antes de realizar los análisis correspondientes en la técnica de FRX-ED Xenometrix, modelo X-Calibur (de mesa) y FRX-ED Niton XLt3 GOLDD+ (portátil) se realiza el tratamiento y la preparación de las muestras, siguiendo el siguiente procedimiento:

- Secar las muestras de suelo
- Realizar el cuarteo de las muestras.
- Moler las muestras con ayuda de un mortero de ágata hasta tenerlo homogenizado

- Realizar el armado de las cubetas o portamuestras con un film (Mylar) con un diámetro de 63,5 mm y un espesor de  $4\mu m$  el cual se puso en la parte inferior de la cubeta.
- Por último, se introduce las muestras en las cubetas (Figura 12).

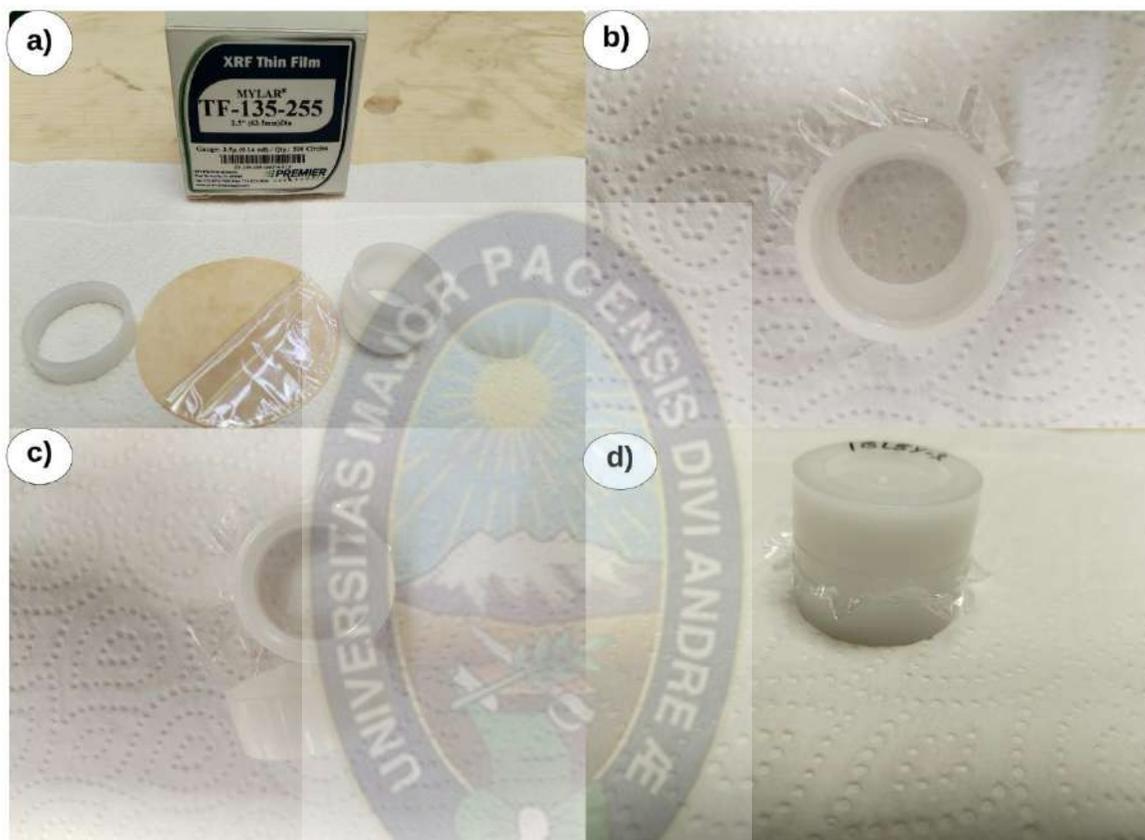


Figura 13: Armado de las cubetas para las muestras, thin film Millard.

### 3.3.2. Análisis Por FRX-ED Portátil Niton XLt3 GOLDD+

Para realizar las lecturas de las muestras con el equipo FRX-ED, primero conecta el equipo portátil al soporte. En la parte superior del equipo portátil conectado al soporte hay un compartimiento donde se introduce la muestra (cubeta). Luego, realiza el disparo utilizando la computadora. El tiempo estimado para la lectura es de aproximadamente 90 segundos, dividido en tres intervalos (Scientific, 2015):

- 30 segundos con el filtro de rango alto, que se utiliza para detectar elementos desde Bario (Ba) hasta Plata (Ag).

- 30 segundos con el filtro de rango principal, que ofrece una sensibilidad óptima para elementos desde Manganeso (Mn) hasta Bismuto (Bi).
- 30 segundos con el filtro de rango bajo, adecuado para elementos desde Titanio (Ti) hasta Cromo (Cr).



Figura 14: FRX-ED Nilton XLt3 GOLDD+ Thermo Fisher Scientific.

### 3.3.3. Análisis por FRX-ED Xenometrix X-Calibur

En el laboratorio de Hidroquímica y Medio Ambiente de la CCQ, se dispone de un equipo de FRX de la marca Xenometrix, modelo X-Calibur. Este equipo cuenta con un carrusel para ocho porta muestras (Figura 14) y con siete estándares internos de aluminio (Al), cobre (Cu), molibdeno (Mo), titanio (Ti), estaño (Sn), aluminio-cobre (Al-Cu) y titanio-estaño (Ti-Sn) a la vez cuenta con filtros de titanio (Ti), hierro (Fe), cobre (Cu), rodio (Rh) y wolframio (W). Este equipo cuenta con un parámetro de emisión de corriente entre 10 a 1000  $\mu A$ , un voltaje entre 3 a 50 kV a la vez nos permite elegir el tiempo de lectura para cada muestra y otras características que destaca este equipo (Xenometrix, 2011).

Este instrumento se empleó para analizar 29 muestras de suelos mineros y agrícolas con el objetivo de determinar los elementos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb. Los parámetros del análisis

incluyeron corrientes de 10, 50, 105, 130 y 200  $\mu\text{A}$ , ajustadas en un solo día, un voltaje de 120 kV y un tiempo de exposición de 120 segundos por muestra. Los datos considerados en el análisis fueron el grosor del área, el número de cuentas y CPS. Los análisis se llevaron a cabo entre los meses de abril a octubre, y los resultados obtenidos se pueden observar en el anexo IV. Cabe destacar que, de los seis elementos de interés, no se logró obtener una repetibilidad y reproducibilidad satisfactorias en las representaciones de las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$  en las respectivas zonas espectrales para Mn, Fe, Cu, Zn y As. Solo para el elemento Pb se obtuvieron resultados aceptables, los cuales se detallarán en el capítulo IV de Resultados.

La metodología y los parámetros empleados en el análisis de Pb se describe a continuación:

- El tiempo de análisis para cada muestra se realizó en 120 segundos.
- Se utilizó el filtro de Rh y Fe dando un mejor resultado con el filtro de Rh.
- Se utilizó una corriente de 200  $\mu\text{A}$ , con un voltaje de 40 kV.
- La curva de calibración para el elemento Pb se utilizó 29 muestras provenientes de las cercanías del Lago Poopó con los parámetros de medición ya descritos.



Figura 15: FRX-ED X-Calibur de la marca Xenometrix, laboratorio de Hidroquímica y Medio Ambiente.

### 3.4. ANÁLISIS DE LA COMPARACIÓN DE MÉTODOS

#### 3.4.1. Prueba t de Student para muestras emparejadas

La prueba t de Student de muestras emparejadas es un método estadístico que se utiliza para comparar la media de dos conjuntos de datos relacionados. Esta prueba es especialmente útil en estudios de diseño de medidas repetidas, donde se busca determinar si hay una diferencia significativa entre las mediciones en las dos condiciones.

Para realizar la prueba t de muestras emparejadas, se sigue el siguiente proceso.

- Preparación de los datos: Los datos deben ser preparados para la prueba. Esto incluye la eliminación de valores atípicos o faltantes, así como la verificación de la normalidad de la distribución de los datos.
- Cálculo de la diferencia: Se calcula la diferencia entre las mediciones en las dos condiciones. Esto puede ser hecho manualmente o utilizando Excel.
- Cálculo de la Media y la desviación estándar: Se calcula la media y la desviación estándar de las diferencias.
- Cálculo de la  $t$ : Se calcula el valor de  $t$  utilizando la fórmula de la prueba t de muestras emparejadas. Esta fórmula incluye la media y la desviación estándar de las diferencias, así como el tamaño de la muestra.
- Determinación de la significación: Se determina si el valor de  $t$  es significativo a un nivel de confianza determinado. Esto se hace comparando el valor de  $t$  con el valor crítico de la distribución  $t$ .
- Interpretación de los resultados: Los resultados se interpretan en función de la hipótesis nula y la hipótesis alternativa. Si el valor de  $t$  es significativo, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que hay una diferencia significativa entre las mediciones en las dos condiciones.

## CAPITULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 4.1. ADQUISICIÓN DE DATOS PARA FRX

Los resultados obtenidos de Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb (Anexo I) en muestras de suelos del lago Poopó se determinaron utilizando el método ICP-MS en el laboratorio HydroSciences de la Universidad de Montpellier - Francia, este análisis es realizado mediante métodos estandarizados, utilizando los MRC NCS-DC-70317, PACS-3, GSD-3. Las concentraciones identificadas mediante el análisis multielemental por ICP-MS permiten evaluar la eficiencia de adquisición de datos del método de FRX-ED, de los equipos de FRX portátil y FRX de mesa.

La adquisición de datos utilizando el equipo de FRX-ED Niton XLt3 GOLDD+ (FRX portátil), han sido obtenidos por triplicado y en unidades de Cuentas Por Segundo (CPS) (Figura 15).

En la Figura 16 se grafican las concentraciones de mg/kg versus las CPS de técnicas de ICP-MS y FRX-portátil, para los analitos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb, de las cuales el modelo que más se ajusta al conjunto de datos para los analitos de Mn, Fe, Cu, Zn y Pb es la regresión polinomial cuadrática con excepción de As, la mejor representación para este analito es una regresión lineal. Las regresiones polinomial cuadrática y lineal para sus respectivos analitos, son utilizadas como curvas de calibración para obtener las concentraciones de los analitos en mg/kg de las muestras de suelos (Anexo II).

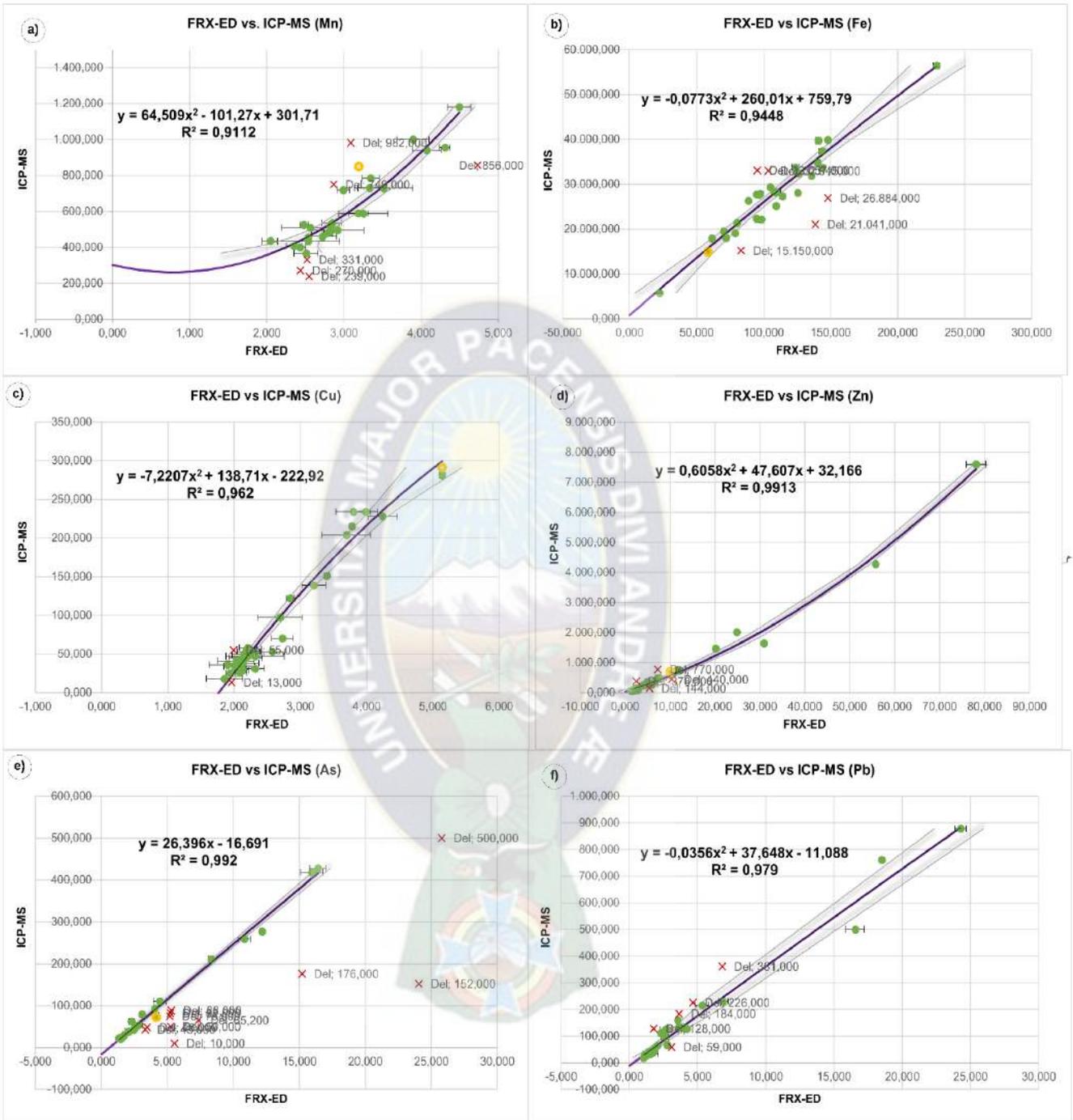


Figura 16: Adquisición de datos con las muestras del lago Poopó: a) Manganeso, b) Hierro, c) Cobre, d) Cinc, e) Arsénico, f) Plomo (Eje X: FRX-ED vs Eje Y: ICP-MS).

Se pueden observar algunos puntos eliminados en color rojo. Estos puntos fueron descartados porque excedían el 25% de margen de error y se salían de la banda de confianza como se puede ver en la Figura 16.

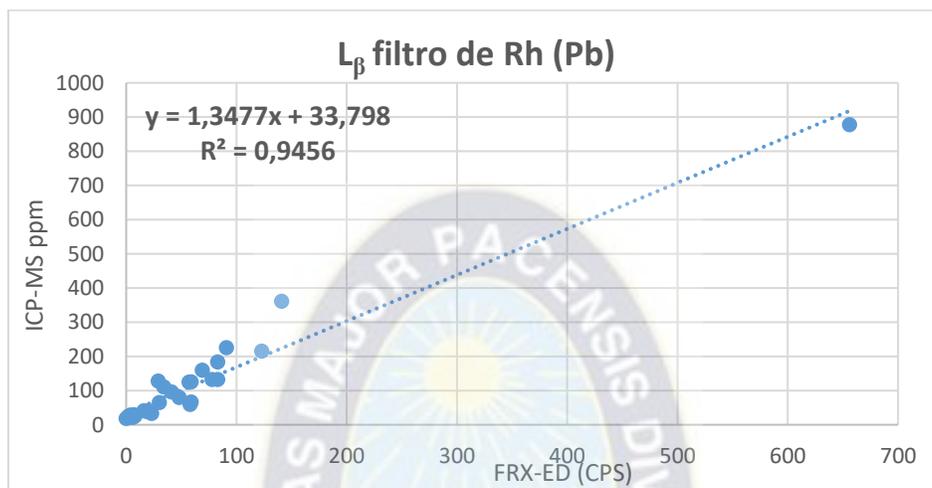


Figura 17: Curva de calibración para plomo con filtro de Rh FRX-ED X-Calibur.

Por otro lado, la adquisición de datos de Pb en el equipo de FRX-ED Xenometrix X-Calibur (FRX Estacionario) requiere condiciones específicas de adquisición de datos para evaluar las CPS en el canal de energía perteneciente a  $L_{\beta}$ . La determinación se realizó en un tiempo de 120 segundos utilizando un filtro de Rh, una corriente de 200  $\mu$ A y un voltaje de 40 kV.

Con los datos obtenidos de CPS, se logró realizar una comparación de técnicas entre ICP-MS y FRX-ED Estacionario (Figura 17). La regresión lineal obtenida se utilizó como curva de calibración para obtener los resultados de las concentraciones en mg/kg para Pb (Anexo II).

## 4.2. CONCENTRACIONES OBTENIDAS POR LA TÉCNICA FRX-RD

### 4.2.1. FRX-ED Portátil

Las comparaciones entre los resultados de las técnicas FRX-ED (FRX portátil) e ICP-MS, se pueden observar para Mn (Tabla 2, Figura 18), Fe (Tabla 3, Figura 19), Cu (Tabla 4, Figura 20), Zn (Tabla 5, Figura 21), As (Tabla 6, Figura 22) y Pb (Tabla 7, Figura 23). Las comparaciones de

los seis analitos se presentan en valores de concentración en mg/kg para las dos técnicas analíticas, y son evaluadas mediante regresión lineal (líneas punteadas azules), la regresión lineal y los coeficientes de correlación describen la aproximación de los resultados obtenidos por las dos técnicas evaluadas.

De acuerdo con los resultados, las muestras de suelos del Lago Poopó tienen cantidad de muestra y el tratamiento estandarizado de estas muestras las convierten en candidatas para ser utilizadas como MRI para futuros ensayos por FRX-ED.

### **Resultados para Manganeso (Mn)**

Con los resultados de la curva de calibración para Mn, se lograron calcular los valores de las concentraciones de Mn en mg/kg (ppm) y se compararon los resultados de FRX-ED e ICP-MS; del total de las muestras se han seleccionaron las 13 muestras que tienen las mejores respuestas de valores de concentración (Tabla 2).

En la tabla 2, se observa que la tendencia de los resultados medidos por FRX-ED es mayor en algunos casos que los obtenidos por ICP-MS para el analito de Mn. Sin embargo, existen resultados de FRX-ED que son ligeramente menores que los de ICP-MS, acercándose a una relación de 1:1. Estas muestras de suelos mineros y agrícolas tienen una pendiente de regresión lineal de 1,0387, un intercepto de -37.915 y un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,9879 (Figura 18). La evaluación estadística mediante la prueba t de Student para muestras emparejadas mostró que  $t_{exp}$  es menor a la  $t_{crit}$  (Anexo IV Mn), lo que indica que se acepta la hipótesis nula " $H_0$ ", es decir, que no existe diferencia significaba en los resultados entre las dos técnicas para el analito de Mn en las 13 muestras de la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de las determinaciones de Mn por dos técnicas analíticas

Muestra Mn	FRX-ED mg/kg	ICP-MS mg/kg
p42	536,0	535
p11	959,4	940
p38	466,9	509
p10	1149,3	1180
p78	519,8	479
p64	633,7	589
p44	742,0	729
p40	437,1	400
p34	420,0	407
p32	460,5	434
p25	459,2	454
p22	504,0	460
p17	530,6	512
MRC	FRX-ED mg/kg	Valor Certificado mg/kg
PTNATIAEA21	680,5	730
IAEA Ref Sample	293,9	435
TILL-4	531,3	490

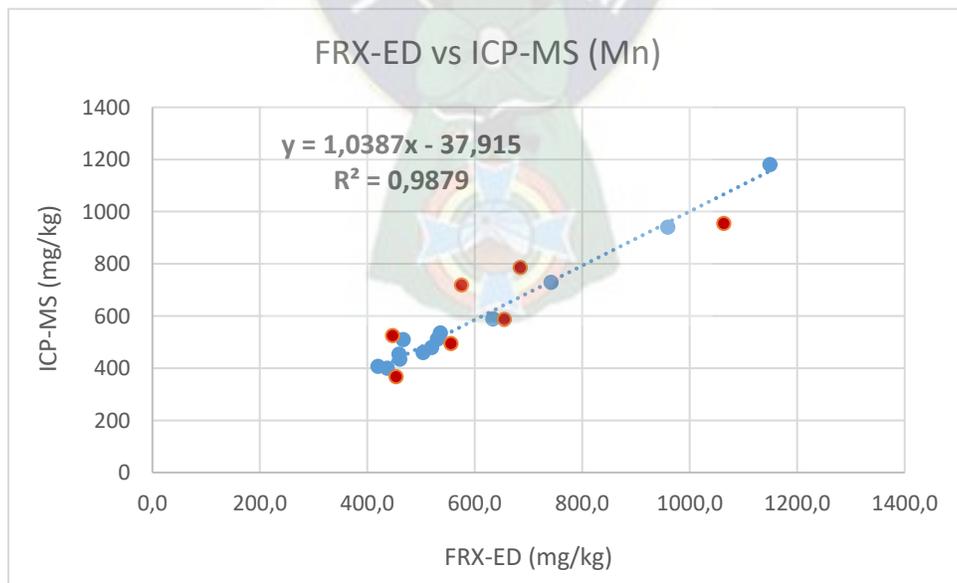


Figura 18: Relación de la concentración de Mn entre FRX-ED vs ICP-MS.

En la Figura 18, se observan 13 puntos azules conectados por una línea punteada, los cuales muestran una correlación adecuada para una regresión lineal. Los puntos rojos representan datos eliminados ya que superan el 10% de margen de error permitido calculados a partir de la ecuación 8.

$$PTNATIAEA21 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{730}{3,332} = 219,1$$

$$IAEA \text{ Ref Sample} = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{435}{2,046} = 212,6$$

$$TILL - 4 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{490}{2,828} = 173,3$$

$$p34 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{434}{2,35} = 184,7$$

$$p10 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{1180}{4,494} = 262,6$$

Se utilizaron los estándares PTNATIAEA21, IAEA Ref. Sample y TILL-4 para analizar la relación entre la concentración del estándar (mg/kg) y la intensidad de la señal (CPS). Al dividir la concentración por la intensidad de la señal, se obtuvo un factor que representa la pendiente en ese punto específico, resultando en valores de 173,267 (rango bajo); 212,601 y 219,088 (rango alto). Estos valores muestran que el rango no varía mucho entre los estándares, lo que indica una proporcionalidad directa entre la intensidad de la señal y la concentración: a mayor concentración, mayor es la intensidad de la señal.

Se realizaron los mismos cálculos para las muestras p34 y p10, obteniendo resultados aproximados a los de los MRC.

## Resultados para Hierro (Fe)

Con los resultados obtenidos en la curva de calibración para Fe se logró calcular los valores de las concentraciones de Fe en mg/kg (ppm) y se realizó la comparación entre resultados de ICP-MS y FRX-ED del total de las muestras se seleccionó las siguientes 17 muestras que mostraron resultados comparables (Tabla 3).

En la Tabla 3, se observa que los resultados medidos por FRX-ED son ligeramente menores que los obtenidos por ICP-MS para el analito de Fe, aunque con una variación mínima. En la Figura 19, las muestras de suelos mineros y agrícolas tienen una pendiente de regresión lineal de 0,9875, un intercepto de 588,6 y un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,9609. La evaluación estadística mediante la prueba t de Student para muestras emparejadas mostró que  $t_{exp}$  es menor a la  $t_{crit}$  (Anexo IV Fe), lo que indica que se acepta la hipótesis nula " $H_0$ ". Es decir, no existe una diferencia significativa en los resultados entre las dos técnicas para el analito de Fe en las 17 muestras de la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de las determinaciones de Fe por dos técnicas analíticas

Muestra Fe	FRX-ED mg/kg	ICP-MS mg/kg
p53	56234,4	56421
p67	35683,4	34846
p86	31721,0	33758
p89	19048,0	17983
p43	25379,0	27926
p11	34628,4	31846
p57	37521,8	39887
p38	27202,2	29389
p5	20771,2	19108
p8	29413,6	27271
p10	36494,1	37376
p70	36517,5	33623
p44	32262,4	32443
p25	25133,5	27665
p22	28230,1	28119
p17	21061,0	21392
p6	18669,1	19525

MRC	FRX-ED mg/kg	Valor Certificado mg/kg
PTNATIAEA21	15695,2	14900
IAEA Ref. Smpl.	6539,1	5752
TILL-4	35838,8	39700
SdAR-M2	16450,7	17900

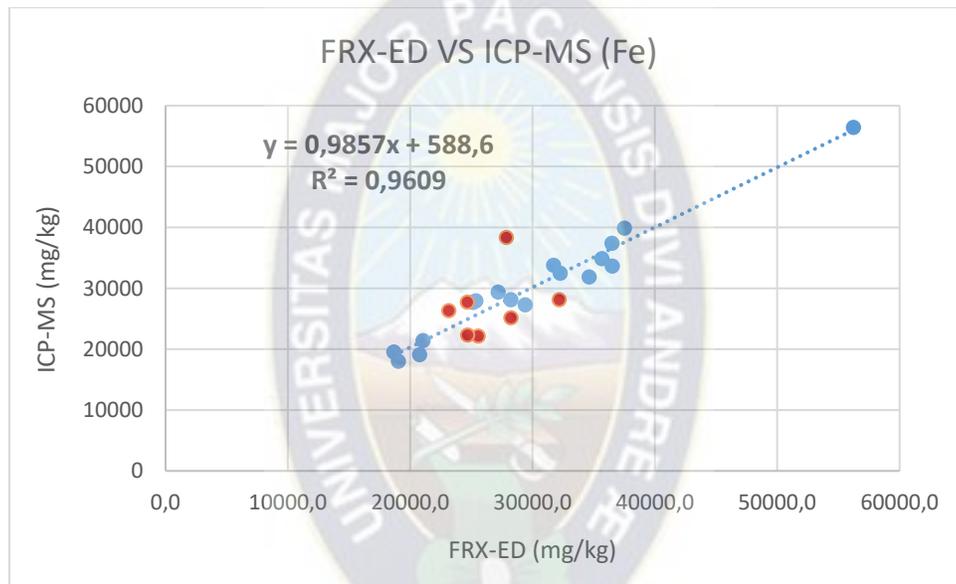


Figura 19: Relación de la concentración de Fe entre FRX-ED vs ICP-MS

En la Figura 19, se observan 17 puntos azules conectados por una línea punteada, los cuales muestran una correlación adecuada para una regresión lineal. Los puntos rojos representan datos eliminados ya que superan el 10% de margen de error permitido calculados a partir de la ecuación 8.

$$PTNATIAEA21 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{14900}{58,457} = 254,9$$

$$IAEA \text{ Ref Smpl} = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{5752}{22,376} = 257,1$$

$$TILL - 4 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{39700}{140,810} = 281,9$$

$$SdAR - M2 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{17900}{61,471} = 291,2$$

$$p6 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{19525}{70,351} = 277,5$$

$$p53 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{56421}{228,945} = 246,4$$

Se utilizaron los estándares PTNATIAEA21, IAEA Ref. Sample, TILL-4 y SdAR-M2 para analizar la relación entre la concentración del estándar (mg/kg) y la intensidad de la señal (CPS). Al dividir la concentración por la intensidad de la señal, se obtuvo un factor específico para cada estándar, resultando en valores de 254,888 (rango bajo); 257,061; 281,90 y 291,194 (rango alto). Estos valores muestran que el rango no varía mucho entre los estándares, lo que indica una proporcionalidad directa entre la intensidad de la señal y la concentración: a mayor concentración, mayor es la intensidad de la señal.

Se realizaron los mismos cálculos para las muestras p6 y p53, obteniendo resultados aproximados a los de los MRC.

Los MR generan un factor de concentración de 254,51 a 268,49 los datos de las muestras están muy cerca de este rango siendo el p6 y p53 siendo la concentración más baja y alta respectivamente.

### **Resultados para Cobre (Cu)**

Con los resultados obtenidos en la curva de calibración para Cu se logró calcular los valores de las concentraciones de Cu en mg/kg (ppm) y se realizó la comparación entre resultados de ICP-MS y FRX-ED del total de las muestras se seleccionó las siguientes 11 muestras tal como se muestra en la Tabla 4.

En la Tabla 3, se observa que los resultados medidos por FRX-ED son en algunos casos mayores que los obtenidos por ICP-MS para el analito de Cu. Sin embargo, también hay resultados de FRX-ED que son ligeramente menores que los de ICP-MS, acercándose a una relación de 1:1. Estas muestras de sedimentos, suelos mineros y agrícolas tienen una pendiente de regresión lineal de 1,0815, un intercepto de 5,503 y un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,993 (Figura 20). La evaluación estadística mediante la prueba t de Student para muestras emparejadas mostró que la  $t_{exp}$  es menor a la  $t_{crit}$  (Anexo IV Cu), lo que indica que se acepta la hipótesis nula " $H_0$ ". Es decir, no existe una diferencia significativa en los resultados entre las dos técnicas para el analito de Cu en las 11 muestras de la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados de las determinaciones de Cu por dos técnicas analíticas.

<b>Muestra Cu</b>	<b>FRX-ED mg/kg</b>	<b>ICP-MS mg/kg</b>
p67	191,0	204
p42	33,8	34
p57	147,2	139
p10	198,0	215
p70	37,4	35
p44	55,5	52
p40	40,0	38
p34	47,9	47
p32	44,4	45
p3	98,1	97
p11	113,3	122
<b>MRC</b>	<b>FRX-ED mg/kg</b>	<b>Valor Certificado mg/kg</b>
PTNATIAEA21	298,9	281
IAEA Ref Smpl	164,9	151
TILL-4	215,1	234
SdAR-M2	235,3	228

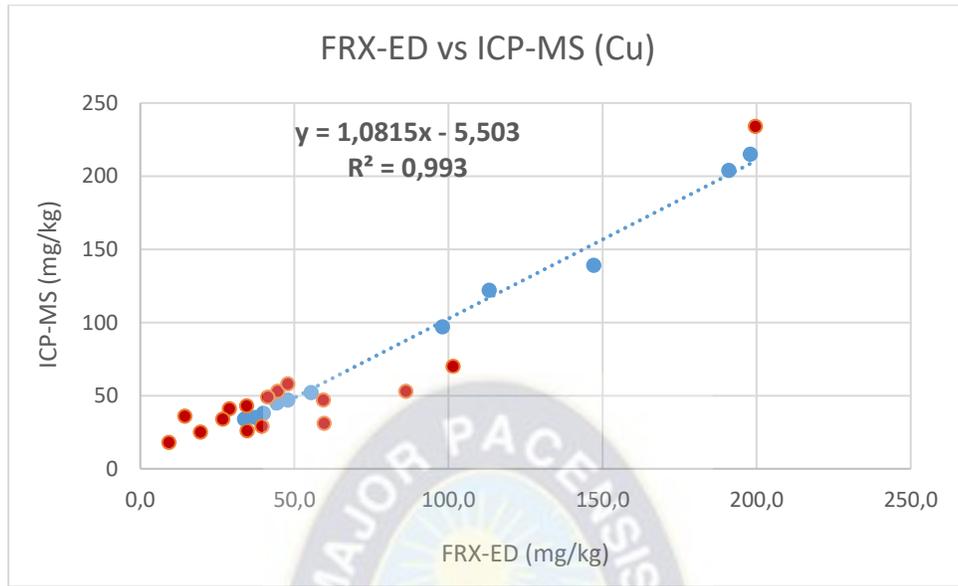


Figura 20: Relación de la concentración de Cu entre FRX-ED vs. ICP-MS.

En la Figura 20, se observan 11 puntos azules conectados por una línea punteada, los cuales muestran una correlación adecuada para una regresión lineal. Los puntos rojos representan datos eliminados, ya que superan el 10% de margen de error permitidos calculados a partir de la ecuación 8.

$$PTNATIAEA21 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{281}{5,135} = 54,7$$

$$Ref. Sample = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{151}{3,396} = 44,5$$

$$TILL - 4 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{234}{3,984} = 58,7$$

$$SdAR - M2 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{228}{4,238} = 53,8$$

$$p42 = \frac{\text{Concentración}}{CPS} = \frac{34}{2,075} = 16,4$$

$$p10 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{215}{3,777} = 56,9$$

Se utilizaron los estándares PTNATIAEA21, IAEA Ref. Sample, TILL-4 y SdAR-M2 para analizar la relación entre la concentración del estándar (mg/kg) y la intensidad de la señal (CPS). Al dividir la concentración por la intensidad de la señal, se obtuvo un factor específico para cada estándar, resultando en valores de 44,464 (rango bajo); 54,722; 53,799 y 58,735 (rango alto). Estos valores muestran que el rango no varía mucho entre los estándares, lo que indica una proporcionalidad directa entre la intensidad de la señal y la concentración: a mayor concentración, mayor es la intensidad de la señal.

Se realizaron los mismos cálculos para las muestras p42 y p10, obteniendo resultados aproximados a los de los MRC.

### **Resultados para Zinc (Zn)**

Con los resultados obtenidos en la curva de calibración para Zn se logró calcular los valores de las concentraciones de Zn en mg/kg (ppm) y se realizó la comparación entre resultados de ICP-MS y FRX-ED del total de las muestras se seleccionó las siguientes 7 (Tabla 5).

En la Tabla 5, se observa que los resultados medidos por FRX-ED son en algunos casos mayores que los obtenidos por ICP-MS para el analito de Zn. Sin embargo, también hay resultados de FRX-ED que son ligeramente menores que los de ICP-MS, acercándose a una relación de 1:1. Estas muestras de sedimentos, suelos mineros y agrícolas tienen una pendiente de regresión lineal de 1,0001, un intercepto de -13,83 y un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,9979 (Figura 21). La evaluación estadística mediante la prueba t de Student para muestras emparejadas mostró que la  $t_{exp}$  es menor a la  $t_{crit}$  (Anexo IV Zn), lo que indica que se acepta la hipótesis nula " $H_0$ ". Es decir, no existe una diferencia significativa en los resultados entre las dos técnicas para el analito de Zn en las 7 muestras de la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de las determinaciones de Zn por las dos técnicas analíticas.

Muestra Zn	FRX-ED mg/kg	ICP-MS mg/kg
p42	147,3	154
p11	4.568,1	4279
p57	256,7	280
p10	7.444,8	7597
p70	288,2	307
p17	260,8	245
p6	217,1	225
MRC	FRX-ED mg/kg	Valor Certificado mg/kg
PTNATIAEA21	574,8	620
IAEA Ref Smpl	373,8	375
TILL-4	125,9	70

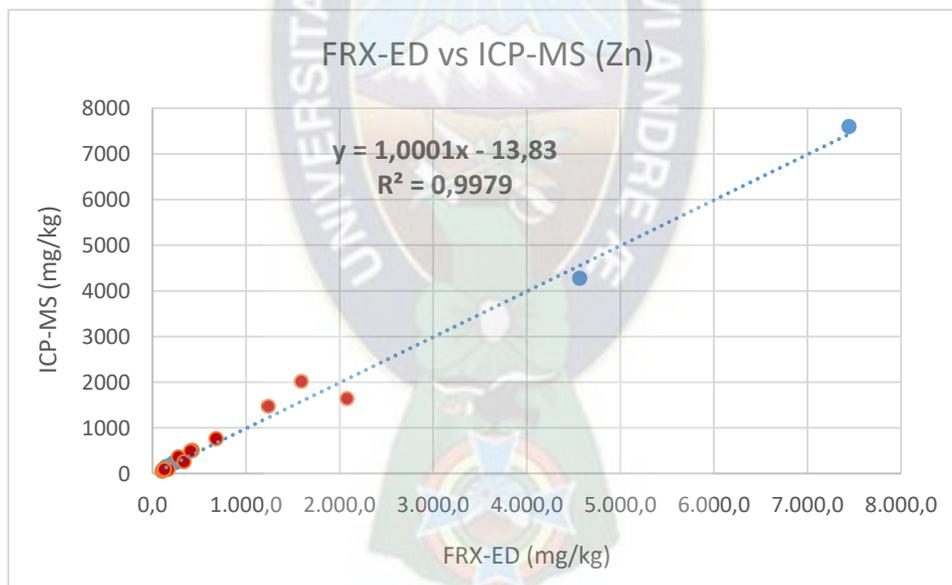


Figura 21: Relación de la concentración de Zn entre FRX-ED vs. ICP-MS.

En la Figura 21, se observan 7 puntos azules conectados por una línea punteada, los cuales muestran una correlación adecuada para una regresión lineal. Los puntos rojos representan datos eliminados, ya que superan el 10% de margen de error permitido calculados a partir de la ecuación 8.

$$\text{PTNATIAEA21} = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{620}{10,101} = 61,4$$

$$\text{IAEA Ref Smpl} = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{375}{6,618} = 56,7$$

$$\text{TILL} - 4 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{70}{1,922} = 36,4$$

$$\text{p6} = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{225}{3,709} = 60,7$$

$$\text{p10} = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{7597}{78,097} = 97,3$$

Se utilizaron los estándares PTNATIAEA21, IAEA Ref. Sample y TILL-4 para analizar la relación entre la concentración del estándar (mg/kg) y la intensidad de la señal (CPS). Al dividir la concentración por la intensidad de la señal, se obtuvo un factor que representa la pendiente en ese punto específico, resultando en valores de 36,42 (rango bajo); 56,664 y 61,38 (rango alto). Estos valores muestran que el rango no varía mucho entre los estándares, lo que indica una proporcionalidad directa entre la intensidad de la señal y la concentración: a mayor concentración, mayor es la intensidad de la señal.

Se realizaron los mismos cálculos para las muestras p6 y p10, obteniendo resultados aproximados a los de los MRC.

### **Resultados para Arsénico (As)**

Con los resultados obtenidos en la curva de calibración de As se logró calcular los valores de las concentraciones de As en mg/kg (ppm) y se realizó la comparación entre resultados de ICP-MS y FRX-ED del total de las muestras se seleccionó las siguientes 13 muestras (Tabla 6).

En la Tabla 5, se puede observar que los resultados medidos mediante FRX-ED son en algunos casos mayores que los obtenidos por ICP-MS para el analito de As. Sin embargo, también hay resultados de FRX-ED que son ligeramente menores que los de ICP-MS, acercándose a una

relación de 1:1. Estas muestras de sedimentos, suelos mineros y agrícolas tienen una pendiente de regresión lineal es de 1,0203, un intercepto de -1,4507 y un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,9981 para el elemento de As (Figura 22). La evaluación estadística mediante la prueba t de Student para muestras emparejadas mostró que la  $t_{exp}$  es menor a la  $t_{crit}$  (Anexo IV As), lo que indica que se acepta la hipótesis nula " $H_0$ ". Es decir, no existe una diferencia significativa en los resultados entre las dos técnicas para el analito de As en las 13 muestras de la Tabla 6.

Tabla 6: Resultados de las determinaciones de As por dos técnicas analíticas.

<b>Muestra As</b>	<b>FRX-ED mg/kg</b>	<b>ICP-MS mg/kg</b>
p53	404,5	418
p86	202,8	211
p89	29,6	31
p64	49,7	46
p43	37,0	38
p57	269,4	259
p40	21,7	21
p34	23,8	22
p25	20,8	22
p22	27,3	27
p17	50,2	51
p6	57,9	53
p3	90,1	93
<b>MRC</b>	<b>FRX-ED mg/kg</b>	<b>Valor Certificado mg/kg</b>
PTNATIAEA21	304,7	277
TILL-4	100,5	111

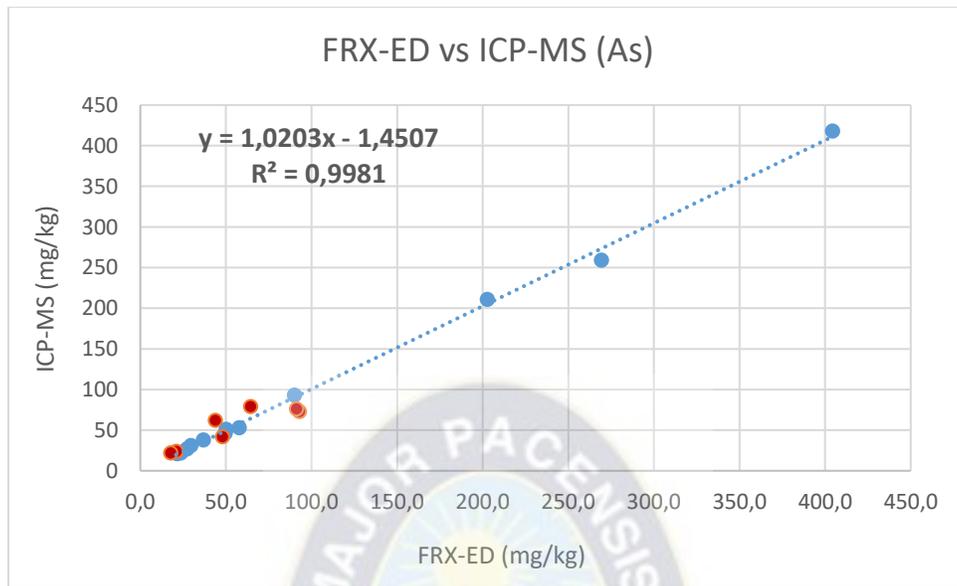


Figura 22: Relación de la concentración de As entre FRX-ED vs. ICP-MS.

En la Figura 22, se observan 13 puntos azules conectados por una línea punteada, los cuales muestran una correlación adecuada para una regresión lineal. Los puntos rojos representan datos eliminados, ya que superan el 10% de margen de error permitidos calculados a partir de la ecuación 8.

$$PTNATIAEA21 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{277}{12,176} = 22,8$$

$$TILL - 4 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{111}{4,438} = 25,0$$

$$p25 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{22}{1,42} = 15,5$$

$$p53 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{418}{15,96} = 26,2$$

Se utilizaron los estándares PTNATIAEA21 y TILL-4 para analizar la relación entre la concentración del estándar (mg/kg) y la intensidad de la señal (CPS). Al dividir la concentración por la intensidad de la señal, se obtuvo un factor que representa la pendiente en ese punto

específico, resultando en valores de 22,75 (rango bajo) y 25,011(rango alto). Estos valores muestran que el rango no varía mucho entre los estándares, lo que indica una proporcionalidad directa entre la intensidad de la señal y la concentración: a mayor concentración, mayor es la intensidad de la señal.

Se realizaron los mismos cálculos para las muestras p25 y p53, obteniendo resultados aproximados a los de los MRC.

### Resultados para Plomo (Pb)

Con los resultados obtenidos en la curva de calibración para Pb se logró calcular los valores de las concentraciones de Pb en mg/kg (ppm) y se realizó la comparación entre resultados de ICP-MS y FRX-ED del total de las muestras se seleccionó las siguientes 9 muestras (Tabla 7).

En los resultados en la Tabla 7, se puede observar que los resultados obtenidos por FRX-ED son en algunos casos mayores que los obtenidos por ICP-MS para el analito de Pb. Sin embargo, también hay resultados de FRX-ED que son ligeramente menores que los de ICP-MS, acercándose a una relación de 1:1. Estas muestras de sedimentos, suelos mineros y agrícolas tienen una pendiente de regresión lineal es de 0,9989, un intercepto de -2,7541 y un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,9998 (Figura 23). La evaluación estadística mediante la prueba t de Student para muestras emparejadas mostró que la  $t_{exp}$  es menor a la  $t_{crit}$  (Anexo IV Pb), lo que indica que se acepta la hipótesis nula " $H_0$ ". Es decir, no existe una diferencia significativa en los resultados entre las dos técnicas para el analito de Pb en las 6 muestras de la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados de las determinaciones de Pb por las dos técnicas analíticas.

Muestra Pb	FRX-ED mg/kg	ICP-MS mg/kg
p59	882,4	878
p42	66,0	65
p38	31,1	29
p78	126,6	132
p44	137,9	132
p3	43,3	41

MRC	FRX-ED mg/kg	Valor Certificado mg/kg
PTNATIAEA21	146,8	127
IAEA Ref Smpl	245,9	230
TILL-4	56,5	50

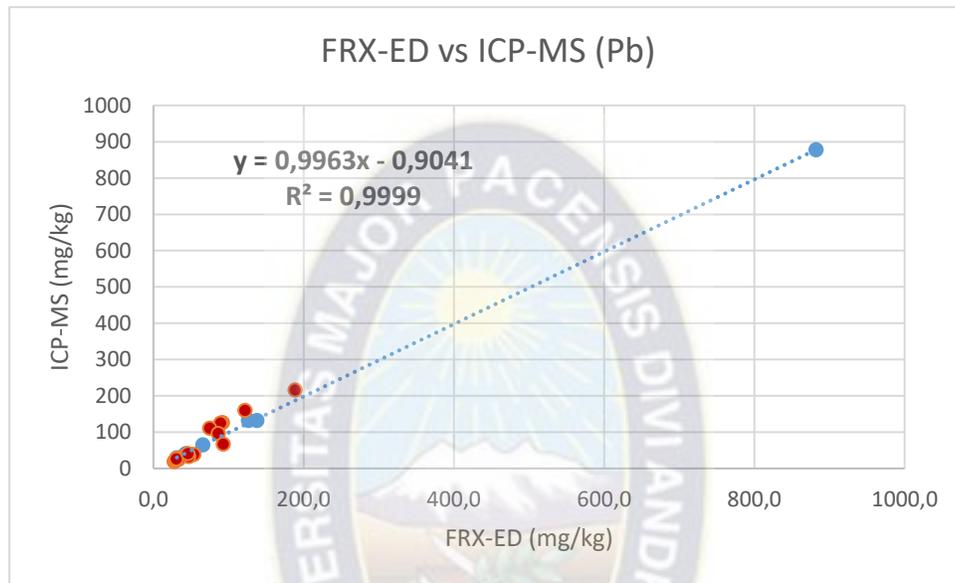


Figura 23: Relación de la concentración de Pb entre FRX-ED vs. ICP-MS.

En la Figura 23, se observan 6 puntos azules conectados por una línea punteada, los cuales muestran una correlación adecuada para una regresión lineal. Los puntos rojos representan datos eliminados, ya que superan el 10% de margen de error permitido calculado a partir de la ecuación 8.

$$PTNATIAEA21 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{127}{4,210} = 30,2$$

$$IAEA \text{ Ref Smpl} = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{230}{6,871} = 33,5$$

$$TILL - 4 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{50}{1,797} = 27,8$$

$$p38 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{29}{1,122} = 25,8$$

$$p59 = \frac{\text{Concentración}}{\text{CPS}} = \frac{878}{24,289} = 36,1$$

Se utilizaron los estándares PTNATIAEA21, IAEA Ref. Sample y TILL-4 para analizar la relación entre la concentración del MRC (mg/kg) y la intensidad de la señal (CPS). Al dividir la concentración por la intensidad de la señal, se obtuvo un factor que representa la pendiente en ese punto específico, resultando en valores de 27,824 (rango bajo); 30,166 y 33,474 (rango alto). Estos valores muestran que el rango no varía mucho entre los estándares, lo que indica una proporcionalidad directa entre la intensidad de la señal y la concentración: a mayor concentración, mayor es la intensidad de la señal.

Se realizaron los mismos cálculos para las muestras p38 y p59, obteniendo resultados aproximados a los de los MRC.

Por otra parte, aquellas muestras que no cumplen con el criterio de exactitud del 10% (es decir, si el valor obtenido es menor o igual al 10%, se acepta) presentan una relación de proporcionalidad diferente. En estas muestras, la proporcionalidad es alta, ya que la señal obtenida es muy alta y las concentraciones son bajas, o viceversa. Los cambios de pendiente en estas muestras son muy grandes, lo que rompe la proporcionalidad que se intenta demostrar.

Las muestras que se consideran potenciales a MRI son las muestras p42 para (Mn, Cu, Zn y Pb), p11 para (Mn, Fe, Cu y Zn), p10 para (Mn, Fe, Cu y Zn), p44 para (Mn, Fe, Cu y Pb), p17 para (Mn, Fe, Zn y As) siendo estos que tiene la presencia de 4 analitos en cada muestra. Por otra parte, hay muestras que presentan la presencia de 3 analitos los cuales son p38 para (Mn, Fe y Pb), p40 para (Mn, Cu y As), p34 para (Mn, Cu y As), p25 para (Mn, Fe y As), p22 para (Mn, Fe y As), p70 para (Fe, Cu y Zn).

#### 4.2.2. FRX-ED estacionario

Los análisis realizados para los analitos de Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb en el equipo de FRX-ED Xenometrix modelo X-calibur (Estacionario) incluyeron la variación de parámetros como la corriente y el voltaje, con un tiempo de 120 segundos. No se pudieron encontrar los parámetros adecuados para los analitos de Mn, Fe, Cu, Zn y As debido a las fluctuaciones y variaciones en los resultados, que podrían deberse a la fuente de energía o al tubo de rayos X. Por lo tanto, se recomienda una revisión del equipo.

Con los resultados obtenidos en el equipo de FRX-ED Estacionario se obtuvo los resultados de intensidad en CPS y se pudo calcular las concentraciones en mg/kg (ppm) para el elemento de Pb y se realizó la comparación con los resultados obtenidos por ICP-MS tal como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8: Resultados de las determinaciones de Pb por las dos técnicas analíticas.

Muestras Pb	FRX Estacionario mg/kg	ICP-MS mg/kg
p17	23,9	26
p25	23,9	26
p34	28,4	29
p70	103,3	96
p10	165,1	160
p86	196,0	184
p57	213,6	226

En la Tabla 8, se puede observar que los resultados mediante la FRX-ES son en algunos casos mayores que los obtenidos por ICP-MS para el analito de Pb. Sin embargo, también hay resultados de FRX-ED que son ligeramente menores que los de ICP-MS. Estas muestras de sedimentos, suelos mineros y agrícolas tienen una pendiente de regresión lineal es de 0,9907, un intercepto de -0,0234 y un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,9911 tal como se muestra en la (Figura 24). La evaluación estadística mediante la prueba t de Student para muestras emparejadas mostró que la  $t_{exp}$  es menor a la  $t_{crit}$ , lo que indica que se acepta la hipótesis nula " $H_0$ ". Es decir,

no existe una diferencia significativa en los resultados entre las dos técnicas para el analito de Pb en las 7 muestras de la Tabla 8.

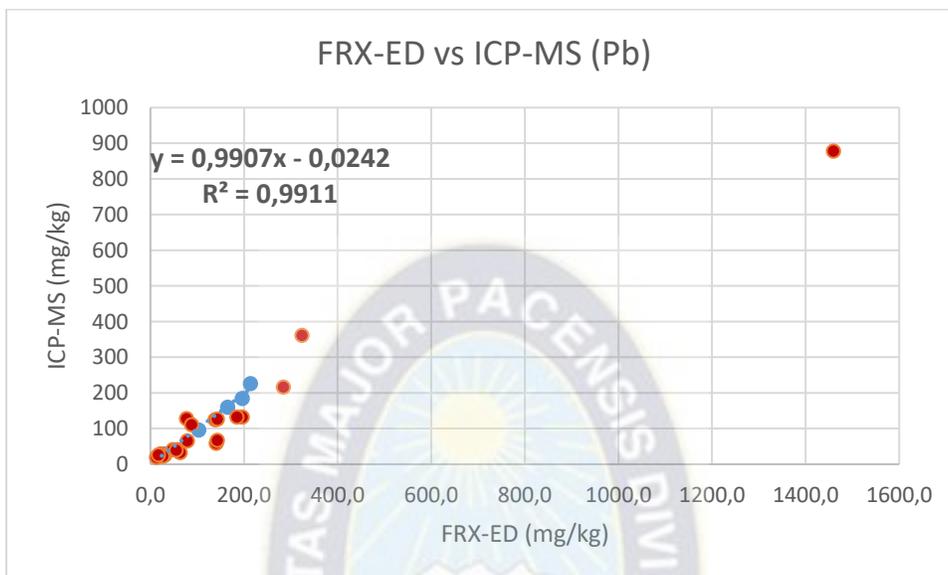


Figura 24: Relación de la concentración de Pb entre FRX-ED vs. ICP-MS.

En la Figura 24, se observan 7 puntos azules conectados por una línea punteada, los cuales muestran una correlación adecuada para una regresión lineal. Los puntos rojos representan datos eliminados, ya que superan el 10% de margen de error permitido calculado a partir de la ecuación 8.

En la tabla 9 se muestra los resultados obtenidos del mes de diciembre del 2023 y tres resultados obtenidos en el mes de enero del 2024 de las cuales se realizó la prueba Q para verificar si se aceptan los resultados obtenidos en las distintas fechas.

Tabla 9: Calculo de la prueba Q para los resultados de CPS de la determinación de Pb para los cuatro ensayos.

Muestra	FRX-ED Estacionario CPS				Sd	Prueba Q	Diagnostico
	1	2	3	4			
p10	77	73	69	67	4,435	0.2	Acepta
p17	13	11	10	5	3,403	0.625	Acepta
p25	8	5	3	1	2,986	0.286	Acepta
p34	13	12	11	7	2,630	0.667	Acepta
p57	106	98	91	88	8,016	0.167	Acepta
p70	48	45	41	32	6,952	0.562	Acepta
p86	83	81	80	79	1,708	0.25	Acepta

La Tabla 9 presenta un tamaño de muestra de 4, con un valor crítico de la prueba Q de 0.831 (P=0.05). Dado que el valor calculado de la prueba Q no supera este umbral, se aceptan los valores obtenidos en el análisis de FRX-ED estacionario, ya que la medida sospechosa no se considera una observación anómala.

Tabla 10: Calculo de las concentraciones por día de análisis.

Muestra	Pb (mg/kg) Mesa medido en el 2023 y 2024					ICP-MS (mg/kg)
	1	2	3	4	Promedio	
p10	165,08	160,67	182,72	173,9	170,59	160
p17	23,94	34,97	37,17	41,58	34,42	26
p25	23,94	19,53	30,56	15,12	22,29	26
p34	28,35	37,17	41,58	39,38	36,62	39
p57	213,6	206,98	229,03	246,68	224,07	226
p70	103,33	118,77	83,48	112,15	104,43	96
p86	195,95	191,54	189,34	187,13	190,99	184

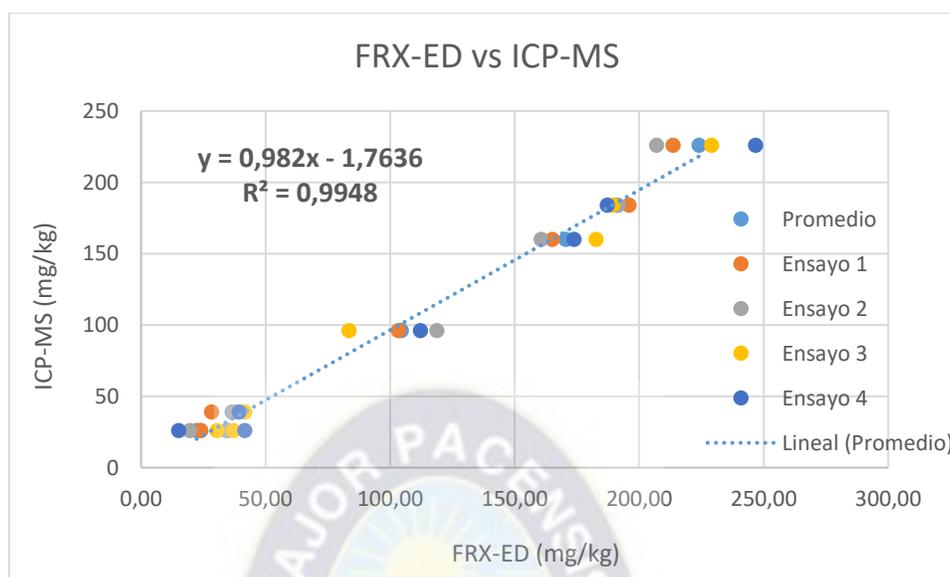


Figura 25: Comportamiento de las muestras en los cuatro ensayos (FRX estacionario vs ICP-MS (mg/kg)).

Tabla 11: Calculo de las concentraciones con el promedio de CPS (estacionario).

Muestra	Pb mg/kg	ICP-MS ppm
p10	170,59	160
p17	34,42	26
p25	22,29	26
p34	36,62	39
p57	224,07	226
p70	104,43	96
p86	190,99	184

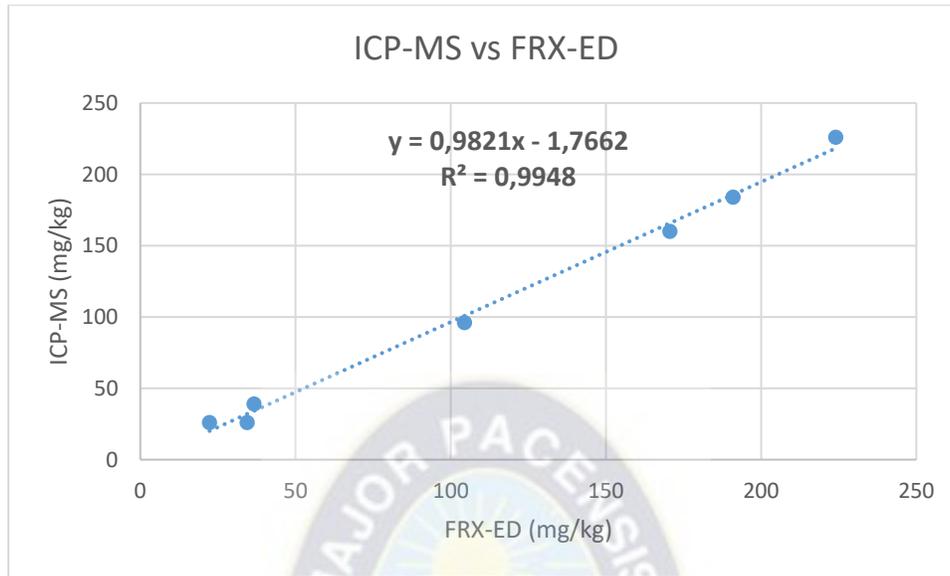


Figura 26: Relación de la concentración de Pb entre FRX-ED (estacionario) vs. ICP-MS

#### 4.3. COMPARACIÓN DE TÉCNICAS ICP-MS, FRX-ED PORTÁTIL Y FRX-ED ESTACIONARIO

Se procede a realizar las comparaciones entre las técnicas de ICP-MS, FRX-ED Niton XLt3 GOLDD+ (portátil) y FRX-ED XENOMETRIX X-CALIBUR (de mesa) con los datos que se encuentran en la tabla 11 y se han obtenido las siguientes graficas de barras.

Tabla 12: Calculo de las concentraciones para el elemento plomo en la técnica de FRX-ED Estacionario y FRX-ED Portátil.

<b>Muestras</b>	<b>ICP-MS (mg/kg)</b>	<b>FRX-ED Estacionario (mg/kg)</b>	<b>% Error</b>	<b>% Recuperación</b>	<b>FRX-ED Portátil (mg/kg)</b>	<b>% Error</b>	<b>% Recuperación</b>
p89	19,0	12,9	32,1	67,9	27,8	46,1	146,1
p40	22,0	26,2	18,9	118,9	29,7	34,9	65,1
p17	26,0	23,9	7,9	92,1	30,4	17,1	82,9
p32	25,0	28,4	13,4	113,4	31,0	23,9	76,1
p38	29,0	21,7	25,0	75,0	31,1	7,3	92,7
p91	26,0	17,3	33,4	66,6	31,6	21,4	78,6
p25	26,0	23,9	7,9	92,1	32,9	26,5	73,5
p22	25,0	30,6	22,2	122,2	33,4	33,4	66,6
p34	29,0	28,4	2,2	97,8	34,5	18,9	81,1
p3	41,0	57,0	39,1	139,1	43,3	5,6	94,4
p6	41,0	48,2	17,6	117,6	46,0	12,2	87,8
p5	33,0	63,6	92,8	192,8	47,2	43,0	57,0
p43	39,0	54,8	40,5	140,5	53,9	38,2	61,8
p64	128,0	76,9	39,9	60,1	56,1	56,1	43,9
p42	65,0	79,1	21,6	121,6	66,0	1,5	98,5
p77	111,0	87,9	20,8	79,2	75,1	32,3	67,7
p70	96,0	103,3	7,6	107,6	86,3	10,1	89,9
p11	125,0	138,6	10,9	110,9	89,7	28,2	71,8
p67	126,0	143,0	13,5	113,5	92,0	27,0	73,0
p61	67,0	143,0	113,5	213,5	93,1	39,0	61,0
p48	59,0	140,8	138,7	238,7	108,2	83,5	16,5
p10	160,0	165,1	3,2	103,2	122,0	23,7	76,3
p78	132,0	184,9	40,1	140,1	126,6	4,1	95,9
p86	184,0	196,0	6,5	106,5	130,3	29,2	70,8
p44	132,0	196,0	48,4	148,4	137,9	4,4	95,6
p57	226,0	213,6	5,5	94,5	169,4	25,0	75,0
p8	216,0	284,2	31,6	131,6	188,8	12,6	87,4
p59	878,0	1459,6	66,2	166,2	882,4	0,5	99,5

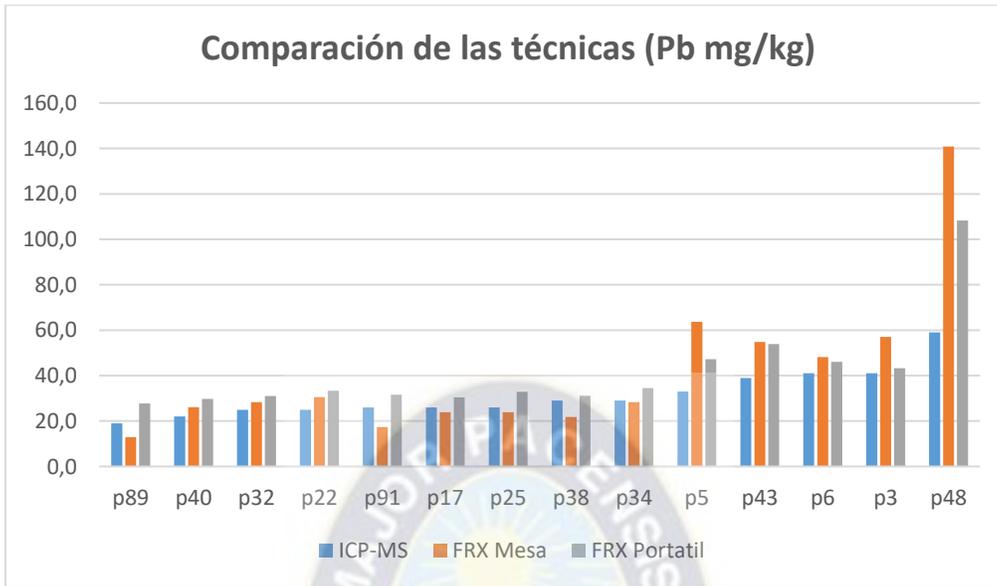


Figura 27: Comparación de concentraciones en las técnicas de ICP-MS, FRX-ED (portátil) y FRX-ED (estacionario)

Se puede observar en la Figura 27 una gráfica de barras con un rango de concentración de 19 a 59 mg/kg para ICP-MS, 27,8 a 56,1 ppm para FRX-ED (portátil) y 12,9 a 76,9 ppm para FRX-ED (mesa).

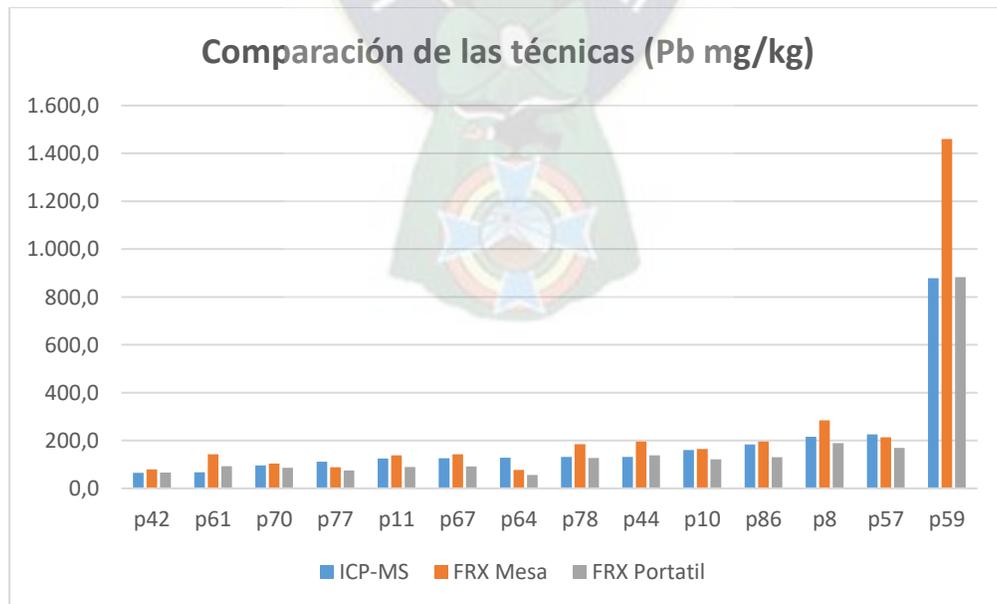


Figura 28: Comparación de concentraciones en las técnicas de ICP-MS, FRX-ED (portátil) y FRX-ED (estacionario)

Se puede observar en la Figura 28 una gráfica de barras para realizar la comparación de concentración en las tres técnicas en un rango de concentración de 59 a 878 mg/kg para ICP-MS, 66 a 882,4 para FRX-ED (portátil) y 79,1 a 1459,6 para FRX-ED (mesa).

#### 4.4. COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE FRX-ED E ICP-MS

Con el propósito de verificar la comparabilidad de los resultados obtenidos mediante ambas técnicas, se realizaron pruebas de significación, específicamente pruebas paramétricas de hipótesis. La prueba paramétrica utilizada fue la prueba “t” para medidas de muestras emparejadas comparando pares de valores. Dicha prueba se aplicó en los 6 elementos para las técnicas de ICP-MS, FRX-ED Niton XLt3 GOLDD+ (portátil) y FRX-ED XENEMTRIX X-CALIBUR (mesa).

La cuantificación de los elementos en las muestras se realizó a través de las técnicas de ICP-MS, FRX-ED (portátil) y FRX-ED (estacionario) donde se obtuvieron los resultados de las concentraciones en “mg/kg” de los elementos de interés los cuales son Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb. Para la comparación de resultados para las técnicas utilizadas en los análisis se realizó una prueba “t” de comparación para cada elemento con las muestras seleccionadas, para la técnica de FRX-ED de las cuales se calculó los valores de  $t_{exp}$  (experimental) y  $t_{crit}$  (crítico) donde los valores de  $t_{exp}$  son menores a los valores de  $t_{crit}$  de todos los elementos de interés lo cual nos da a entender que se acepta la hipótesis nula ( $H_0$ ), es decir que la variación de los resultados de las concentraciones para las técnicas utilizadas no varían en gran magnitud por lo cual nos lleva a la aceptación de las muestras que se describen en el anexo 3.

Tabla 13: Comparación de técnicas por comparación paramétricas.

N°	FRX-ED Portátil	Media	n	S	S <sup>2</sup>	t <sub>exp.</sub>	t <sub>crit.</sub>	Criterio
1	Mn	-8,98	11	40,045	1603,566	0,744	2,228	Valido
2	Fe	526,332	16	1748,723	3058032,7	1,204	2,131	Valido
3	Cu	0,636	12	4,531	20,532	0,486	2,201	Valido
4	Zn	-12,189	7	128,163	16425,809	0,252	2,447	Valido
5	As	-0,031	12	2,428	5,894	0,0447	2,201	Valido
6	Pb	-1,6	9	3,2	10	1,543	2,306	Valido
N°	FRX-ED Estacionario	Media	n	S	S <sup>2</sup>	t <sub>exp.</sub>	t <sub>crit.</sub>	Criterio
7	Pb	-1	7	7,933	62,937	0,343	2,447	Valido



## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSIONES

A través del trabajo realizado, se logró analizar la composición de los analitos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb en muestras de suelos mineros y agrícolas recolectadas en las cercanías del lago Poopó.

**OE 1:** Al realizar la adquisición de datos para el análisis de los analitos Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb utilizando un equipo de FRX-ED portátil, se observaron los siguientes coeficientes de correlación: Fe ( $R^2 = 0,9609$ ), Mn ( $R^2 = 0,9879$ ), Cu ( $R^2 = 0,993$ ), Zn ( $R^2 = 0,9979$ ), As ( $R^2 = 0,9981$ ) y Pb ( $R^2 = 0,9999$ ). Para el equipo de FRX-ED estacionario, el coeficiente de correlación para Pb fue de  $R^2 = 0,9911$ , lo que indica valores aceptables. Los resultados revelaron los siguientes rangos de concentración para cada elemento utilizando el equipo de FRX-ED portátil: Mn (420-1149,3 ppm), Fe (18669,1-56234,4 ppm), Cu (9,3-199,6 ppm), Zn (103,3-7444,8 ppm), As (17,9-404,5 ppm) y Pb (27,8-882,4 ppm). Para el equipo de FRX-ED estacionario, el rango de concentración para Pb fue de 12,9 a 1459 ppm. Estos resultados cumplen con el objetivo específico, demostrando que los análisis realizados por FRX-ED portátil y estacionario son comparables con los obtenidos mediante ICP-MS.

**OE 2:** Los resultados obtenidos mediante un análisis de repetibilidad cumplieron con la prueba Q con un 95% de confiabilidad, lo que valida la aceptación de los datos.

**OE 3:** Se realizaron los cálculos correspondientes de las concentraciones de los analitos (Mn, Fe, Cu, Zn, As y Pb) para cada muestra (Anexo II). Esto permitió la evaluación de las muestras mediante la técnica de FRX-ED. Las muestras evaluadas (Anexo III) mostraron los mejores resultados en los análisis, proporcionando concentraciones cercanas a las obtenidas por la técnica de ICP-MS. Además, se realizó una comparación estadística mediante la prueba t de comparación pareada, obteniendo valores de  $t_{exp.}$  y  $t_{crit.}$ , donde los valores de  $t_{exp.} < t_{crit.}$  para los analitos de interés, lo cual indica la aceptación de la hipótesis nula  $H_0$ . Por lo tanto, los resultados de las muestras p10, p11, p17, p42 y p44 son comparables a los obtenidos por ICP-MS.

**OE 4:** Las muestras que se consideran potenciales materiales de referencia internos (MRI) son las siguientes: p42 para Mn, Cu, Zn y Pb; p11 para Mn, Fe, Cu y Zn; p10 para Mn, Fe, Cu y Zn; p44 para Mn, Fe, Cu y Pb; y p17 para Mn, Fe, Zn y As, ya que contienen cuatro analitos en cada muestra. Además, hay muestras que presentan tres analitos: p38 para Mn, Fe y Pb; p40 para Mn, Cu y As; p34 para Mn, Cu y As; p25 para Mn, Fe y As; p22 para Mn, Fe y As; y p70 para Fe, Cu y Zn.



## CAPÍTULO VI

### 6. RECOMENDACIONES

- Continuar con la optimización de los parámetros para los demás analitos en el equipo de FRX-ED estacionario.
- El área debería contar con una prensa hidráulica y una empastilladora para la preparación de las muestras a una presión de 20 toneladas métricas para el equipo de FRX-ED estacionario.
- Realizar la revisión de la fuente de tubo de rayos X del equipo de FRX-ED estacionario.
- Se recomienda gestionar la compra de Materiales de Referencia Certificados (MRCs) para los analitos de Mn, Fe, Cu Zn, As y Pb en bajas y altas concentraciones.
- Se recomienda estudiar la adquisición de los resultados del equipo de FRX portátil para evitar interferencia y mejorar la sensibilidad.



## BIBLIOGRAFÍA

- Ávila-Garcés, W. (2018). Preparación y evaluación de un Material de Referencia Interno para la determinación de C, Mn y Si en aceros al carbono, de baja aleación. *Cubana Quimica*, 30(1), 3-12. Obtenido de [https://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2224-54212018000100001](https://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212018000100001)
- Beaty, R. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. 2. Obtenido de [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://www.iitk.ac.in/che/PG\\_research\\_lab/pdf/resources/AAS-GTA-reading-material.pdf](chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://www.iitk.ac.in/che/PG_research_lab/pdf/resources/AAS-GTA-reading-material.pdf)
- Beckhoff, B. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer. Obtenido de <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-36722-2>
- Brouwer, P. (2010). *Teoría de FRX Familiarizándo Familiarizándose con los principios*. tercera edición . Obtenido de <https://es.scribd.com/document/325188020/Familiarizandose-Con-Los-Principios>
- Chiossi, C. E. (2008). *Una mirada a la Interacción de la Radiación Electromagnética Ionizante con la Materia y aplicaciones*. Agente de CNEA y ARN . Obtenido de [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/cnea-ieds-hojitas\\_interaccion\\_rad\\_corpuscular\\_ionizante\\_con\\_la\\_materia.pdf](chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/cnea-ieds-hojitas_interaccion_rad_corpuscular_ionizante_con_la_materia.pdf)
- Colin, F., Resongles, E., Remi, & Corinne. (2021). A single-step purification method for the precise determination of the antimony isotopic composition of environmental, geological and biological samples by HG-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(4), 776-785. doi:DOI <https://doi.org/10.1039/DOJA00452A>
- Connor, N. (5 de Marzo de 2020). *Radiation Dosimetry*. Obtenido de <https://www.radiation-dosimetry.org/es/que-es-bremsstrahlung-definicion/>
- Controllab. (2020). *Material de Referencia certificado (MRC) Beneficios para la rutina analítica*. Obtenido de <https://controllab.com/es/material-mrc-beneficios-para-la-rutina-analitica/>

- Dosimetría, C. (2024). *Tubos de rayos X*. Obtenido de <https://www.famaf.unc.edu.ar/~pperez1/manuales/cdr/tubos-de-rayos-x.html>
- Gonzales, E. (2014). *Digestión acida total en muestras de suelo asistida por microondas con ácido clorhídrico, fluorhídrico y nítrico*. Obtenido de chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.ciiemad.ipn.mx/assets/files/ciiemad/docs/sgc/procedimientos/IPN\_AC-06-00.pdf
- González, F. (2023). *Análisis Estadístico con Pruebas T Pareadas*. CQE, CSSBB, Auditoria SGC.
- Grieken, R. E. (2001). *X-Ray Spectrometry Second Edition, Revised and Expanded*. Obtenido de [https://www.academia.edu/36458557/Handbook\\_of\\_X-Ray\\_Spectrometry\\_Second\\_Edition\\_Revised\\_and\\_Expanded](https://www.academia.edu/36458557/Handbook_of_X-Ray_Spectrometry_Second_Edition_Revised_and_Expanded)
- Gullayanon, R. (2011). *Acalibration methodology for energy Dispersive X-Ray fluorescence measurements based upon synthetically generated reference spectra*. Obtenido de <https://repository.gatech.edu/server/api/core/bitstreams/c084ade6-5679-4289-ac53-7dd83c08b22f/content>
- Harvey, D. (2024). *Espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente*. Recuperado el 23 de Junio de 2024
- Higueras, P. A. (2020). *Estudio de la emisión de radiación de frenado mediante simulaciones mixtas con Monte Carlo Penelope*. Obtenido de <https://revistadefisicamedica.es/index.php/rfm/article/download/318/316/1096>
- ISO. (2000). *Guide 31, Reference materials—Contents of certificates and labels*. ISO. Obtenido de chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://cdn.standards.iteh.ai/samples/33188/2176d342a33a4336bee0f7c88e5251c0/ISO-Guide-31-2000.pdf
- ISO. (2009). *Requisitos Generales Para la competencia Técnica de Productores de material de Referencia*.
- ISO. (2014). *Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)*. Obtenido de <https://www.iso.org/standard/44313.html>

- ISO. (2015). *Guide 30*. Obtenido de <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:guide:30:ed-3:v1:en>
- ISO. (2017). *Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia ISO 17034:2016*. Obtenido de <https://es.scribd.com/document/648273814/ISO-17034-2016-Productores-MRC>
- ISO Guia, 3. (2000). *Usos de los Materiales de Referencia Certificados*. Oficina Nacional de Normalización. Obtenido de [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://ftp.isdi.co.cu/Biblioteca/BIBLIOTECA%20UNIVERSITARIA%20DEL%20ISDI/COLECCION%20DIGITAL%20DE%20NORMAS%20CUBANAS/2000/NC-ISO%20GUIA%2033.PDF](https://ftp.isdi.co.cu/Biblioteca/BIBLIOTECA%20UNIVERSITARIA%20DEL%20ISDI/COLECCION%20DIGITAL%20DE%20NORMAS%20CUBANAS/2000/NC-ISO%20GUIA%2033.PDF)
- ISO. (s.f.). *Materiales de referencia. Orientación para la caracterización y evaluación de la homogeneidad y la estabilidad*. Obtenido de <https://www.iso.org/standard/60281.html>
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soil and Plants*. Fourth Edition .
- Klipartz. (14 de Mayo de 2024). *Klipartz*. Obtenido de <https://www.klipartz.com/es/sticker-png-ixbrq>
- Lofthouse. (s.f.). *ThermoFisher SCIENTIFIC*. Obtenido de [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.pragolab.cz/files/download/TSDD\\_2017/04\\_iCAP%20TQ%20introduction%20and%20applications%20Simon%20Lofthouse.pdf](https://www.pragolab.cz/files/download/TSDD_2017/04_iCAP%20TQ%20introduction%20and%20applications%20Simon%20Lofthouse.pdf)
- Marino, A. (2009). *Los Elementos traza*. Universidad de Los Andes Merida , Departamento de Quimica . Obtenido de <http://www.saber.ula.ve/bitstream/handle/123456789/31376/articulo3.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Merck. (1 de Mayo de 2024). *Merck*. (ICP-MS, Productor) Obtenido de <https://www.merckmillipore.com/INTL/en/water-purification/learning-centers/applications/inorganic-analysis/icp->

ms/\_e2b.qB.s7QAAAFAniQQWTtN,nav?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F

Miller, J. N. (2022). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*.

Millos, J. (2012). *Determinacion de elementos minoritarios, traza y ultraza en biopsia procedente de pacientes con diferentes patologias tumorales mediante la ETAAS, ICPOES e ICP-MS utilizando extracción asistida por ultrasonido y multidigestion de bajo volumen*. Universidad de Vigo , Facultad de Quimica . Obtenido de chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.investigobiblioteca.uvigo.es/xmlui/bitstream/handle/11093/165/Determinaci%c3%b3n%20de%20elementos%20minoritarios%2c%20traza%20y%20ultraza.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Mora, H. (2012). *Preparación y certificación de un Material de Referencia en. Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET)*. Obtenido de <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/materiales/article/download/13471/13367/24414>

Morales Alarcon, J. (2019). *Cuantificación de los elementos mayoritarios en material arqueológico de la provincia Nor Lipez utilizando fluorescencia de rayos x por energía dispersiva, Julian Ernesto Morales Alarcon*. Obtenido de <https://repositorio.umsa.bo/handle/123456789/23024>

MRC Spectrapure, S.-W. B. (2006). *Material de Referencia Certificado, Certificado de Analisis wastewater level 2*. Oslo, Norway. Obtenido de <http://www.spectrapure.no>

Padilla, C. J. (2021). *ResearchGate*. Obtenido de [https://www.researchgate.net/figure/Figura-4-Eschema-de-la-emision-de-fotones-en-XRF-Fundamento-de-fluorescencia-de-rayos-X\\_fig3\\_348198161](https://www.researchgate.net/figure/Figura-4-Eschema-de-la-emision-de-fotones-en-XRF-Fundamento-de-fluorescencia-de-rayos-X_fig3_348198161)

ResearchGate. (s.f.). *ResearchGate*. Obtenido de [https://www.researchgate.net/figure/Color-online-Arreglo-experimental-para-a-FRX-convencional-y-b-FRXT\\_fig5\\_264159993](https://www.researchgate.net/figure/Color-online-Arreglo-experimental-para-a-FRX-convencional-y-b-FRXT_fig5_264159993)

Rodríguez, J. (2012). *Principios básicos de la técnica ICP-MS*. Agilent Technologies . Obtenido de

[https://www.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/1.Principios\\_B%C3%A1sicos\\_de\\_la\\_t%C3%A9cnica\\_ICP-MS.pdf](https://www.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/1.Principios_B%C3%A1sicos_de_la_t%C3%A9cnica_ICP-MS.pdf)

Scientific, T. (2015). *Guide, Thermo Scientific Niton XL3 User's*. Thermo Scientific .

Symtek. (2024). *Symtek*. Obtenido de <https://www.symtek.com/productos-para-el-analisis-de-materiales/fluorescencia-rayos-x/>

*The Thermo Scientific*. (s.f.). (N. X. XRF, Productor) Obtenido de The Thermo Scientific: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/XL3TGOLDDPLUS>

Travieso, M. V. (2010). *Elaboracion y Caracterizacion de un material de referencia interno de fosfolipidos para metodos cromatograficos de control de calidad*.

Valentinuzzi, M. (2008). *Análisis por fluorescencia de rayos x: Implementación de guías de haces en reflexión total*. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA. Obtenido de chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/<https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/110/DFis130.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

VIM. (2012). *Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados*. Centro Español de Metrología. Obtenido de chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/<https://www.cem.es/sites/default/files/vim-cem-2012web.pdf>

Xenometrix. (2011). *Manual de Operaciones*.

## ANEXOS

### ANEXO 1 RESULTADOS ICP-MS

Concentraciones de los analitos determinadas por ICP-MS para los elementos de Manganeso, Hierro, Cobre, Cinc, Arsénico y Plomo.

Nº	Muestra	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	P3	955	25138	97	763	93	41
2	P5	850	19108	47	260	79	33
3	P6	982	19525	58	225	53	41
4	P8	1955	27271	55	770	50	216
5	P10	1180	37376	215	7597	88	160
6	P11	940	31846	122	4279	76	125
7	P17	512	21392	25	245	51	26
8	P22	460	28119	43	89	27	25
9	P25	454	27665	49	90	22	26
10	P32	434	26313	45	80	22	25
11	P34	407	28364	47	98	22	29
12	P38	509	29389	41	94	24	29
13	P40	400	22314	38	70	21	22
14	P42	535	33057	34	154	42	65
15	P43	494	27926	26	108	38	39
16	P44	729	32443	52	491	75	132
17	P48	86	21041	70	87	176	59
18	P53	331	56421	234	362	418	361
19	P57	270	39887	139	280	259	226
20	p59	239	26884	53	440	152	878
21	P61	749	28097	29	144	43	67
22	P64	589	32945	36	378	46	128
23	P67	719	34846	204	1469	73	126
24	P70	587	33623	35	307	48	96
25	P77	856	22121	31	1640	118	111
26	P78	479	24430	34	507	82	132
27	P86	786	33758	53	2017	211	184
28	P89	367	17983	13	51	31	19
29	P91	525	15150	18	107	62	26

## ANEXO 2 RESULTADOS FRX-ED

### Para Manganeso (Mn)

Cálculo de las concentraciones del elemento Mn en la técnica de FRX-ED (portátil) a partir de la calibración de ICP-MS vs el promedio de las CPS.

Muestra Mn	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	ICP-MS (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
p91	2,479	0,023	0,911	525	447,0	14,851	85,149
p67	2,990	0,032	1,085	719	575,6	19,940	80,060
p86	3,346	0,045	1,357	786	685,0	12,852	87,148
p89	2,509	0,063	2,529	367	453,7	23,629	123,629
p42	2,846	0,052	1,810	535	536,0	0,188	100,188
p43	2,919	0,136	4,663	494	555,8	12,502	112,502
p11	4,073	0,074	1,807	940	959,4	2,064	102,064
p38	2,567	0,149	5,804	509	466,9	8,269	91,731
p10	4,494	0,060	1,344	1180	1149,3	2,604	97,396
p78	2,791	0,014	0,494	479	519,8	8,511	108,511
p70	3,253	0,129	3,974	587	654,9	11,570	111,570
p64	3,185	0,052	1,635	589	633,7	7,584	107,584
p44	3,513	0,152	4,327	729	742,0	1,777	101,777
p40	2,433	0,028	1,166	400	437,1	9,279	109,279
p34	2,350	0,041	1,731	407	420,0	3,206	103,206
p32	2,539	0,163	6,434	434	460,5	6,112	106,112
p25	2,534	0,005	0,187	454	459,2	1,155	101,155
p22	2,722	0,072	2,659	460	504,0	9,570	109,570
p17	2,826	0,007	0,241	512	530,6	3,638	103,638
p3	4,310	0,028	0,660	955	1063,7	11,384	111,384
MRC	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	Certificado (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
PTNATIAEA21	3,332	0,144	4,326	730	680,5	6,784	93,216
IAEA Ref Smpl	2,046	0,097	4,739	435	364,5	16,212	83,788
TILL-4	2,828	0,037	1,305	490	531,3	8,434	108,434
SdAR-M2	3,894	0,084	2,160	1.000	885,4	11,460	88,540

## Para Hierro (Fe)

Cálculo de las concentraciones del elemento Fe en la técnica de FRX-ED (portátil) a partir de la calibración de ICP-MS vs el promedio de las CPS.

Muestra Fe	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	ICP-MS (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
p53	228,945	0,967	0,422	56421	56234,4	0,331	99,669
p67	140,158	0,807	0,575	34846	35683,4	2,403	102,403
p86	123,621	1,086	0,879	33758	31721,0	6,034	93,966
p89	71,872	0,380	0,529	17983	19048,0	5,922	105,922
p43	97,513	0,506	0,519	27926	25379,0	9,120	90,880
p11	135,738	0,632	0,465	31846	34628,4	8,737	108,737
p57	147,891	0,357	0,241	39887	37521,8	5,930	94,070
p77	98,326	0,775	0,788	22121	25578,2	15,629	115,629
p38	104,974	0,112	0,107	29389	27202,2	7,441	92,559
p5	78,811	0,019	0,024	19108	20771,2	8,704	108,704
p8	114,072	0,881	0,773	27271	29413,6	7,857	107,857
p10	143,563	1,022	0,712	37376	36494,1	2,360	97,640
p78	94,691	0,652	0,688	27730	24687,2	10,973	89,027
p70	143,662	0,964	0,671	33623	36517,5	8,609	108,609
p61	125,518	0,461	0,367	28097	32177,5	14,523	114,523
p44	125,870	0,497	0,395	32443	32262,4	0,557	99,443
p40	94,754	0,440	0,464	22314	24702,8	10,705	110,705
p34	107,669	0,764	0,709	38364	27858,5	27,384	72,616
p32	88,526	0,370	0,417	26313	23171,7	11,938	88,062
p25	96,511	0,637	0,660	27665	25133,5	9,150	90,850
p22	109,197	1,278	1,170	28119	28230,1	0,395	100,395
p17	79,980	0,390	0,488	21392	21061,0	1,547	98,453
p6	70,351	0,648	0,921	19525	18669,1	4,383	95,617
p3	109,223	0,332	0,304	25138	28236,5	12,326	112,326
MRC	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	Certificado (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
PTNATIAEA21	58,457	0,473	0,809	14900	15695,2	5,337	105,337
IAEA Ref Smpl	22,376	0,934	4,174	5752	6539,1	13,684	113,684
TILL-4	140,810	0,745	0,529	39700	35838,8	9,726	90,274
SdAR-M2	61,471	0,604	0,983	17900	16450,7	8,096	91,904

## Para Cobre (Cu)

Cálculo de las concentraciones del elemento Cu en la técnica de FRX-ED (portátil) a partir de la calibración de ICP-MS vs el promedio de las CPS.

Muestra Cu	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	ICP-MS (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
p53	3,797	0,106	2,792	234	199,6	14,692	85,308
p91	1,853	0,111	5,996	18	9,3	48,278	51,722
p59	2,573	0,075	2,913	53	86,2	62,647	162,647
p67	3,695	0,149	4,027	204	191,0	6,378	93,622
p86	2,175	0,055	2,520	53	44,6	15,766	84,234
p42	2,075	0,093	4,492	34	33,8	0,463	99,537
p43	2,083	0,043	2,079	26	34,7	33,369	133,369
p57	3,202	0,072	2,236	139	147,2	5,890	105,890
p77	2,317	0,056	2,418	31	59,7	92,578	192,578
p38	2,031	0,109	5,360	41	29,0	29,338	70,662
p5	2,315	0,049	2,108	47	59,4	26,459	126,459
p10	3,777	0,013	0,344	215	198,0	7,922	92,078
p78	2,011	0,040	1,987	34	26,8	21,125	78,875
p70	2,108	0,026	1,243	35	37,4	6,820	106,820
p64	1,899	0,113	5,952	36	14,4	59,877	40,123
p61	2,128	0,033	1,564	29	39,5	36,378	136,378
p48	2,726	0,065	2,400	70	101,6	45,100	145,100
p44	2,277	0,049	2,132	52	55,5	6,688	106,688
p40	2,132	0,095	4,474	38	40,0	5,214	105,214
p34	2,206	0,031	1,385	47	47,9	1,898	101,898
p32	2,173	0,102	4,698	45	44,4	1,347	98,653
p25	2,145	0,072	3,345	49	41,4	15,472	84,528
p22	2,082	0,022	1,070	43	34,6	19,611	80,389
p17	1,945	0,027	1,371	25	19,5	21,808	78,192
p6	2,205	0,054	2,439	58	47,9	17,489	82,511
p3	2,692	0,135	5,002	97	98,1	1,152	101,152
p11	2,845	0,025	0,884	122	113,3	7,140	92,860
MRC	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	Certificado (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
PTNATIAEA21	5,135	0,046	0,903	281	298,9	6,378	106,378
IAEA Ref Smpl	3,396	0,033	0,982	151	164,9	9,194	109,194
TILL-4	3,984	0,073	1,826	234	215,1	8,086	91,914
SdAR-M2	4,238	0,089	2,103	228	235,3	3,183	103,183

## Para Cinc (Zn)

Cálculo de las concentraciones del elemento Z en la técnica de FRX-ED (portátil) a partir de la calibración de ICP-MS vs el promedio de las CPS.

Muestra Zn	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	ICP-MS (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
p53	4,903	0,103	2,092	362	280,1	22,612	77,388
p91	2,644	0,064	2,423	107	162,3	51,673	151,673
p67	20,180	0,176	0,873	1469	1.239,6	15,618	84,382
p86	24,884	0,161	0,647	2017	1.591,9	21,074	78,926
p89	1,466	0,078	5,350	51	103,3	102,502	202,502
p42	2,348	0,070	2,979	154	147,3	4,359	95,641
p43	2,143	0,101	4,729	108	137,0	26,824	126,824
p11	55,742	0,032	0,057	4279	4.568,1	6,755	106,755
p57	4,463	0,041	0,908	280	256,7	8,314	91,686
p77	30,885	0,176	0,571	1640	2.080,4	26,852	126,852
p38	1,947	0,070	3,586	94	127,2	35,287	135,287
p5	5,966	0,137	2,299	260	337,8	29,904	129,904
p10	78,097	0,876	1,122	7597	7.444,8	2,004	97,996
p78	7,574	0,080	1,056	507	427,5	15,686	84,314
p70	5,053	0,070	1,389	307	288,2	6,127	93,873
p48	2,790	0,058	2,090	87	169,7	95,083	195,083
p44	7,274	0,156	2,145	491	410,5	16,389	83,611
p40	1,740	0,061	3,513	70	116,9	66,932	166,932
p34	2,013	0,083	4,137	98	130,4	33,099	133,099
p32	1,659	0,037	2,204	80	112,8	40,996	140,996
p25	1,777	0,093	5,252	90	118,7	31,881	131,881
p22	1,976	0,033	1,665	89	128,6	44,497	144,497
p17	4,540	0,135	2,977	245	260,8	6,451	106,451
p6	3,709	0,085	2,305	225	217,1	3,515	96,485
p3	11,885	0,200	1,679	763	683,5	10,417	89,583
MRC	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	Certificado (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
PTNATIAEA21	10,101	0,120	1,184	620	574,8	7,287	92,713
IAEA Ref Smpl	6,618	0,295	4,455	375	373,8	0,330	99,670
TILL-4	1,922	0,005	0,262	70	125,9	79,839	179,839
SdAR-M2	11,560	0,114	0,987	744	663,5	10,823	89,177

### Para Arsénico (As)

Cálculo de las concentraciones del elemento As en la técnica de FRX-ED (portátil) a partir de la calibración de ICP-MS vs el promedio de las CPS.

Muestra As	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	ICP-MS	FRX-ED	% Error	% Recuperación
p53	15,96	0,343	2,151	418	404,5	3,235	96,765
p91	2,30	0,088	3,834	62	43,9	29,201	70,799
p67	4,16	0,088	2,120	73	93,0	27,373	127,373
p86	8,32	0,081	0,979	211	202,8	3,875	96,125
p89	1,75	0,014	0,804	31	29,6	4,494	95,506
p42	2,46	0,062	2,529	42	48,1	14,548	114,548
p64	2,514	0,065	2,571	46	49,7	7,973	107,973
p43	2,03	0,090	4,408	38	37,0	2,684	97,316
p11	4,09	0,109	2,668	76	91,3	20,123	120,123
p57	10,84	0,183	1,692	259	269,4	4,026	104,026
p38	1,40	0,078	5,593	24	21,1	12,163	87,837
p5	3,08	0,008	0,253	79	64,5	18,336	81,664
p40	1,45	0,052	3,552	21	21,7	3,109	103,109
p34	1,53	0,069	4,476	22	23,8	8,021	108,021
p32	1,31	0,041	3,111	22	17,9	18,615	81,385
p25	1,42	0,047	3,313	22	20,8	5,337	94,663
p22	1,67	0,019	1,122	27	27,3	1,280	101,280
p17	2,53	0,063	2,496	51	50,2	1,543	98,457
p6	2,83	0,133	4,709	53	57,9	9,267	109,267
p3	4,04	0,042	1,043	93	90,1	3,150	96,850
MRC	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	Certificado (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
PTNATIAEA21	12,176	0,177	1,451	277	304,7	10,002	110,002
TILL-4	4,438	0,195	4,392	111	100,5	9,502	90,498
SdAR-M2	16,404	0,246	1,498	428	416,3	2,735	97,265

## Para Plomo (Pb)

Cálculo de las concentraciones del elemento Pb en la técnica de FRX-ED (portátil) a partir de la calibración de ICP-MS vs el promedio de las CPS.

Muestra Pb	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	ICP-MS (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
p91	1,134	0,072	6,381	26	31,6	21,382	121,382
p59	24,289	0,164	0,676	878	882,4	0,496	100,496
p67	2,745	0,013	0,464	126	92,0	26,983	73,017
p89	1,033	0,029	2,847	19	27,8	46,064	146,064
p42	2,051	0,028	1,352	65	66,0	1,506	101,506
p43	1,729	0,085	4,899	39	53,9	38,236	138,236
p11	2,685	0,168	6,260	125	89,7	28,207	71,793
p77	2,295	0,047	2,051	111	75,1	32,329	67,671
p38	1,122	0,063	5,615	29	31,1	7,271	107,271
p5	1,550	0,064	4,106	33	47,2	42,974	142,974
p8	5,335	0,202	3,779	216	188,8	12,609	87,391
p10	3,548	0,071	1,998	160	122,0	23,732	76,268
p78	3,669	0,080	2,169	132	126,6	4,108	95,892
p70	2,592	0,109	4,207	96	86,3	10,135	89,865
p61	2,776	0,068	2,442	67	93,1	39,029	139,029
p44	3,971	0,095	2,397	132	137,9	4,434	104,434
p40	1,084	0,067	6,206	22	29,7	34,913	134,913
p34	1,212	0,061	5,042	29	34,5	18,886	118,886
p32	1,118	0,022	1,984	25	31,0	23,883	123,883
p25	1,169	0,038	3,241	26	32,9	26,488	126,488
p22	1,182	0,064	5,438	25	33,4	33,400	133,400
p17	1,104	0,051	4,633	26	30,4	17,096	117,096
p6	1,519	0,089	5,848	41	46,0	12,238	112,238
p3	1,447	0,074	5,125	41	43,3	5,615	105,615
MRC	$\overline{CPS}$	Sd	%RSD	Certificado (mg/kg)	FRX-ED (mg/kg)	% Error	% Recuperación
PTNATIAEA21	4,210	0,119	2,833	127	146,8	15,561	115,561
IAEA Ref Smpl	6,871	0,333	4,853	230	245,9	6,919	106,919
TILL-4	1,797	0,046	2,556	50	56,5	12,902	112,902
SdAR-M2	18,500	0,067	0,364	761	673,2	11,534	88,466

Cálculo de las concentraciones del elemento Pb en la técnica de FRX-ED (Estacionario) a partir de la calibración de ICP-MS vs CPS.

<b>Muestra Pb</b>	<b>ICP-MS (mg/kg)</b>	<b>NET CPS</b>	<b>FRX-ED (mg/kg)</b>	<b>% Error</b>	<b>% Recuperación</b>
P-3	41	20	57,0	39,073	139,073
P-5	33	23	63,6	92,836	192,836
P-6	41	16	48,2	17,558	117,558
P-8	216	123	284,2	31,558	131,558
P10	160	69	165,1	3,175	103,175
P11	125	57	138,6	10,893	110,893
P-17	26	5	23,9	7,921	92,079
P-22	25	8	30,6	22,226	122,226
P-25	26	5	23,9	7,921	92,079
P-32	25	7	28,4	13,404	113,404
P-34	29	7	28,4	2,238	97,762
P-38	29	4	21,7	25,051	74,949
P-40	22	6	26,1	18,845	118,845
P-42	65	30	79,1	21,651	121,651
P-43	39	19	54,8	40,551	140,551
P-44	132	83	196,0	48,450	148,450
P-48	59	58	140,8	138,680	238,680
P-53	361	141	323,9	10,288	89,712
P-57	226	91	213,6	5,488	94,512
P-59	878	656	1459,6	66,240	166,240
P-61	67	59	143,0	113,473	213,473
P-64	128	29	76,9	39,947	60,053
P-67	126	59	143,0	13,513	113,513
P-70	96	41	103,3	7,637	107,637
P-77	111	34	87,9	20,816	79,184
P-78	132	78	184,9	40,097	140,097
P-86	184	83	196,0	6,497	106,497
P-89	19	0	12,9	32,032	67,968
P-91	26	2	17,3	33,367	66,633

### ANEXO 3 PRUEBA ESTADÍSTICA

Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (portátil) para Mn.

Muestra Mn	FRX (mg/kg)	ICP-MS (mg/kg)	Diferencia
p42	536,0	535	1,0
p11	959,4	940	19,4
p38	466,9	509	-42,1
p10	1149,3	1180	-30,7
p78	519,8	479	40,8
p64	633,7	589	44,7
p44	742,0	729	13,0
p40	437,1	400	37,1
p34	420,0	407	13,0
p32	460,5	434	26,5
p25	459,2	454	5,2
p22	504,0	460	44,0
p17	530,6	512	18,6
Media		14,7	
s		26,907362	
s <sup>2</sup>		724,00614	
n		13	
$t_{exp.}$		1,964205	
$t_{crit.}$		2,17881283	

Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (portátil) para Fe.

Muestra Fe	FRX-ED (mg/kg)	ICP-MS (mg/kg)	Diferencia
p53	56234,4	56421	-186,6
p67	35683,4	34846	837,4
p86	31721,0	33758	-2037,0
p89	19048,0	17983	1065,0
p43	25379,0	27926	-2547,0
p11	34628,4	31846	2782,4
p57	37521,8	39887	-2365,2
p38	27202,2	29389	-2186,8
p5	20771,2	19108	1663,2
p8	29413,6	27271	2142,6
p10	36494,1	37376	-881,9
p70	36517,5	33623	2894,5
p44	32262,4	32443	-180,6
p25	25133,5	27665	-2531,5
p22	28230,1	28119	111,1
p17	21061,0	21392	-331,0
p6	18669,1	19525	-855,9
Media		-153,4	
s		1837,6782	
s <sup>2</sup>		3377061,2	
n		17	
$t_{exp.}$		0,3441043	
$t_{crit.}$		2,1199053	

**Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (portátil) para Cu.**

<b>Muestra Cu</b>	<b>FRX-ED (mg/kg)</b>	<b>ICP-MS (mg/kg)</b>	<b>Diferencia</b>
p67	191,0	204	-13,0
p42	33,8	34	-0,2
p57	147,2	139	8,2
p10	198,0	215	-17,0
p70	37,4	35	2,4
p44	55,5	52	3,5
p40	40,0	38	2,0
p34	47,9	47	0,9
p32	44,4	45	-0,6
p3	98,1	97	1,1
p11	113,3	122	-8,7
Media		-2,0	
s		7,6454026	
s <sup>2</sup>		58,452182	
n		11	
t <sub>exp.</sub>		0,8468992	
t <sub>crit.</sub>		2,2281389	

**Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (portátil) para Zn.**

<b>Muestra Zn</b>	<b>FRX-ED (mg/kg)</b>	<b>ICP-MS (mg/kg)</b>	<b>Diferencia</b>
p42	147,3	154	-6,7
p11	4.568,1	4279	289,1
p57	256,7	280	-23,3
p10	7.444,8	7597	-152,2
p70	288,2	307	-18,8
p17	260,8	245	15,8
p6	217,1	225	-7,9
Media		13,7	
s		133,33071	
s <sup>2</sup>		17777,077	
n		7	
t <sub>exp.</sub>		0,2719782	
t <sub>crit.</sub>		2,4469119	

Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (portátil) para As.

Muestra As	FRX-ED (mg/kg)	ICP-MS (mg/kg)	Diferencia
p53	404,5	418	-13,5
p86	202,8	211	-8,2
p89	29,6	31	-1,4
p64	49,7	46	3,7
p43	37,0	38	-1,0
p57	269,4	259	10,4
p40	21,7	21	0,7
p34	23,8	22	1,8
p25	20,8	22	-1,2
p22	27,3	27	0,3
p17	50,2	51	-0,8
p6	57,9	53	4,9
p3	90,1	93	-2,9
Media		-0,6	
s		5,8398976	
s <sup>2</sup>		34,104404	
n		13	
t <sub>exp.</sub>		0,3435497	
t <sub>crit.</sub>		2,1788128	

Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (portátil) para Pb.

Muestra Pb	FRX-ED (mg/kg)	ICP-MS (mg/kg)	Diferencia
p59	882,4	878	4,4
p89	27,8	19	8,8
p38	31,1	29	2,1
p78	126,6	132	-5,4
p44	137,9	132	5,9
p3	43,3	41	2,3
Media		3,0	
s		4,8016727	
s <sup>2</sup>		23,05606	
n		6	
t <sub>exp.</sub>		1,5258521	
t <sub>crit.</sub>		2,5705818	

**Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (estacionario) para Pb.**

<b>Muestra</b>	<b>FRX-ED (mg/kg)</b>	<b>ICP-MS (mg/kg)</b>	<b>Diferencia</b>
p10	165,1	160	5,08
p17	23,9	26	-2,06
p25	23,9	26	-2,06
p34	28,4	29	-0,65
p57	213,6	226	-12,40
p70	103,3	96	7,33
p86	196,0	184	11,95
Media			1,03
s			7,94
s <sup>2</sup>			62,97
n			7,00
<i>t<sub>exp.</sub></i>			0,34
<i>t<sub>crit.</sub></i>			2,45

**Resultado de la prueba “t” para las técnicas de ICP-MS y FRX-ED (estacionario) para Pb**

<b>Muestra</b>	<b>FRX-ED Promedio (mg/kg)</b>	<b>ICP-MS</b>	<b>Diferencia</b>
p10	170,6	160	10,59
p17	34,4	26	8,42
p25	22,3	26	-3,71
p34	36,6	39	-2,38
p57	224,1	226	-1,93
p70	104,4	96	8,43
p86	191,0	184	6,99
Media			3,77
s			6,1441245
s <sup>2</sup>			37,750265
n			7
<i>t<sub>exp.</sub></i>			1,6246484
<i>t<sub>crit.</sub></i>			2,4469119

## ANEXO 4 RESULTADOS FRX-ED ESTACIONARIO A 50, 130 Y 200 $\mu A$

### Resultados de FRX-ED Estacionario a una corriente de 130 $\mu A$

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente $\mu A$	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang Ke	Throwmp
P-77	5621	Na	0	0	0	1040	132	16580	Sin	130	12	120	40	Low
	2365	Mg	0	282	3206	1240	330	16580	Sin	130	12	120	40	Low
	13146	K	0	0	0	3300	33294	16580	Sin	130	12	120	40	Low
	3477	Ca	155	9585	114778	3680	10069	16580	Sin	130	12	120	40	Low
	2741	Ti	113	9077	74536	4500	9358	16580	Sin	130	12	120	40	Low
P-42	8717	Na	0	0	0	1040	125	15933	Sin	130	12	120	40	Low
	4150	Mg	0	300	3339	1240	345	15933	Sin	130	12	120	40	Low
	21128	K	0	0	0	3300	31166	15933	Sin	130	12	120	40	Low
	5337	Ca	120	12289	106142	3680	12763	15933	Sin	130	12	120	40	Low
	3756	Ti	112	8754	72300	4500	9193	15933	Sin	130	12	120	40	Low
P-10	20654	Na	0	98	2738	1040	198	20963	Sin	130	12	120	40	Low
	12300	Mg	0	337	3616	1240	385	20963	Sin	130	12	120	40	Low
	29010	K	0	0	0	300	43999	20963	Sin	130	12	120	40	Low
	14632	Ca	120	23092	180999	3680	24448	20963	Sin	130	12	120	40	Low
	3269	Ti	118	8440	74199	4500	9093	20963	Sin	130	12	120	40	Low
P-91	25301	Na	0	0	0	1040	201	224709	Sin	130	12	120	40	Low
	15230	Mg	0	310	3970	1240	461	24709	Sin	130	12	120	40	Low
	15618	K	0	0	0	3300	36494	24709	Sin	130	12	120	40	Low
	127842	Ca	108	176196	1027984	3680	176200	24709	Sin	130	12	120	40	Low
	1430	Ti	225	5682	108594	4500	5895	24709	Sin	130	12	120	40	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-5	0	Na	0	0	0	1040	168	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	8929	Mg	0	285	3494	1240	334	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	0	K	0	0	0	3300	30094	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	0	Ca	112	97425	580558	3680	97432	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	2412	Ti	114	6298	55052	4500	6723	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	850	Mn	<85>	3574	35513	5880	3576	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	19108	Fe	134	66225	497700	6400	65573	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	47	Cu	0	0	0	8040	1222	20188	Sin	130	12	120	40	Low
	79	As	0	0	0	10540	510	20188	Sin	130	12	120	40	Low
P-77	5621	Na	0	0	0	1040	106	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	2365	Mg	0	262	3136	1240	311	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	13146	K	0	0	0	3300	33311	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	3477	Ca	154	9953	114475	3680	9961	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	2741	Ti	113	8934	75055	4500	9502	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	856	Mn	<118>	5737	61948	5880	5739	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	22121	Fe	0	82293	619088	6400	81831	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	31	Cu	201	1358	39278	8040	1401	16767	Sin	130	12	120	40	Low
	118	As	0	0	0	10540	597	16767	Sin	130	12	120	40	Low
P-57	9953	Na	0	0	0	1040	132	19693	Sin	130	12	120	40	Low
	3966	Mg	0	311	3518	1240	333	19693	Sin	130	12	120	40	Low
	16388	K	0	0	0	3300	27645	19693	Sin	130	12	120	40	Low
	3782	Ca	156	7058	98522	3680	7067	19693	Sin	130	12	120	40	Low
	3470	Ti	113	9727	78041	4500	9750	19693	Sin	130	12	120	40	Low
	270	Mn	<92>	2336	32827	5880	23328	19693	Sin	130	12	120	40	Low

	39887	Fe	134	121978	903001	6400	120807	19693	Sin	130	12	120	40	Low
	139	Cu	0	0	0	8040	1530	19693	Sin	130	12	120	40	Low
	259	As	0	0	0	10540	597	19693	Sin	130	12	120	40	Low
P-42	8717	Na	0	86	2099	1040	124	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	4150	Mg	0	277	3480	1240	326	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	21128	K	0	0	0	3300	31604	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	5337	Ca	137	12835	111476	3680	12843	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	3756	Ti	135	2727	41570	4500	9344	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	535	Mn	<89>	2883	34139	5880	2885	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	33057	Fe	0	75088	565177	6400	74513	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	1314	16113	Sin	130	12	120	40	Low
	42	As	0	0	0	10540	618	16113	Sin	130	12	120	40	Low
P-59	22945	Na	0	189	3576	1040	230	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	6511	Mg	0	352	3923	1240	403	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	10563	K	0	0	0	3300	28073	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	6495	Ca	129	18316	140705	3680	18324	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	1827	Ti	117	8480	70056	4500	8502	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	239	Mn	<113>	2832	40076	5880	2834	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	26884	Fe	0	114088	845431	6400	113384	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	53	Cu	<94>	1422	20202	8040	1422	21214	Sin	130	12	120	40	Low
	152	As	0	0	0	10540	563	21214	Sin	130	12	120	40	Low
P-10	20654	Na	0	0	0	1040	178	21115	Sin	130	12	120	40	Low
	12300	Mg	0	408	3925	1240	423	21115	Sin	130	12	120	40	Low
	29010	K	0	0	0	3300	43342	21115	Sin	130	12	120	40	Low
	14632	Ca	131	24792	186049	3680	24799	21115	Sin	130	12	120	40	Low

	3269	Ti	117	8665	74640	4500	9197	21115	Sin	130	12	120	40	Low
	1180	Mn	126	5293	60324	5880	5295	21115	Sin	130	12	120	40	Low
	37376	Fe	0	116722	860849	6400	115306	21115	Sin	130	12	120	40	Low
	215	Cu	178	1597	36854	8040	1597	21115	Sin	130	12	120	40	Low
	88	As	0	0	0	10540	492	21115	Sin	130	12	120	40	Low
P-11	15258	Na	0	0	0	1040	195	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	10451	Mg	0	237	3568	1240	396	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	25540	K	0	0	0	3300	45345	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	16195	Ca	130	30087	217840	3680	30095	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	2716	Ti	119	8979	77861	4500	9699	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	940	Mn	121	4841	59313	5880	4843	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	31846	Fe	0	115808	863352	6400	116096	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	122	Cu	164	1431	33524	8040	1435	21433	Sin	130	12	120	40	Low
	76	As	0	0	0	10540	541	21433	Sin	130	12	120	40	Low
P-91	25301	Na	0	158	3266	1040	229	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	15230	Mg	0	405	3985	1240	460	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	15618	K	0	0	0	3300	36318	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	127842	Ca	109	177318	1039657	3680	177325	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	1430	Ti	119	5543	50687	4500	5846	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	525	Mn	132	74601	555374	5880	2858	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	15150	Fe	132	74601	555374	6400	74479	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	18	Cu	0	0	0	8040	1157	24962	Sin	130	12	120	40	Low
	62	As	0	0	0	10540	488	24962	Sin	130	12	120	40	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMev	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-91	25301	Na	0	0	0	1040	98	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	15230	Mg	68	237	3979	1250	266	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	15618	K	0	0	0	3310	19074	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	127842	Ca	104	89911	1060399	3690	91329	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	1430	Ti	131	2891	54042	4510	2968	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	525	Mn	<112>	1422	38093	5890	1432	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	15150	Fe	132	37641	560062	6400	36536	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	18	Cu	0	0	0	8040	590	25148	Sin	130	12	120	10	Low
	62	As	0	0	0	1280	246	25148	Sin	130	12	120	10	Low
P-59	22945	Na	0	0	0	1040	116	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	6511	Mg	0	181	4197	1250	250	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	10593	K	0	0	0	3310	14765	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	6495	Ca	101	9174	138043	3690	9351	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	1827	Ti	113	4274	70923	4510	4096	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	239	Mn	<109>	1409	40136	5890	1437	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	26884	Fe	132	58706	862805	6400	57334	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	53	Cu	0	719	30698	8040	724	21493	Sin	130	12	120	10	Low
	152	As	0	0	0	1280	212	21493	Sin	130	12	120	10	Low
P-11	15258	Na	0	0	0	1040	86	21642	Sin	130	12	120	10	Low
	10451	Mg	0	182	3974	1250	211	21642	Sin	130	12	120	10	Low
	25540	K	0	0	0	3310	24152	21642	Sin	130	12	120	10	Low
	16195	Ca	<89>	15071	207586	3690	14895	21642	Sin	130	12	120	10	Low
	2716	Ti	111	5008	78707	4510	5006	21642	Sin	130	12	120	10	Low
	940	Mn	139	2507	66241	5890	2707	21642	Sin	130	12	120	10	Low

	31846	Fe	132	60090	879289	6400	59032	21642	Sin	130	12	120	10	Low
	122	Cu	145	766	30631	8040	765	21642	Sin	130	12	120	10	Low
	76	As	0	0	0	1280	227	21642	Sin	130	12	120	10	Low
P-8	39647	Na	0	0	0	1040	63	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	9173	Mg	0	250	4494	1250	249	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	24584	K	0	0	0	3310	21074	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	18129	Ca	<91>	18007	241395	3690	18124	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	3160	Ti	113	4691	74329	4510	4646	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	1955	Mn	123	2042	51727	5890	1849	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	27271	Fe	131	49172	723929	6400	48466	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	55	Cu	0	0	0	8040	600	19864	Sin	130	12	120	10	Low
	50	As	0	0	0	1280	220	19864	Sin	130	12	120	10	Low
P-43	8915	Na	0	0	0	1040	53	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	4090	Mg	0	143	3670	1250	181	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	19843	K	0	0	0	3300	16512	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	7958	Ca	<96>	7506	114544	3690	7522	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	3255	Ti	109	4764	73747	4510	4775	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	494	Mn	123	1618	46712	5890	1619	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	27926	Fe	133	39494	592355	6400	39072	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	727	16586	Sin	130	12	120	10	Low
	38	As	0	0	0	1280	177	16586	Sin	130	12	120	10	Low
P-38	23305	Na	0	0	0	1040	104	18604	Sin	130	12	120	10	Low
	11227	Mg	<93>	188	4441	1250	212	18604	Sin	130	12	120	10	Low
	21509	K	0	0	0	3310	15855	18604	Sin	130	12	120	10	Low
	16096	Ca	<94>	16647	215912	3690	16808	18604	Sin	130	12	120	10	Low

	3399	Ti	106	4859	72759	4510	4775	18604	Sin	130	12	120	10	Low
	509	Mn	<101>	1505	37260	5890	1434	18604	Sin	130	12	120	10	Low
	29389	Fe	131	43298	654166	6400	34558	18604	Sin	130	12	120	10	Low
	41	Cu	0	0	0	8040	610	18604	Sin	130	12	120	10	Low
	24	As	0	0	0	1280	185	18604	Sin	130	12	120	10	Low
P-42	8717	Na	0	0	0	1040	68	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	4150	Mg	<85>	174	4255	1250	183	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	21128	K	0	0	0	3310	16526	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	5337	Ca	102	6498	104605	3690	6489	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	3756	Ti	<104>	4741	71385	4510	4574	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	535	Mn	119	1517	44572	5890	1463	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	33057	Fe	132	38327	571799	6400	38184	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	664	16282	Sin	130	12	120	10	Low
	42	As	0	0	0	1280	201	16282	Sin	130	12	120	10	Low
P-57	9953	Na	0	0	0	1040	68	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	3966	Mg	0	0	0	1250	149	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	16388	K	0	0	0	3310	4509	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	3782	Ca	<87>	3624	68110	3690	3633	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	3470	Ti	115	4983	79578	4510	4863	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	270	Mn	135	1226	46985	5890	1227	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	39887	Fe	130	61989	916639	6400	61601	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	139	Cu	186	804	38339	8040	804	19977	Sin	130	12	120	10	Low
	259	As	0	0	0	1280	175	19977	Sin	130	12	120	10	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Área	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-91	15150	Fe	132	37811	561681	6400	36882	25328	Sin	130	12	120	10	low
	18	Cu	0	0	0	8040	618	25328	Sin	130	12	120	10	low
	107	Zn	0	0	0	8630	558	25328	Sin	130	12	120	10	low
	525	Mn	<87>	1402	31942	5890	1460	25328	Sin	130	12	120	10	low
	62	As (La1)	0	0	0	1280	201	25328	Sin	130	12	120	10	low
P-77	22121	Fe	133	42697	636999	6400	42045	17035	Sin	130	12	120	10	low
	31	Cu	0	747	31417	8040	701	17035	Sin	130	12	120	10	low
	1640	Zn	150	2235	53594	8630	2144	17035	Sin	130	12	120	10	low
	856	Mn	121	2896	64859	5890	2917	17035	Sin	130	12	120	10	low
	118	As (La1)	0	0	0	1280	151	17035	Sin	130	12	120	10	low
P-59	26884	Fe	131	58011	860737	6400	57886	21475	Sin	130	12	120	10	low
	53	Cu	<105>	685	22659	8040	729	21475	Sin	130	12	120	10	low
	440	Zn	141	939	32106	8630	962	21475	Sin	130	12	120	10	low
	239	Mn	<84>	1411	32629	5890	1504	21475	Sin	130	12	120	10	low
	152	As (La1)	0	0	0	1280	176	21475	Sin	130	12	120	10	low
P-8	27271	Fe	131	49349	725260	6400	48430	19897	Sin	130	12	120	10	low
	55	Cu	152	647	29585	8040	602	19897	Sin	130	12	120	10	low
	770	Zn	152	790	30115	8630	805	19897	Sin	130	12	120	10	low
	1955	Mn	<114>	1897	48967	5890	1985	19897	Sin	130	12	120	10	low
	50	As (La1)	0	0	0	1280	226	19897	Sin	130	12	120	10	low
P-43	27926	Fe	130	39506	589894	6400	39088	16588	Sin	130	12	120	10	low
	26	Cu	0	0	0	8040	623	16588	Sin	130	12	120	10	low
	108	Zn	0	0	0	8630	603	16588	Sin	130	12	120	10	low
	494	Mn	<109>	1561	42833	5890	1648	16588	Sin	130	12	120	10	low

	38	As (La1)	0	0	0	1280	177	16588	Sin	130	12	120	10	low
P-42	33057	Fe	132	38064	573030	6400	38124	16248	Sin	130	12	120	10	low
	34	Cu	0	0	0	8040	578	16248	Sin	130	12	120	10	low
	154	Zn	0	0	0	8630	606	16248	Sin	130	12	120	10	low
	535	Mn	<113>	1508	43148	5890	1603	16248	Sin	130	12	120	10	low
	42	As (La1)	0	0	0	1280	206	16248	Sin	130	12	120	10	low
P-10	37376	Fe	131	59912	883181	6400	59650	21549	Sin	130	12	120	10	low
	215	Cu	171	859	37127	8040	839	21549	Sin	130	12	120	10	low
	7597	Zn	153	4571	93006	8630	4464	21549	Sin	130	12	120	10	low
	1180	Mn	123	2635	63227	5890	2621	21549	Sin	130	12	120	10	low
	88	As (La1)	0	0	0	1280	190	21549	Sin	130	12	120	10	low
P-57	39887	Fe	131	61979	913373	6400	61325	19883	Sin	130	12	120	10	low
	139	Cu	144	740	30923	8040	740	19883	Sin	130	12	120	10	low
	280	Zn	148	672	28239	8630	672	19883	Sin	130	12	120	10	low
	270	Mn	<108>	1227	39155	5890	1262	19883	Sin	130	12	120	10	low
	259	As (La1)	0	0	0	1280	163	19883	Sin	130	12	120	10	low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMev	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Thromp
P-91	15150	Fe	132	38403	560619	6400	36308	25123	Sin	130	12	120	10	Low
	18	Cu	0	615	28015	8040	565	25123	Sin	130	12	120	10	Low
	107	Zn	0	0	0	8630	481	25123	Sin	130	12	120	10	Low
	525	Mn	118	1470	39720	5890	1547	25123	Sin	130	12	120	10	Low
	62	As	0	0	0	1280	212	25123	Sin	130	12	120	10	Low
P-77	22121	Fe	131	43118	636165	6400	413252	16952	Sin	130	12	120	10	Low
	31	Cu	0	707	31288	8040	648	16952	Sin	130	12	120	10	Low
	1640	Zn	157	2168	53914	8630	1998	16952	Sin	130	12	120	10	Low
	856	Mn	134	3072	69988	5890	3003	16952	Sin	130	12	120	10	Low
	118	As (La1)	0	0	0	1280	173	16952	Sin	130	12	120	10	Low
P-59	26884	Fe	132	58243	8555756	6400	56517	21195	Sin	130	12	120	10	Low
	53	Cu	0	636	30553	8040	636	21195	Sin	130	12	120	10	Low
	440	Zn	152	987	33769	8630	920	21195	Sin	130	12	120	10	Low
	239	Mn	123	1452	44348	5890	1472	21195	Sin	130	12	120	10	Low
	152	As (La1)	0	0	0	1280	200	21195	Sin	130	12	120	10	Low
P-8	27271	Fe	132	49095	721006	6400	47454	19746	Sin	130	12	120	10	Low
	55	Cu	0	626	29592	8040	645	19746	Sin	130	12	120	10	Low
	770	Zn	<135>	782	26803	8630	786	19746	Sin	130	12	120	10	Low
	1955	Mn	129	1964	53417	5890	1981	19746	Sin	130	12	120	10	Low
	50	As (La1)	0	0	0	1280	252	19746	Sin	130	12	120	10	Low
P-43	27926	Fe	132	39258	585481	6400	38043	16513	Sin	130	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	657	16513	Sin	130	12	120	10	Low
	108	Zn	0	0	0	8630	617	16513	Sin	130	12	120	10	Low

	494	Mn	<108>	1650	42536	5890	1552	16513	Sin	130	12	120	10	Low
	38	As (La1)	0	0	0	1280	193	16513	Sin	130	12	120	10	Low
P-42	33057	Fe	131	38470	568320	6400	36809	16080	Sin	130	12	120	10	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	708	16080	Sin	130	12	120	10	Low
	154	Zn	0	632	27898	8630	551	16080	Sin	130	12	120	10	Low
	535	Mn	120	1520	45335	5890	1486	16080	Sin	130	12	120	10	Low
	42	As (La1)	0	0	0	1280	185	16080	Sin	130	12	120	10	Low
P-10	37376	Fe	131	59954	874654	6400	58116	21274	Sin	130	12	120	10	Low
	215	Cu	175	838	36793	8040	790	21274	Sin	130	12	120	10	Low
	7597	Zn	150	4423	89263	8630	4149	21274	Sin	130	12	120	10	Low
	1180	Mn	122	2646	61516	5890	2642	21274	Sin	130	12	120	10	Low
	88	As (La1)	0	0	0	1280	174	21274	Sin	130	12	120	10	Low
P-57	39887	Fe	134	62718	911418	6400	60374	19825	Sin	130	12	120	10	Low
	139	Cu	177	763	36818	8040	763	19825	Sin	130	12	120	10	Low
	280	Zn	142	685	27033	8630	663	19825	Sin	130	12	120	10	Low
	270	Mn	124	1182	44817	5890	1258	19825	Sin	130	12	120	10	Low
	259	As	0	0	0	1280	206	19825	Sin	130	12	120	10	Low

### Resultados de FRX-ED Estacionario a una corriente de 50 $\mu A$

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang Ke	Throwmp
P-77	5621	Na	0	0	0	1040	57	6789	Sin	50	12	120	40	Low
	2365	Mg	0	0	0	1240	134	6789	Sin	50	12	120	40	Low
	13146	K	0	0	0	3300	13378	6789	Sin	50	12	120	40	Low
	3477	Ca	154	4039	45175	3680	4042	6789	Sin	50	12	120	40	Low
	2741	Ti	110	3810	29844	4500	3816	6789	Sin	50	12	120	40	Low
P-42	8717	Na	0	0	0	1040	54	6502	Sin	50	12	120	40	Low
	4150	Mg	0	0	0	1240	131	6502	Sin	50	12	120	40	Low
	21128	K	97	3087	15757	3300	12794	6502	Sin	50	12	120	40	Low
	5337	Ca	135	5069	44152	3680	5072	6502	Sin	50	12	120	40	Low
	3756	Ti	115	3318	29047	4500	3693	6502	Sin	50	12	120	40	Low
P-10	20654	Na	0	0	0	1040	67	8538	Sin	50	12	120	40	Low
	12300	Mg	0	0	0	1240	151	8538	Sin	50	12	120	40	Low
	29010	K	0	0	0	3300	17259	8538	Sin	50	12	120	40	Low
	14632	Ca	132	9799	73507	3680	9802	8538	Sin	50	12	120	40	Low
	3269	Ti	116	3381	29316	4500	3678	8538	Sin	50	12	120	40	Low
P-91	25301	Na	0	0	0	1040	92	10192	Sin	50	12	120	40	Low
	15230	Mg	0	140	1663	1240	165	10192	Sin	50	12	120	40	Low
	15618	K	0	0	0	3300	14847	10192	Sin	50	12	120	40	Low
	127842	Ca	110	71496	420799	3680	71498	10192	Sin	50	12	120	40	Low
	1430	Ti	118	2134	20460	4500	2387	10192	Sin	50	12	120	40	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-5	0	Na	0	0	0	1040	87	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	8929	Mg	0	128	1447	1240	147	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	0	K	0	0	0	3300	12103	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	0	Ca	109	39064	232594	3680	39066	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	2412	Ti	111	2582	21961	4500	2582	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	850	Mn	<113>	1386	16817	5880	1363	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	19108	Fe	131	26550	198400	6400	25732	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	47	Cu	<124>	472	9115	8040	514	8171	Sin	50	12	120	40	Low
	79	As	0	0	0	10540	191	8171	Sin	50	12	120	40	Low
P-77	5621	Na	0	0	0	1040	52	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	2365	Mg	0	0	0	1240	121	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	13146	K	0	0	0	3300	13510	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	3477	Ca	154	4178	45827	3680	4180	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	2741	Ti	115	3559	30117	4500	3787	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	856	Mn	126	2316	25979	5880	2317	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	22121	Fe	133	33191	248264	6400	32812	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	31	Cu	0	0	0	8040	513	6779	Sin	50	12	120	40	Low
	118	As	0	0	0	10540	228	6779	Sin	50	12	120	40	Low
P-57	9953	Na	0	0	0	1040	56	7960	Sin	50	12	120	40	Low
	3966	Mg	0	104	1318	1240	151	7960	Sin	50	12	120	40	Low
	16388	K	0	0	0	3300	10748	7960	Sin	50	12	120	40	Low
	3782	Ca	161	2730	42344	3680	2774	7960	Sin	50	12	120	40	Low

	3470	Ti	109	3702	30345	4500	3907	7960	Sin	50	12	120	40	Low
	270	Mn	134	49064	358022	5880	917	7960	Sin	50	12	120	40	Low
	39887	Fe	134	49064	358022	6400	47629	7960	Sin	50	12	120	40	Low
	139	Cu	<103>	542	8526	8040	580	7960	Sin	50	12	120	40	Low
	259	As	0	0	0	10540	238	7960	Sin	50	12	120	40	Low
P-42	8717	Na	0	0	0	1040	50	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	4150	Mg	0	123	1375	1240	142	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	21128	K	0	0	0	3300	12727	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	5337	Ca	133	5214	43735	3680	5217	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	3756	Ti	113	3455	29242	2500	3735	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	535	Mn	<103>	1120	15512	5880	1146	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	33057	Fe	132	30257	225497	6400	29780	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	495	6522	Sin	50	12	120	40	Low
	42	As	0	0	0	1280	143	6522	Sin	50	12	120	40	Low
P-59	22945	Na	0	0	0	1040	90	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	6511	Mg	0	133	1488	1240	155	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	10563	K	0	0	0	3300	11240	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	6495	Ca	127	7352	56516	3680	7355	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	1827	Ti	116	3146	27781	4500	3444	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	239	Mn	<109>	1120	15488	5880	1120	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	26884	Fe	133	45728	334298	6400	44323	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	53	Cu	0	0	0	8040	469	8604	Sin	50	12	120	40	Low
	152	As	0	0	0	10540	223	8604	Sin	50	12	120	40	Low
P-10	20654	Na	0	0	0	1040	90	8553	Sin	50	12	120	40	Low
	12300	Mg	0	111	1400	1240	154	8553	Sin	50	12	120	40	Low

	29010	K	0	0	0	3300	17508	8553	Sin	50	12	120	40	Low
	14632	Ca	132	9715	73985	3680	9717	8553	Sin	50	12	120	40	Low
	3269	Ti	123	3431	30195	4500	3721	8553	Sin	50	12	120	40	Low
	1180	Mn	124	1937	23364	5880	1937	8553	Sin	50	12	120	40	Low
	37376	Fe	134	46237	341388	6400	45753	8553	Sin	50	12	120	40	Low
	215	Cu	141	636	11322	8040	595	8553	Sin	50	12	120	40	Low
	88	As	0	0	0	10540	120	8553	Sin	50	12	120	40	Low
P-11	15258	Na	0	75	1109	1040	72	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	10451	Mg	0	135	1544	1240	159	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	25540	K	0	0	0	3300	18213	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	16195	Ca	131	11718	85809	3680	11721	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	2716	Ti	115	3822	30732	4500	3830	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	940	Mn	122	1947	23908	5880	1947	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	31846	Fe	0	46016	342661	6400	46189	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	122	Cu	<90>	595	7471	8040	595	8703	Sin	50	12	120	40	Low
	76	As	0	0	0	10540	199	8703	Sin	50	12	120	40	Low
P-91	25301	Na	0	0	0	1040	86	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	15230	Mg	0	175	1646	1240	195	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	15618	K	0	0	0	3300	14588	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	127842	Ca	110	70754	415966	3680	70756	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	1430	Ti	112	2116	19536	4500	2225	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	525	Mn	141	1133	17065	5880	1133	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	15150	Fe	135	18994	220295	6400	29468	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	18	Cu	197	483	13387	8040	531	10156	Sin	50	12	120	40	Low
	62	As	0	0	0	10540	231	10156	Sin	50	12	120	40	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMev	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Thromp
P-91	25301	Na	0	0	0	1040	41	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	15230	Mg	0	77	1777	1250	88	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	15618	K	0	0	0	3310	7473	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	127842	Ca	102	35796	422731	3690	36197	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	1430	Ti	<104>	1100	19692	4510	1244	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	525	Mn	130	576	16233	5890	571	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	15150	Fe	133	15592	223973	6400	14465	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	18	Cu	0	0	0	8040	236	10235	Sin	50	12	120	10	Low
	62	As	0	0	0	1280	85	10235	Sin	50	12	120	10	Low
P-59	22945	Na	0	0	0	1040	40	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	6511	Mg	<79>	90	1674	1250	99	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	10593	K	0	0	0	3310	5822	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	6495	Ca	<76>	680	11278	3690	3687	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	1827	Ti	119	1670	28372	4510	1579	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	239	Mn	0	527	18633	5890	527	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	26884	Fe	129	23344	342491	6400	22620	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	53	Cu	0	0	0	8040	267	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	152	As	0	0	0	1280	89	8721	Sin	50	12	120	10	Low
P-11	15258	Na	0	0	0	1040	36	8804	Sin	50	12	120	10	Low
	10451	Mg	0	89	1631	1250	86	8804	Sin	50	12	120	10	Low
	25540	K	0	0	0	3310	9385	8804	Sin	50	12	120	10	Low
	16195	Ca	100	6056	83802	3690	5842	8804	Sin	50	12	120	10	Low
	2716	Ti	115	579	16844	4510	1969	8804	Sin	50	12	120	10	Low
	940	Mn	120	1028	24083	5890	997	8804	Sin	50	12	120	10	Low

	31846	Fe	130	23762	348492	6400	23247	8804	Sin	50	12	120	10	Low
	122	Cu	0	303	12014	8040	274	8804	Sin	50	12	120	10	Low
	76	As	0	0	0	1280	101	8804	Sin	50	12	120	10	Low
P-8	39647	Na	0	0	0	1040	28	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	9173	Mg	<73>	92	1834	1250	103	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	24584	K	0	0	0	3310	8532	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	18129	Ca	100	7607	98782	3690	7402	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	3160	Ti	109	1773	29395	4510	1907	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	1955	Mn	125	800	20691	5890	812	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	27271	Fe	131	20184	289640	6400	19206	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	55	Cu	0	0	0	8040	249	8069	Sin	50	12	120	10	Low
	50	As	0	0	0	1280	100	8069	Sin	50	12	120	10	Low
P-43	8915	Na	0	0	0	1040	27	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	4090	Mg	0	79	1558	1250	92	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	19843	K	0	0	0	3310	6940	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	7958	Ca	103	3013	46065	3690	2955	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	3255	Ti	116	1979	30513	4510	1889	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	494	Mn	131	658	19837	5890	574	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	27926	Fe	132	16092	137984	6400	15536	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	214	6756	Sin	50	12	120	10	Low
	38	As	0	0	0	1280	81	6756	Sin	50	12	120	10	Low
P-38	23305	Na	0	0	0	1040	27	7550	Sin	50	12	120	10	Low
	11227	Mg	0	0	0	1250	70	7550	Sin	50	12	120	10	Low
	21509	K	0	0	0	3310	6502	7550	Sin	50	12	120	10	Low
	16096	Ca	<91>	6608	86060	3690	6807	7550	Sin	50	12	120	10	Low

	3399	Ti	110	2009	29460	4510	1917	7550	Sin	50	12	120	10	Low
	509	Mn	<105>	573	15149	5890	542	7550	Sin	50	12	120	10	Low
	29389	Fe	132	17950	261845	6400	17288	7550	Sin	50	12	120	10	Low
	41	Cu	0	0	0	8040	234	7550	Sin	50	12	120	10	Low
	24	As	0	0	0	1280	66	7550	Sin	50	12	120	10	Low
P-42	8717	Na	0	0	0	1040	36	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	4150	Mg	0	0	0	1250	81	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	21128	K	0	0	0	3310	6650	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	5337	Ca	<94>	2636	41534	3690	2560	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	3756	Ti	109	1874	28957	4510	1859	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	535	Mn	<81>	617	12948	5890	573	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	33057	Fe	132	15541	229482	6400	14892	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	252	6623	Sin	50	12	120	10	Low
	42	As	0	0	0	1280	63	6623	Sin	50	12	120	10	Low
P-57	9953	Na	0	0	0	1040	24	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	3966	Mg	0	0	0	1250	74	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	16388	K	0	0	0	3310	5743	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	3782	Ca	<70>	1511	25095	3690	1501	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	3470	Ti	112	2081	31997	4510	1951	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	270	Mn	0	486	18689	5890	509	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	39887	Fe	130	25129	366526	6400	24440	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	139	Cu	<132>	309	10793	8040	277	8136	Sin	50	12	120	10	Low
	259	As	0	0	0	1280	67	8136	Sin	50	12	120	10	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHM $\mu$ V	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente $\mu$ A	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-91	15150	Fe	130	14910	223027	6400	14661	10304	Sin	50	12	120	10	Low
	18	Cu	0	0	0	8040	230	10304	Sin	50	12	120	10	Low
	107	Zn	0	0	0	8630	211	10304	Sin	50	12	120	10	Low
	525	Mn	126	575	15963	5890	556	10304	Sin	50	12	120	10	Low
	62	As (La1)	0	0	0	1280	84	10304	Sin	50	12	120	10	Low
P-77	22121	Fe	130	16961	254495	6400	16928	9611	Sin	50	12	120	10	Low
	31	Cu	0	258	12010	8040	258	6911	Sin	50	12	120	10	Low
	1640	Zn	160	843	22009	8630	819	6911	Sin	50	12	120	10	Low
	856	Mn	127	11654	26984	5890	1237	6911	Sin	50	12	120	10	Low
	118	As (La1)	0	0	0	1280	63	6911	Sin	50	12	120	10	Low
P-59	26884	Fe	133	23489	343347	6400	22594	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	53	Cu	176	244	13070	8040	244	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	440	Zn	<133>	398	11869	8630	367	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	239	Mn	<98>	517	14317	5890	629	8721	Sin	50	12	120	10	Low
	152	As (La1)	0	0	0	1280	79	8721	Sin	50	12	120	10	Low
P-8	27271	Fe	130	19902	291156	6400	19308	8093	Sin	50	12	120	10	Low
	55	Cu	0	0	0	8040	250	8093	Sin	50	12	120	10	Low
	770	Zn	0	318	11834	8630	294	8093	Sin	50	12	120	10	Low
	1955	Mn	123	812	20747	5890	757	8093	Sin	50	12	120	10	Low
	50	As (La1)	0	0	0	1280	77	8093	Sin	50	12	120	10	Low
P-43	27926	Fe	131	15738	232340	6400	15224	6736	Sin	50	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	234	6736	Sin	50	12	120	10	Low
	108	Zn	0	0	0	8630	208	6736	Sin	50	12	120	10	Low

	494	Mn	<101>	627	16042	5890	575	6736	Sin	50	12	120	10	Low
	38	As (La1)	0	0	0	1280	78	6736	Sin	50	12	120	10	Low
P-42	33057	Fe	132	15653	230622	6400	14963	6612	Sin	50	12	120	10	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	232	6612	Sin	50	12	120	10	Low
	154	Zn	0	0	0	8630	248	6612	Sin	50	12	120	10	Low
	535	Mn	139	615	20687	5890	615	6612	Sin	50	12	120	10	Low
	42	As (La1)	0	0	0	1280	80	6612	Sin	50	12	120	10	Low
P-10	37376	Fe	130	23997	351384	6400	24138	8780	Sin	50	12	120	10	Low
	215	Cu	0	334	12719	8040	292	8780	Sin	50	12	120	10	Low
	7597	Zn	146	1851	35872	8630	1796	8780	Sin	50	12	120	10	Low
	1180	Mn	128	1058	25686	5890	1068	8780	Sin	50	12	120	10	Low
	88	As (La1)	0	0	0	1280	98	8780	Sin	50	12	120	10	Low
P-57	39887	Fe	131	25052	365199	6400	24602	8100	Sin	50	12	120	10	Low
	139	Cu	0	0	0	8040	255	8100	Sin	50	12	120	10	Low
	280	Zn	0	283	11323	8630	256	8100	Sin	50	12	120	10	Low
	270	Mn	0	491	18337	5890	489	8100	Sin	50	12	120	10	Low
	259	As	0	0	0	1280	66	8100	Sin	50	12	120	10	Low



Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-91	15150	Fe	133	15279	223267	6400	14385	10276	Sin	50	12	120	10	Low
	18	Cu	0	0	0	8040	209	10279	Sin	50	12	120	10	Low
	107	Zn	0	0	0	8630	203	10279	Sin	50	12	120	10	Low
	525	Mn	<116>	565	15392	5890	599	10279	Sin	50	12	120	10	Low
	62	As (La1)	0	0	0	1280	84	10279	Sin	50	12	120	10	Low
P-77	22121	Fe	131	17383	253816	6400	16647	6901	Sin	50	12	120	10	Low
	31	Cu	0	0	0	8040	245	6901	Sin	50	12	120	10	Low
	1640	Zn	140	903	20214	8630	844	6901	Sin	50	12	120	10	Low
	856	Mn	129	1231	26981	5890	1180	6901	Sin	50	12	120	10	Low
	118	As (La1)	0	0	0	1280	65	6901	Sin	50	12	120	10	Low
P-59	26884	Fe	131	23466	344870	6400	22860	8734	Sin	50	12	120	10	Low
	53	Cu	0	0	0	8040	259	8734	Sin	50	12	120	10	Low
	440	Zn	<122>	376	11230	8630	391	8734	Sin	50	12	120	10	Low
	239	Mn	126	554	18091	5890	564	8734	Sin	50	12	120	10	Low
	152	As (La1)	0	0	0	1280	73	8734	Sin	50	12	120	10	Low
P-8	27271	Fe	129	19814	288637	6400	19101	8059	Sin	50	12	120	10	Low
	55	Cu	0	0	0	8040	245	8059	Sin	50	12	120	10	Low
	770	Zn	<134>	316	10442	8630	293	8059	Sin	50	12	120	10	Low
	1955	Mn	132	793	21536	5890	798	8059	Sin	50	12	120	10	Low
	50	As (La1)	0	0	0	1280	91	8059	Sin	50	12	120	10	Low
P-43	27926	Fe	132	16015	233709	6400	14986	6741	Sin	50	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	247	6741	Sin	50	12	120	10	Low
	108	Zn	0	0	0	8630	236	6741	Sin	50	12	120	10	Low
	494	Mn	<105>	655	16534	5890	640	6741	Sin	50	12	120	10	Low

	38	As (La1)	0	0	0	1280	73	6741	Sin	50	12	120	10	Low
P-42	33057	Fe	132	15153	228630	6400	14980	6524	Sin	50	12	120	10	Low
	34	Cu	<114>	252	9208	8040	252	6524	Sin	50	12	120	10	Low
	154	Zn	0	0	0	8630	230	6524	Sin	50	12	120	10	Low
	535	Mn	<104>	611	15980	5890	618	6524	Sin	50	12	120	10	Low
	42	As (La1)	0	0	0	1280	78	6524	Sin	50	12	120	10	Low
P-10	37376	Fe	133	24084	352197	6400	23118	8763	Sin	50	12	120	10	Low
	215	Cu	<124>	355	10604	8040	294	8763	Sin	50	12	120	10	Low
	7597	Zn	155	1877	36976	8630	1726	8763	Sin	50	12	120	10	Low
	1180	Mn	119	1042	24072	5890	1010	8763	Sin	50	12	120	10	Low
	88	As (La1)	0	0	0	1280	79	8763	Sin	50	12	120	10	Low
P-57	39887	Fe	131	25238	367621	6400	24455	8099	Sin	50	12	120	10	Low
	139	Cu	246	267	18595	8040	296	8099	Sin	50	12	120	10	Low
	280	Zn	0	0	0	8630	278	8099	Sin	50	12	120	10	Low
	270	Mn	<89>	439	12926	5890	471	8099	Sin	50	12	120	10	Low
	259	As	0	0	0	1280	66	8099	Sin	50	12	120	10	Low

**Resultados de FRX-ED Estacionario a una corriente de 200  $\mu$ A**

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHM <sub>eV</sub>	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente $\mu$ A	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang Ke	Throwmp
P-77	5621	Na	0	169	3269	1040	183	25277	Sin	200	12	120	40	Low
	2365	Mg	0	336	4777	1240	412	25277	Sin	200	12	120	40	Low
	13146	K	0	0	0	3300	51048	25277	Sin	200	12	120	40	Low
	3477	Ca	155	15489	176320	3680	15500	25277	Sin	200	12	120	40	Low
	2741	Ti	116	13170	115382	4500	14314	25277	Sin	200	12	120	40	Low
P-42	8717	Na	0	144	3160	1040	180	24322	Sin	200	12	120	40	Low
	4150	Mg	0	568	5492	1240	529	24322	Sin	200	12	120	40	Low
	21128	K	0	0	0	3300	48229	24322	Sin	200	12	120	40	Low
	5337	Ca	135	20218	170561	3680	20230	24322	Sin	200	12	120	40	Low
	3756	Ti	112	13211	111314	4500	14163	24322	Sin	200	12	120	40	Low
P-10	20654	Na	0	203	4185	1040	225	31773	Sin	200	12	120	40	Low
	12300	Mg	0	478	5537	1240	553	31773	Sin	200	12	120	40	Low
	29010	K	0	0	0	3300	66513	31773	Sin	200	12	120	40	Low
	14632	Ca	129	37289	282208	3680	37300	31773	Sin	200	12	120	40	Low
	3269	Ti	115	13316	114707	4500	14146	31773	Sin	200	12	120	40	Low
P-91	25301	Na	0	178	4923	1040	327	37820	Sin	200	12	120	40	Low
	15230	Mg	0	557	5836	1240	646	37820	Sin	200	12	120	40	Low
	15618	K	0	0	0	3300	56754	37820	Sin	200	12	120	40	Low
	127842	Ca	109	288023	1613842	3680	277037	37820	Sin	200	12	120	40	Low
	1430	Ti	120	8864	80561	4500	9621	37820	Sin	200	12	120	40	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-5	0	Na	0	0	0	1040	284	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	8929	Mg	0	457	5190	1240	532	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	0	K	112	151681	903781	3300	46538	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	0	Ca	112	151681	903781	3680	151693	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	2412	Ti	116	10049	55906	4500	10521	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	850	Mn	136	5758	76980	5880	5761	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	19108	Fe	136	102926	776645	6400	102266	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	47	Cu	152	1984	46102	8040	1985	30752	Sin	200	12	120	40	Low
	79	As	0	0	0	10540	917	30752	Sin	200	12	120	40	Low
P-77	5621	Na	0	169	3317	1040	186	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	2365	Mg	0	386	4735	1240	463	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	13146	K	0	0	0	3300	51406	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	3477	Ca	152	15277	168259	3680	15289	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	2741	Ti	117	13386	117102	4500	14875	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	856	Mn	<116>	8791	95883	5880	8795	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	22121	Fe	0	127084	960239	6400	127015	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	31	Cu	0	2075	48067	8040	2094	25540	Sin	200	12	120	40	Low
	118	As	0	0	0	10540	942	25540	Sin	200	12	120	40	Low
P-57	9953	Na	0	0	0	1040	188	29907	Sin	200	12	120	40	Low
	3966	Mg	0	516	5357	1240	587	29907	Sin	200	12	120	40	Low
	16388	K	0	0	0	3300	41515	29907	Sin	200	12	120	40	Low
	3782	Ca	162	10438	167608	3680	10451	29907	Sin	200	12	120	40	Low
	3470	Ti	113	14230	119282	4500	15061	29907	Sin	200	12	120	40	Low

	270	Mn	0	3809	71045	5880	3812	29907	Sin	200	12	120	40	Low
	39887	Fe	0	189398	1389872	6400	186408	29907	Sin	200	12	120	40	Low
	139	Cu	186	2562	60140	8040	2404	29907	Sin	200	12	120	40	Low
	259	As	0	0	0	10540	926	29907	Sin	200	12	120	40	Low
P-42	8717	Na	0	158	3324	1040	169	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	4150	Mg	0	466	5347	1240	541	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	21128	K	0	0	0	3300	48895	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	5337	Ca	133	19686	168948	3680	19698	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	3756	Ti	115	13542	113934	4500	14334	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	535	Mn	<79>	4635	48071	5880	4638	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	33057	Fe	0	114719	870245	6400	114968	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	2157	24488	Sin	200	12	120	40	Low
	42	As	0	0	0	10540	905	24488	Sin	200	12	120	40	Low
P-59	22945	Na	0	263	5249	1040	353	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	6511	Mg	0	595	5925	1240	677	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	10563	K	0	0	0	3300	43465	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	6495	Ca	125	27835	215776	3680	27848	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	1827	Ti	117	11940	107972	4500	12832	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	239	Mn	<84>	4205	48360	5880	4208	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	26884	Fe	135	175258	1297080	6400	172989	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	53	Cu	174	2194	54393	8040	2215	32234	Sin	200	12	120	40	Low
	152	As	0	0	0	10540	888	32234	Sin	200	12	120	40	Low
P-10	20654	Na	0	216	4177	1040	315	32095	Sin	200	12	120	40	Low
	12300	Mg	0	550	5532	1240	626	32095	Sin	200	12	120	40	Low
	29010	K	0	0	0	3300	67572	32095	Sin	200	12	120	40	Low

	14632	Ca	128	37773	286282	3680	37785	32095	Sin	200	12	120	40	Low
	3269	Ti	115	13781	116496	4500	14560	32095	Sin	200	12	120	40	Low
	1180	Mn	<98>	7667	80787	5880	7670	32095	Sin	200	12	120	40	Low
	37376	Fe	132	179523	1334470	6400	178606	32095	Sin	200	12	120	40	Low
	215	Cu	158	2702	53684	8040	2703	32095	Sin	200	12	120	40	Low
	88	As	0	0	0	10540	867	32095	Sin	200	12	120	40	Low
P-11	15258	Na	0	220	4210	1040	264	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	10451	Mg	0	587	5631	1240	676	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	25540	K	0	0	0	3300	71296	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	16195	Ca	127	45658	331922	3680	45670	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	2716	Ti	121	13677	122646	4500	15181	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	940	Mn	127	7871	95955	5880	7874	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	31846	Fe	134	181013	1338642	6400	178225	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	122	Cu	186	2481	59999	8040	2380	32534	Sin	200	12	120	40	Low
	76	As	0	0	0	10540	904	32534	Sin	200	12	120	40	Low
P-91	25301	Na	0	196	4761	1040	397	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	15230	Mg	134	572	14647	1240	659	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	15618	K	0	0	0	3300	56783	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	127842	Ca	110	275442	1609867	3680	275455	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	1430	Ti	120	8674	79605	4500	9246	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	525	Mn	135	4503	67340	5880	4507	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	15150	Fe	132	114687	860014	6400	113733	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	18	Cu	166	1921	48076	8040	1887	37857	Sin	200	12	120	40	Low
	62	As	0	0	0	10540	791	37857	Sin	200	12	120	40	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-91	25301	Na	<46>	146	2990	1040	161	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	15230	Mg	0	324	6647	1250	367	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	15618	K	0	0	0	3310	29182	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	127842	Ca	104	138941	1644925	3690	139601	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	1430	Ti	114	4754	79613	4510	4416	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	525	Mn	<105>	2344	57463	5890	2205	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	15150	Fe	313	59041	871081	6400	57288	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	18	Cu	0	949	44474	8040	969	38232	Sin	200	12	120	10	Low
	62	As	0	0	0	1280	321	38232	Sin	200	12	120	10	Low
P-59	22945	Na	0	0	0	1040	160	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	6511	Mg	0	269	6165	1250	309	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	10593	K	0	0	0	3310	22617	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	6495	Ca	103	142502	212514	3690	14338	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	1827	Ti	114	6482	109687	4510	6482	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	239	Mn	<113>	2178	63304	5890	2212	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	26884	Fe	131	89276	1319569	6400	88288	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	53	Cu	<91>	1167	32154	8040	1169	32614	Sin	200	12	120	10	Low
	152	As	0	0	0	1280	317	32614	Sin	200	12	120	10	Low
P-11	15258	Na	0	0	0	1040	119	32845	Sin	200	12	120	10	Low
	10451	Mg	<46>	320	4070	1250	365	32845	Sin	200	12	120	10	Low
	25540	K	0	0	0	3310	35968	32845	Sin	200	12	120	10	Low
	16195	Ca	<90>	22530	317910	3690	22743	32845	Sin	200	12	120	10	Low
	2716	Ti	110	7684	120210	4510	7412	32845	Sin	200	12	120	10	Low
	940	Mn	124	3954	95020	5890	4009	32845	Sin	200	12	120	10	Low

	31846	Fe	130	92249	1348429	6400	90532	32845	Sin	200	12	120	10	Low
	122	Cu	283	1252	89163	8040	1181	32845	Sin	200	12	120	10	Low
	76	As	0	0	0	1280	286	32845	Sin	200	12	120	10	Low
P-8	39647	Na	0	0	0	1040	146	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	9173	Mg	83	342	7145	1250	411	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	24584	K	0	0	0	3310	32695	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	18129	Ca	<97>	27834	379063	3690	28293	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	3160	Ti	114	7039	116473	4510	7079	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	1955	Mn	122	3052	80078	5890	3094	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	27271	Fe	131	76390	1125237	6400	74893	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	55	Cu	0	0	0	8040	1061	30179	Sin	200	12	120	10	Low
	50	As	0	0	0	1280	347	30179	Sin	200	12	120	10	Low
P-43	8915	Na	0	0	0	1040	88	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	4090	Mg	<48>	287	4069	1250	295	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	19843	K	0	0	0	3310	26301	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	7958	Ca	<94>	10896	173004	3690	11044	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	3255	Ti	110	7317	113579	4510	7209	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	494	Mn	<111>	2530	65659	5890	2507	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	27926	Fe	132	60966	906878	6400	59603	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	1054	25187	Sin	200	12	120	10	Low
	38	As	0	0	0	1280	291	25187	Sin	200	12	120	10	Low
P-38	23305	Na	0	0	0	1040	144	28354	Sin	200	12	120	10	Low
	11227	Mg	101	299	7922	1250	333	28354	Sin	200	12	120	10	Low
	21509	K	0	0	0	3310	24761	28354	Sin	200	12	120	10	Low
	16096	Ca	<96>	25172	334963	3690	25696	28354	Sin	200	12	120	10	Low

	3399	Ti	108	7388	114129	4510	7402	28354	Sin	200	12	120	10	Low
	509	Mn	132	2173	71524	5890	2127	28354	Sin	200	12	120	10	Low
	29389	Fe	132	68348	1012312	6400	66540	28354	Sin	200	12	120	10	Low
	41	Cu	<132>	1002	41168	8040	1032	28354	Sin	200	12	120	10	Low
	24	As	0	0	0	1280	244	28354	Sin	200	12	120	10	Low
P-42	8717	Na	0	0	0	1040	90	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	4150	Mg	<74>	332	3833	1250	271	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	21128	K	0	0	0	3310	25206	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	5337	Ca	100	9921	160874	3690	9976	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	3756	Ti	108	7167	111308	4510	7189	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	535	Mn	129	2368	73732	5890	2392	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	33057	Fe	131	58721	883275	6400	57966	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	989	24714	Sin	200	12	120	10	Low
	42	As	0	0	0	1280	273	24714	Sin	200	12	120	10	Low
P-57	9953	Na	0	0	0	1040	105	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	3966	Mg	<61>	247	4563	1250	295	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	16388	K	0	0	0	3310	22151	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	3782	Ca	<95>	5403	108820	3690	5703	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	3470	Ti	106	7731	121402	4510	7834	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	270	Mn	<106>	1891	58994	5890	1893	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	39887	Fe	133	96765	1420060	6400	95404	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	139	Cu	0	0	0	8040	1220	30336	Sin	200	12	120	10	Low
	259	As	0	0	0	1280	258	30336	Sin	200	12	120	10	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMMeV	Count in Max	Gross Área	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-91	15150	Fe	131	58941	871531	6400	57091	38460	Sin	200	12	120	10	Low
	18	Cu	0	0	0	8040	1040	38460	Sin	200	12	120	10	Low
	107	Zn	<119>	816	30480	8630	939	38460	Sin	200	12	120	10	Low
	525	Mn	<115>	2267	61618	5890	2407	38460	Sin	200	12	120	10	Low
	62	As (La1)	0	0	0	1280	340	38460	Sin	200	12	120	10	Low
P-77	22121	Fe	128	64803	979037	6400	65394	25890	Sin	200	12	120	10	Low
	31	Cu	<110>	1170	37861	8040	1090	25890	Sin	200	12	120	10	Low
	1640	Zn	154	3380	83514	8630	3197	25890	Sin	200	12	120	10	Low
	856	Mn	124	4426	101337	5890	4436	25890	Sin	200	12	120	10	Low
	118	As (La1)	0	0	0	1280	273	25890	Sin	200	12	120	10	Low
P-59	26884	Fe	132	89770	1327854	6400	87999	32644	Sin	200	12	120	10	Low
	53	Cu	0	0	0	8040	1077	32644	Sin	200	12	120	10	Low
	440	Zn	172	1471	59243	8630	1565	32644	Sin	200	12	120	10	Low
	239	Mn	<104>	2090	59142	5890	2254	32644	Sin	200	12	120	10	Low
	152	As (La1)	0	0	0	1280	312	32644	Sin	200	12	120	10	Low
P-8	27271	Fe	127	75674	1123589	6400	74796	30217	Sin	200	12	120	10	Low
	55	Cu	0	1071	48040	8040	1061	30217	Sin	200	12	120	10	Low
	770	Zn	<124>	1187	40260	8630	1304	30217	Sin	200	12	120	10	Low
	1955	Mn	131	3079	84857	5890	3033	30217	Sin	200	12	120	10	Low
	50	As (La1)	0	0	0	1280	328	30217	Sin	200	12	120	10	Low
P-43	27926	Fe	132	61144	908638	6400	60619	25205	Sin	200	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	1020	25205	Sin	200	12	120	10	Low
	108	Zn	0	0	0	8630	863	25205	Sin	200	12	120	10	Low
	494	Mn	<112>	2360	66844	5890	2369	25205	Sin	200	12	120	10	Low

	38	As (La1)	0	0	0	1280	293	25205	Sin	200	12	120	10	Low
P-42	33057	Fe	124	59613	872604	6400	58609	24671	Sin	200	12	120	10	Low
	34	Cu	200	1064	62543	8040	1049	24671	Sin	200	12	120	10	Low
	154	Zn	0	917	43616	8630	865	24671	Sin	200	12	120	10	Low
	535	Mn	122	2152	69202	5890	2297	24671	Sin	200	12	120	10	Low
	42	As (La1)	0	0	0	1280	285	24671	Sin	200	12	120	10	Low
P-10	37376	Fe	125	94118	1364944	6400	91926	32693	Sin	200	12	120	10	Low
	215	Cu	158	1278	55939	8040	1278	32693	Sin	200	12	120	10	Low
	7597	Zn	149	7174	143250	8630	7123	32693	Sin	200	12	120	10	Low
	1180	Mn	127	4158	99444	5890	4249	32693	Sin	200	12	120	10	Low
	88	As (La1)	0	0	0	1280	343	32693	Sin	200	12	120	10	Low
P-57	39887	Fe	126	95560	1410618	6400	95909	30188	Sin	200	12	120	10	Low
	139	Cu	173	1372	58720	8040	1234	30188	Sin	200	12	120	10	Low
	280	Zn	<114>	1072	35663	8630	1041	30188	Sin	200	12	120	10	Low
	270	Mn	0	1801	72985	5890	1802	30188	Sin	200	12	120	10	Low
	259	As (La1)	0	0	0	1280	326	30188	Sin	200	12	120	10	Low

Muestra	mg/Kg	Analito	FWHMeV	Count in Max	Gross Area	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente uA	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang KeV	Throwmp
P-91	15150	Fe	131	59274	870019	6400	57268	38272	Sin	200	12	120	10	Low
	18	Cu	149	971	43505	8040	868	38272	Sin	200	12	120	10	Low
	107	Zn	0	0	0	8630	721	38272	Sin	200	12	120	10	Low
	525	Mn	129	2339	66620	5890	2294	38272	Sin	200	12	120	10	Low

	62	As (La1)	0	0	0	1280	397	38272	Sin	200	12	120	10	Low
P-77	22121	Fe	132	66228	979570	6400	64168	25793	Sin	200	12	120	10	Low
	31	Cu	203	1107	64217	8040	1053	25793	Sin	200	12	120	10	Low
	1640	Zn	149	3306	82711	8630	3333	25793	Sin	200	12	120	10	Low
	856	Mn	131	4575	105917	5890	4628	25793	Sin	200	12	120	10	Low
	118	As (La1)	0	0	0	1280	259	25793	Sin	200	12	120	10	Low
P-59	26884	Fe	131	90104	1316406	6400	86977	32279	Sin	200	12	120	10	Low
	53	Cu	0	0	0	8040	1175	32279	Sin	200	12	120	10	Low
	440	Zn	<137>	1493	49313	8630	1491	32279	Sin	200	12	120	10	Low
	239	Mn	<97>	2178	56288	5890	2239	32279	Sin	200	12	120	10	Low
	152	As (La1)	0	0	0	1280	316	32279	Sin	200	12	120	10	Low
P-8	27271	Fe	131	74932	1115509	6400	73279	30063	Sin	200	12	120	10	Low
	55	Cu	0	999	47612	8040	1101	30063	Sin	200	12	120	10	Low
	770	Zn	<135>	1241	42461	8630	1168	30063	Sin	200	12	120	10	Low
	1955	Mn	<115>	3068	76343	5890	3053	30063	Sin	200	12	120	10	Low
	50	As (La1)	0	0	0	1280	399	30063	Sin	200	12	120	10	Low
P-43	27926	Fe	133	59798	897401	6400	58731	25152	Sin	200	12	120	10	Low
	26	Cu	0	0	0	8040	1092	25152	Sin	200	12	120	10	Low
	108	Zn	0	0	0	8630	901	25152	Sin	200	12	120	10	Low
	494	Mn	<116>	2409	69322	5890	2515	25152	Sin	200	12	120	10	Low
	38	As (La1)	0	0	0	1280	292	25152	Sin	200	12	120	10	Low
P-42	33057	Fe	132	58292	873017	6400	56834	24530	Sin	200	12	120	10	Low
	34	Cu	0	0	0	8040	1132	24530	Sin	200	12	120	10	Low
	154	Zn	0	916	43866	8630	918	24530	Sin	200	12	120	10	Low
	535	Mn	<113>	2306	66489	5890	2202	24530	Sin	200	12	120	10	Low

	42	As (La1)	0	0	0	1280	299	24530	Sin	200	12	120	10	Low
P-10	37376	Fe	131	92134	1347328	6400	89536	32438	Sin	200	12	120	10	Low
	215	Cu	192	1369	63182	8040	1371	32438	Sin	200	12	120	10	Low
	7597	Zn	155	6982	139528	8630	6487	32438	Sin	200	12	120	10	Low
	1180	Mn	131	92134	1347328	5890	4156	32438	Sin	200	12	120	10	Low
	88	As (La1)	0	0	0	1280	316	32438	Sin	200	12	120	10	Low
P-57	39887	Fe	131	96011	1412327	6400	94046	30164	Sin	200	12	120	10	Low
	139	Cu	190	1288	63243	8040	1374	30164	Sin	200	12	120	10	Low
	280	Zn	151	1135	45742	8630	1071	30164	Sin	200	12	120	10	Low
	270	Mn	<94>	1817	53311	5890	1918	30164	Sin	200	12	120	10	Low
	259	As	0	0	0	1280	243	30164	Sin	200	12	120	10	Low



### Resultados de FRX-ED Estacionario a una corriente de 150 $\mu$ A

Muestras	mg/Kg	Analito	FWHM $\mu$ V	Count in Max	Gross Área	Position	Cuentas	CPS	Filtro	Corriente $\mu$ A	Voltaje Kv	Tiempo seg.	Rang Ke	Throwmp
P-5	19108	Fe	133	78993	592453	6400	77456	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	19022	S	108	12056	99947	2300	13589	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	0	Ca	110	114469	680804	3680	114478	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	3	Cd	-	-	-	3120	2106	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	79	As	-	802	21377	1280	376	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	4	Pb	-	-	-	2340	8887	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	47	Cu	<128>	1449	29200	8040	1553	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	260	Zn	-	-	-	8620	1734	23692	Sin	150	12	120	40	Low
	850	Mn	128	4335	55471	5880	4337	23692	Sin	150	12	120	40	Low
P-8	27271	Fe	132	11264	829052	6400	110364	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	6576	S	111	4321	51460	2300	4362	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	18129	Ca	121	41716	279165	3680	40725	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	2	Cd	-	-	-	3120	2083	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	50	As	-	-	-	1280	434	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	216	Pb	-	-	-	2340	3668	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	55	Cu	-	-	-	8040	1499	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	770	Zn	175	1839	38353	8620	1673	22674	Sin	150	12	120	40	Low
	1955	Mn	<112>	4472	55286	5880	4474	22674	Sin	150	12	120	40	Low
P-10	37376	Fe	132	137498	1016533	6400	135077	24761	Sin	150	12	120	40	Low
	1237	S	121	9042	80968	2300	9074	24761	Sin	150	12	120	40	Low
	14632	Ca	128	29031	218493	3680	29040	24761	Sin	150	12	120	40	Low
	19	Cd	-	-	-	3120	2193	24761	Sin	150	12	120	40	Low

	88	As	-	-	-	1280	438	24761	Sin	150	12	120	40	Low
	160	Pb	101	51400	299441	2340	6504	24761	Sin	150	12	120	40	Low
	215	Cu	190	1880	46832	8040	1960	24761	Sin	150	12	120	40	Low
	7597	Zn	150	10357	104772	8620	10310	24761	Sin	150	12	120	40	Low
	1180	Mn	126	6023	71139	5880	6025	24761	Sin	150	12	120	40	Low
P-11	31846	Fe	133	136072	1002503	6400	133494	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	2462	S	113	8502	72829	2300	8538	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	16195	Ca	125	35421	254859	3680	35430	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	26	Cd	-	-	-	3120	2294	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	76	As	-	-	-	1280	497	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	125	Pb	-	-	-	2340	5850	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	122	Cu	-	-	-	8040	1811	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	4279	Zn	150	8518	89649	8620	8400	24915	Sin	150	12	120	40	Low
	940	Mn	120	5930	69438	5880	5932	24915	Sin	150	12	120	40	Low
P-38	29389	Fe	133	102881	763649	6400	101315	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	3214	S	120	10673	84427	2300	10713	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	16096	Ca	120	38630	257557	3680	38639	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	0	Cd	-	-	-	3120	1781	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	24	As	-	-	-	1280	387	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	29	Pb	-	-	-	2340	7157	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	41	Cu	200	1566	43791	920	402	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	94	Zn	-	-	-	1000	195	21981	Sin	150	12	120	40	Low
	509	Mn	<90>	3414	39327	620	114	21981	Sin	150	12	120	40	Low
P-42	33057	Fe	132	88321	661987	6400	87413	18853	Sin	150	12	120	40	Low
	0	S	83	4678	43690	2300	4698	18853	Sin	150	12	120	40	Low

	5337	Ca	129	15396	127828	3680	15405	18853	Sin	150	12	120	40	Low
	1	Cd	-	-	-	3120	1694	18853	Sin	150	12	120	40	Low
	42	As	-	-	-	1280	399	18853	Sin	150	12	120	40	Low
	65	Pb	-	-	-	2340	4030	18853	Sin	150	12	120	40	Low
	34	Cu	194	1545	44556	920	264	18853	Sin	150	12	120	40	Low
	154	Zn	142	1326	29619	1000	145	18853	Sin	150	12	120	40	Low
	535	Mn	<94>	3287	42828	620	130	18853	Sin	150	12	120	40	Low
P-43	27926	Fe	135	89708	673823	6400	88097	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	1047	S	91	3939	42075	2300	3960	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	7958	Ca	128	16281	135725	3680	16290	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	0	Cd	-	-	-	3120	1833	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	38	As	-	-	-	1280	416	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	39	Pb	-	-	-	2340	3532	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	26	Cu	-	-	-	8040	1472	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	108	Zn	-	1289	31878	8620	1346	19164	Sin	150	12	120	40	Low
	494	Mn	<94>	3750	47226	5880	3752	19164	Sin	150	12	120	40	Low
P-47	53893	Fe	136	126272	934792	6400	124383	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	48504	S	97	37655	212228	2300	37669	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	4608	Ca	152	7423	98086	3680	7433	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	23	Cd	-	-	-	3120	1649	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	1000	As	-	-	-	1280	427	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	80	Pb	-	-	-	2340	23072	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	1444	Cu	201	1741	47076	920	273	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	1679	Zn	151	1461	32926	1000	156	21692	Sin	150	12	120	40	Low
	469	Mn	-	2101	47713	620	150	21692	Sin	150	12	120	40	Low

P-57	39887	Fe	136	143378	1055369	6400	141383	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	10115	S	100	26633	158723	2300	26647	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	3782	Ca	156	8082	115630	3680	8214	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	2	Cd	-	-	-	3120	1689	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	259	As	-	-	-	1280	387	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	226	Pb	-	-	-	2340	16425	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	139	Cu	-	-	-	8040	1672	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	280	Zn	<94>	1611	30622	8620	1611	22995	Sin	150	12	120	40	Low
	270	Mn	-	2783	53354	5880	2785	22995	Sin	150	12	120	40	Low
P-59	26884	Fe	134	133968	989961	6400	133093	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	8410	S	<64>	29204	160887	2300	29231	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	6495	Ca	125	21228	163802	3680	21237	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	7	Cd	-	-	-	3120	1880	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	152	As	-	-	-	1280	401	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	878	Pb	-	-	-	2340	18678	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	53	Cu	206	1546	46476	920	539	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	440	Zn	170	2180	42159	1000	242	24669	Sin	150	12	120	40	Low
	239	Mn	<112>	3076	47182	620	188	24669	Sin	150	12	120	40	Low
P-77	22121	Fe	-	96575	728188	6400	95341	19571	Sin	150	12	120	40	Low
	1376	S	160	4376	65459	2300	4393	19571	Sin	150	12	120	40	Low
	3477	Ca	157	11845	139936	3680	11854	19571	Sin	150	12	120	40	Low
	10	Cd	-	-	-	3120	1899	19571	Sin	150	12	120	40	Low
	118	As	-	-	-	1280	411	19571	Sin	150	12	120	40	Low
	111	Pb	-	-	-	2340	3698	19571	Sin	150	12	120	40	Low
	31	Cu	-	-	-	8040	1696	19571	Sin	150	12	120	40	Low

	1640	Zn	153	4969	62538	8620	5019	19571	Sin	150	12	120	40	Low
	856	Mn	<114>	6633	72320	5880	6635	19571	Sin	150	12	120	40	Low
P-91	15150	Fe	132	87908	652236	6400	85775	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	5793	S	103	10606	91588	2300	11800	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	127842	Ca	110	211026	1230952	3680	211034	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	0	Cd	-	-	-	3120	2696	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	62	As	-	-	-	1280	464	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	26	Pb	-	-	-	2340	8031	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	18	Cu	-	-	-	8040	1349	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	107	Zn	-	-	-	8620	1142	29239	Sin	150	12	120	40	Low
	525	Mn	142	3490	52915	5880	3492	29239	Sin	150	12	120	40	Low