

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



“ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS EN ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA, PARA DETERMINACIÓN DE PLOMO Y CADMIO EN MATERIAL DE REFERENCIA PARTICULADO PM<sub>10</sub>”

TESIS PRESENTADA POR:

BACH. SAIDA SANCHEZ ESPIRILLA

PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE QUÍMICO

DIRECTORES:

DRA. NORMA TISOC LATORRE

ING. GUIULFO GAMARRA GÓNGORA

PATROCINIO POR LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO BAJO EL ESQUEMA DE FINANCIAMIENTO E041-2020-01, CON CONTRATO N° 012-2021-UNSAAC

CUSCO- PERÚ  
2023

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE QUÍMICA

---

### INFORME DE FINALIZACIÓN DE TESIS

**Presente.-**

Previo un atento y cordial saludo, por intermedio de la presente los abajo firmantes Dra. Norma Tisoc Latorre e Ing. Guiulfo Gamarra Góngora, en nuestra condición de directores del trabajo de tesis **“ESTANDARIZACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS EN ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA, PARA DETERMINACIÓN DE PLOMO Y CADMIO EN MATERIAL DE REFERENCIA PARTICULADO PM<sub>10</sub>”**, presentado por la bachiller Srta. **Saida Sanchez Espirilla**, para optar el título profesional de Químico.

En cumplimiento a lo establecido en el reglamento de grados y títulos de la Escuela Profesional de Química, referido al asesoramiento de tesis, informo que la tesista ha culminado su trabajo de conformidad con el plan de tesis aprobado. Informamos que los trabajos experimentales se han realizado en el laboratorio de Mineralogía de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

Así mismo, informamos que se ha estado revisando periódicamente el informe de tesis, donde se ha encontrado algunas observaciones al trabajo, las mismas que fueron subsanadas por la tesista. Por lo tanto, en nuestra condición de directores de tesis declaramos que es **SUFICIENTE**, para ser puesto a consideración de los señores dictaminantes.

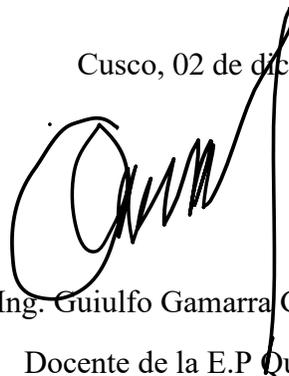
Cusco, 02 de diciembre 2022.



Dra. Norma Tisoc Latorre

Docente de la E.P Química

UNSAAC



Ing. Guiulfo Gamarra Góngora

Docente de la E.P Química

UNSAAC

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincera gratitud a mis directores: Dra. Norma Tisoc Latorre e Ing. Guiulfo Gamarra Góngora, por confiar en mí para el desarrollo de este trabajo de investigación y guiarme en el progreso de este. Dr. Dino Quispe Guzmán, gracias por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y enseñarme la verdadera importancia de la química.

Agradezco al Vicerrectorado de investigación de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, que por medio del proyecto de investigación “Estudio de los componentes en material particulado colectado en las zonas aledañas a las ladrilleras instaladas en el valle sur Cusco mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES)” me han conferido una ayuda para la realización de este trabajo.

Quisiera agradecer a toda mi familia el continuo apoyo emocional necesario para realizar este trabajo. A mis padres, Albina y Octavio, por preocuparse tanto por mí y aguantarme en mis peores días. A mis hermanas, Ceci y Gaby, y hermano, Dario; la pequeña de la familia, Adrianita. Gracias de corazón a todos.

A mis compañeros, Anali Chávez, Laureano Puma, Gabriel Barazorda y Wilber Huahusonco por los ratos compartidos durante la convivencia en el laboratorio.

Y finalmente, no puedo terminar este apartado sin mencionar a C.K., la persona que cambió mi vida, me introdujo y me guía en esta aventura científica. Gracias por hacer de mí una mejor persona y por hacerme entender que podemos hacer todo lo que los demás hacen, sólo que podemos hacerlo mejor.

*“Si me llevas cien años, será una pena, pero no dejaré de trabajar mientras viva”*

Marie Curie

## **RESUMEN**

El diseño de metodologías para el análisis de Cd y Pb en material particulado ( $PM_{10}$ ) permite establecer los niveles de exposición y de cuantificación, empleando digestión ácida asistida por microondas y espectrometría de emisión atómica por plasma de microondas. Se evaluaron los parámetros: límite de detección y de cuantificación, precisión y veracidad. Los límites de detección alcanzados son de: 0.016 ppm y 0.004 ppm para Pb y Cd, respectivamente. Se obtuvo comportamiento lineal ( $R^2 > 0,995$ ) entre 0.012-19.93 ppm Cd y 0.026-19.71 ppm Pb. El análisis del material de referencia (ERM-CZ120 fines dust –  $PM_{10}$  like) permitió determinar la veracidad y precisión de la metodología. Por consiguiente, la metodología optimizada puede ser implementada para evaluar de manera confiable, el cumplimiento del Decreto Supremo N°003-2017-MINAM.

**PALABRAS CLAVE:** MP-AES, CRM,  $PM_{10}$ , DAAM

## **ABSTRACT**

*The design of methodologies for the analysis of Cd and Pb and Ni in Particulate Matter (PM10) allows the establishment of exposure and quantification levels, using microwave-assisted acid digestion and microwave plasma atomic emission spectrometry. The parameters were evaluated: limit of detection (LOD) and quantification (LOQ), precision and veracity. The detection limits reached are: 0.016 ppm and 0.004 ppm for Pb and Cd, respectively. Linear behavior ( $R^2 > 0.995$ ) between 0.012-19.93 ppm Cd and 0.026-19.71 ppm Pb was obtained. The analysis of the reference material (ERM-CZ120 fines dust – PM10 like) allowed us to determine the veracity and precision of the methodology. Therefore, the optimized methodology can be implemented to reliably assess compliance with Supreme Decree No. 003-2017-MINAM.*

**KEYWORDS:** MP-AES, CRM, PM<sub>10</sub>, DAAM

## ÍNDICE

RESUMEN .....	i
<i>ABSTRACT</i> .....	ii
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
INTRODUCCIÓN.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	6
OBJETIVOS.....	8
CAPITULO I .....	9
1. MARCO TEÓRICO .....	9
1.1. ANTECEDENTES DE ESTUDIO.....	9
1.1.1. Antecedentes Internacionales.....	9
1.1.2. Antecedentes Nacionales.....	11
1.1.3. Antecedentes locales .....	12
1.2. BASES TEÓRICAS .....	13
1.2.1. Material Particulado .....	13
1.2.2. Normatividad vigente.....	15
1.2.3. Fuentes e impactos del material particulado .....	16
1.2.4. Metales presentes en Material Particulado.....	19
1.2.5. Estandarización .....	20

1.2.6.	Parámetros de estandarización .....	20
1.2.7.	Espectrometría de emisión .....	23
1.2.8.	Espectrometría de Emisión atómica por plasma de Microondas .....	24
1.2.9.	Digestión por Microondas.....	27
1.2.10.	Material de Referencia Certificado .....	28
1.2.11.	Herramientas de estandarización.....	30
CAPITULO II .....		31
2.	METODOLOGÍA .....	31
2.1.	TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	31
2.2.	VARIABLES.....	31
2.3.	MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.....	32
2.4.	MUESTRA .....	33
2.5.	TRATAMIENTO DE LA MUESTRA .....	34
2.6.	INSTRUMENTACIÓN.....	36
2.7.	CONDICIONES INSTRUMENTALES .....	40
2.8.	CALIBRACIÓN.....	44
2.9.	PARÁMETROS DE ESTANDARIZACIÓN .....	51
2.9.1.	Límite de detección (LOD) .....	51
2.9.2.	Límite de cuantificación (LOQ).....	54
2.9.3.	Intervalo de trabajo.....	54
2.9.4.	Precisión.....	61
2.9.5.	Veracidad .....	67
CAPITULO III.....		70
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	70

3.1. CONDICIONES INSTRUMENTALES .....	70
3.2. CALIBRACIÓN.....	71
3.3. PARÁMETROS DE ESTANDARIZACIÓN .....	72
3.3.1. Límite de detección .....	72
3.3.2. Límite de cuantificación.....	73
3.3.3. Intervalo de trabajo.....	74
3.3.4. Precisión.....	74
3.3.5. Veracidad .....	75
CONCLUSIONES.....	76
RECOMENDACIONES .....	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78
ANEXOS.....	1

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Estándares de calidad ambiental para el aire establecidos por la ECA

**Tabla 2.** Condiciones operacionales de DAAM

**Tabla 3.** Valores de la calibración de longitud de onda y ancho de banda espectral

**Tabla 4.** Parámetros instrumentales optimizados y superados

**Tabla 5.** Interferentes espectrales para Pb 405.781 nm

**Tabla 6.** Interferentes espectrales para Cd 228.802 nm

**Tabla 7.** Concentraciones reales de las disoluciones MADRES 1 y 2

**Tabla 8.** Concentraciones y masas de los puntos de calibración

**Tabla 9.** Resultados de intensidades y promedios para cada punto de calibrado de Pb

**Tabla 10.** Resultados de intensidades y promedios para cada punto de calibrado de Cd

**Tabla 11.** Intensidades de blancos para la determinación de IDL

**Tabla 12.** Intensidades de blancos fortificados para la determinación de LOD

**Tabla 13.** Límites de cuantificación de Pb y Cd

**Tabla 14.** Estadística de regresión de Pb

**Tabla 15.** Estadística de regresión de Cd

***Tabla 16.*** Masas de los CRM's preparados y su respectivo volumen final

***Tabla 17.*** Resultados de 2 días de lecturas de los CRM's en el método optimizado

***Tabla 18.*** Concentraciones reales de Pb y Cd en los CRM's + spike

***Tabla 19.*** Concentración real de Cd en los CRM's

***Tabla 20.*** Estadística para la determinación de T1, T2, T3, T4

***Tabla 21.*** Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad

***Tabla 22.*** Parámetros analíticos instrumentales optimizados en función de las longitudes de onda seleccionadas

***Tabla 23.*** Condiciones de calibración para Pb y Cd

***Tabla 24.*** Valores de LOD para Pb y Cd

***Tabla 25.*** Valores de LOQ para Pb y Cd

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1.** Comparación de tamaño de las partículas de PM

**Figura 2.** Distribución de PM, relación tamaño y composición química

**Figura 3.** Espectro de emisión frente a espectro de absorción de Ca

**Figura 4.** Proceso de excitación de un átomo

**Figura 5.** Formación de microondas para sostener plasma

**Figura 6.** Esquema general de funcionamiento de MP-AES

**Figura 7.** Descripción de MP-AES

**Figura 8.** Digestor por microondas

**Figura 9.** Certificado de análisis de un CRM, información usual

**Figura 10.** a) Vasos para digestión por microondas; b) Digestor Mars 6

**Figura 11.** Procedimiento de preparación de muestra

**Figura 12.** Espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas

**Figura 13.** a) Nebulizador OneNeb Series; b) Cámara nebulizadora “spray chamber”

**Figura 14.** a) Antorcha de cuarzo; b) Lente pre-óptica

**Figura 15.** Solución de calibración de longitud de onda

**Figura 16.** Espectros de emisión de Pb a: a) 405.781 nm; b) 368.346 nm; c) 283.305 nm; d) 363.957 nm.

**Figura 17.** Espectros de emisión de Cd a: a) 228.802 nm; b) 326.106 nm; c) 226.502 nm; d) 214.439 nm.

**Figura 18.** Preparación de soluciones por pesada

**Figura 19.** Gráfica de dispersión lineal de Pb y relación de intensidades

**Figura 20.** Gráfica de dispersión lineal de Cd y relación de intensidades

**Figura 21.** Gráfica de línea ajustada para Pb

**Figura 22.** Gráfica de línea ajustada para Cd

**Figura 23.** Gráfica de probabilidad de residuos para Pb

**Figura 24.** Gráfica de probabilidad de residuos para Cd

**Figura 25.** Material de referencia: ERM-CZ120

**Figura 26.** Prueba de T-student de 1 muestra y resultados, para Pb

**Figura 27.** Prueba de T-student de 1 muestra y resultados, para Cd

**Figura 28.** Distribución de Pb frente al valor certificado

**Figura 29.** Distribución de Cd frente al valor certificado

## GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AES	Atomic Emission Spectrometry	Espectrometría de emisión atómica
BK	Blank	Blanco
ECA		Estándares de Calidad Ambiental
CCD	Charge Coupled Device	Dispositivo acoplado de carga
CRM	Certified reference material	Material de referencia certificado
DAAM	Microwave-assisted digestion	Digestión ácida asistida por microondas
H		Hipótesis
ICP	Inductively coupled plasma	Plasma acoplado inductivamente
IDL	Instrument detection limit	Límite de detección instrumental
INEI		Instituto Nacional de estadística e Informática
LOD	Limit of detection	Límite de detección
LOQ	Limit of quantitation	Límite de cuantificación
CP	Lung cancer	Cáncer de pulmón
MP	Microwave Plasma	Plasma de microondas
MS	Mass spectrometry	Espectrometría de masas
<i>n</i>	Number of samplers	Número de muestras
OEFA		Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental

ONU	The United Nations	Organización de las Naciones Unidas
PM	Particulate Matter	Material Particulado
ppb	Part per billion	Partes por billón
ppm	Part per million	Partes por millón
RSD	Relative standard desviation	Desviación estándar relativa
SD	Standard desviation	Desviación estándar
UFP	Ultra fine particle	Partícula ultrafina

## INTRODUCCIÓN

La preocupación por la deteriorada calidad del aire y la salud ambiental han aumentado en las últimas décadas, especialmente por el alto nivel de partículas suspendidas en el ambiente. La contaminación ambiental es un desafío global que afecta alrededor del 90% de la población mundial. Según la ONU, la mala calidad de aire es causante de más de 3.7 millones de muertes anuales, siendo los niños los más afectados (Montes Franceschini, 2021). Aunque la contaminación es un problema mundial latente, los países en desarrollo, como Perú y otros países latinoamericanos, presentan cifras más altas de la media en cuanto a contaminación del aire (Mannucci & Franchini, 2017).

La afección a las funciones pulmonares, al sistema cardiovascular, infarto de miocardio e insuficiencia cardiaca están asociados con la exposición a la contaminación del aire, éstas pueden ser provocadas por la exposición a corto y largo plazo. Del total de la población afectada, los niños, ancianos y personas con enfermedades predispuestas son los grupos de mayor riesgo (Bourdrel et al., 2017; B. Chen & Kan, 2008; Kurt et al., 2016).

Además de las afecciones de tipo respiratorio, en 2021 han demostrado que la salud mental y los trastornos psiquiátricos pueden también estar influenciados con la calidad ambiental, es decir; con la contaminación química y física del aire (además de suelo y agua) (B. Chen & Kan, 2008).

La urbanización, la alta demanda de energía y el crecimiento exponencial de la población son algunas de las fuentes de contaminación. En las últimas décadas, la exposición a corto y largo plazo, a contaminantes de aire ha generado efectos adversos en la salud de la población.

Los contaminantes atmosféricos clásicos son el material particulado, el SO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> Y O<sub>3</sub>, estos provienen principalmente de la combustión de los combustibles fósiles (Franklin et al., 2015).

De la diversidad de contaminantes ambientales, el material particulado (PM) es de interés debido a que es una mezcla de sustancias orgánicas e inorgánicas (INSTITUTO PARA LA SALUD GEOAMBIENTAL, n.d.). Las composiciones químicas y físicas de los “fine dust” transportados por el aire varían según ubicación y meteorología. Las emisiones de metales pesados provocan problemas ambientales graves, mientras que su toxicidad puede originar problemas de salud para los humanos en ciertas concentraciones. Se ha demostrado que el plomo (Pb), arsénico (As), níquel (Ni) y cadmio (Cd) son algunos de los metales más tóxicos predominantes en PM, además del mercurio (Hg) (Vassilakos et al., 2007).

Los PM se componen de cenizas, fragmentos minerales, productos de combustión, “spray” de lluvias ácidas y hasta de desechos orgánicos (Restrepo, 2004). Dentro de las fuentes de PM destacan la industria y el sector vehicular, además de los factores meteorológicos y topográficos (R. Harrison, 2006).

Según informe técnico N°5 (2018) del Instituto Nacional de Estadística en Informática (INEI), de los 10 puntos de monitoreo ubicados en Lima, en seis puntos la concentración diaria de PM<sub>10</sub> supera los límites permisibles establecidos por el Estándar de Calidad Ambiental (ECA), que es de 100 µg/m<sup>3</sup> (INEI, 2018).

Debido a la cantidad de decesos a causa de la contaminación del aire, en el año 2019 se ha declarado un pacto global, con el objeto de promover políticas que contribuyan a controlar

la contaminación del aire. Según los científicos, la industria, transporte y agricultura son los mayores causantes de contaminación. Además, recomiendan que todos los países adopten medidas de control (Sci Dev Net, 2019).

Ese mismo año, durante la Cumbre de Acción Climática de las Naciones Unidas, anunciaron iniciativas contra la contaminación del aire. En Perú, se reconoció y anunció la necesidad de adoptar medidas contra la contaminación del aire (Naciones Unidas, 2019).

Del 2019 a la actualidad, en diferentes Regiones del Perú se han realizado diversos estudios que tuvieron por objetivo el evaluar la contaminación del aire, en los que se han utilizado diversos tipos de sensores para determinar los  $\mu\text{g}$  de partículas por  $\text{m}^3$ .

En los últimos años, en la Región Cusco se han realizado trabajos de investigación avocados a la contaminación atmosférica, producto de los gases emitidos en el proceso de combustión de combustibles fósiles. Dichos estudios han reportado concentraciones elevadas de material particulado. Sin embargo, no hay trabajos avocados al análisis de la composición química del material particulado.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Uno de los problemas que afecta a la ciudad del Cusco, es la contaminación ambiental que puede suscitar diversos tipos de efectos desfavorables a la salud pública. Un caso en particular son las ladrilleras artesanales ubicadas en el valle Sur del Cusco, donde el proceso final en la fabricación de ladrillos es la combustión. Este proceso tiene como producto secundario la emisión de gases como los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de azufre y compuestos orgánicos volátiles. Estos gases afectan la salud de los trabajadores y la de los pobladores que están en los alrededores de la zona de influencia de las fábricas (Halanocca & Huaman, 2015).

Existe evidencia de que la contaminación del aire está asociada con: infecciones respiratorias, asma, enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) y cáncer de pulmón (CP). En el 2021, se ha realizado un estudio que estima la mortalidad por CP asociado con la concentración de material particulado en Lima Metropolitana. Este estudio determinó que, entre 2010 y 2019, se ha suscitado en promedio 191 decesos anuales por CP asociados a la concentración de material particulado, sugiriendo que hubo más casos de mortalidad asociados a  $PM_{10}$  que a  $PM_{2.5}$  (Díaz et al., 2021).

Sumado a lo anterior, en 2019 la asociación automotriz del Perú (APP), ha informado que del total de vehículos colocados en el Perú entre enero y abril del 2019, alrededor del 30% pertenecen solo a la ciudad del Cusco. En el mismo año, un reporte emitido por Lilian Pizarro nos informa sobre una sobrepoblación de unidades vehiculares.

En los últimos años el sector de la industria de la construcción va en constante crecimiento, esto conlleva a una demanda creciente de ladrillos, para satisfacer esta necesidad se ha incrementado en los últimos años las fábricas de ladrillos. La mayoría de estas fábricas son de carácter artesanal y pocas de ellas son de carácter industrial, pero en ambos casos se utiliza el mismo tipo de combustibles (Atayupanqui, 2017; Molleapaza, 2016). De igual modo se utilizan materiales que aumentan la temperatura de combustión, como combustibles fósiles.

Durante la combustión de plásticos, son relevantes las emisiones de Pb y Cd, estando directamente influenciadas por la temperatura y el tiempo de combustión. Es así como, la combustión de plásticos a 600 °C durante 5 minutos emite aproximadamente un 20% del plomo inicialmente presente, valor que puede aumentar hasta el 90% a 1000°C (C. Chen & Yang, 1998).

En el valle Sur del Cusco, el organismo de evaluación y fiscalización ambiental (OEFA) determinó la falta de certificación ambiental de algunos hornos de carácter artesanal que se dedican a la fabricación de ladrillos. La falta de la certificación ambiental, la falta de autorización de funcionamiento y la zonificación para realizar estas actividades, hace necesario que se tenga que realizar estudios que permitan identificar alguno problema que afecte al medio ambiente. Por otra parte, en algunas ocasiones se han observado que se han utilizado como combustible para la cocción en los hornos artesanales materiales como llantas, plásticos, metales, entre otros (Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA), 2019). Por lo tanto, observando el crecimiento de la población cusqueña y el sector construcción donde el material más usado es el ladrillo.

Con el desarrollo de este proyecto se pretende tener una metodología estandarizada, tanto en la matriz como en las condiciones ambientales de la ciudad del Cusco, para que en el futuro pueda ser aplicada al análisis sistemático de este contaminante ambiental (material particulado).

## **JUSTIFICACIÓN**

La contaminación ambiental es una crisis latente de los últimos años, además de ser causante de más de 3.7 millones de muertes anuales (Montes Franceschini, 2021). Diversos estudios realizados en la ciudad del Cusco entre 2015 y 2018, han determinado que el mayor porcentaje de las emisiones son generadas por las fábricas de ladrillos y corresponde a PM<sub>10</sub>, por lo que se determina a este como el contaminante predominante, y que, en la mayoría de los puntos de monitoreo, las concentraciones están al límite y/o superan los máximos permisibles establecidos por la OMS. Sin embargo, estos trabajos se han centrado únicamente en cuantificar la masa proporción de PM<sub>10</sub>, más no en la determinación de la composición química del mismo.

Debido a los antecedentes sobre altas concentraciones de material particulado y los escasos estudios enfocados en el análisis elemental de los mismos, esta propuesta de estudio tiene como objetivo la optimización de una metodología de cuantificación elemental en matriz material particulado, de manera que se garantice las características analíticas de desempeño. De modo que esta se pueda utilizar en el monitoreo continuo y de larga duración para la calidad ambiental de la Ciudad. Así también, conocer los niveles de exposición, de la población a estos elementos, que son nocivos en su mayoría.

La idoneidad de un método analítico es un requisito importante, ya que se debe demostrar que la medición y el resultado son correctos, dentro de lo que pueda interpretarse como correcto, aún más cuando se trata de concentraciones pequeñas, ya que una pequeña variación podría ser un error muy significativo. Debido a ello, en este estudio se pretende trabajar con un material de referencia certificado (CRM), el cual ofrece información certera de la composición, además de demostrar una ventaja por generar la matriz de trabajo, dicho CRM está certificado por la ISO/EC, lo que permitirá una comparación entre la recuperación del analito y valor certificado del mismo.

En este estudio se ha utilizado como técnica instrumental la espectrometría de emisión atómica. Específicamente se ha utilizado un ESPECTROMETRO DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA DE MICROONDAS (MP-AES). Se ha optado por esta técnica debido a que, estudios comparativos entre MP-AES e ICP-MS han demostrado resultados muy similares en cuanto a desempeño analítico, siendo que ICP-MS es la técnica instrumental de cuantificación por excelencia (Karlsson et al., 2015).

Esta técnica relativamente nueva tiene varias ventajas entre las que destacan el plasma robusto y bajo costo operativo. Además de que MP-AES no hace uso de gases inflamables como suministros, lo que hoy se conoce como Química sostenible. El nitrógeno utilizado se obtiene del aire por medio de un generador de aire.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Estandarizar parámetros analíticos en espectrometría de emisión atómica por plasma para determinación de plomo y cadmio en material de referencia particulado PM<sub>10</sub>.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Realizar el proceso de tratamiento de muestra, mediante mineralización vía húmeda.
2. Determinar los parámetros analíticos: Límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de trabajo, veracidad y precisión, haciendo uso de blancos de muestra, blancos de reactivo y material de referencia.
3. Cuantificar plomo y cadmio en el material de referencia particulado PM<sub>10</sub>.

## CAPITULO I

### 1. MARCO TEÓRICO

#### 1.1. ANTECEDENTES DE ESTUDIO

##### 1.1.1. Antecedentes Internacionales

Chen y Kan (2008) clasificó al material particulado (PM) según el tamaño de las partículas, es así como se conoce PM<sub>10</sub> a las partículas “gruesas”; PM<sub>2.5</sub>, a las partículas finas y UFP (del inglés ultra fine particles) a las partículas ultrafinas. Las PM<sub>10</sub> poseen diámetro que oscilan entre 2.5 y 10 µm (Franklin, Brook, & Pope, 2015). Según la Organización Mundial de la Salud, las concentraciones medias anuales de PM<sub>10</sub> son más altas en América Latina, Asia y África frente a Europa y Norteamérica (B. Chen & Kan, 2008).

Freire-Vinueza et al. (2021) desarrollaron un trabajo titulado AMÉRICA LATINA: ¿UN PARAISO DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL?, ha desarrollado un estudio en 15 países de Latinoamérica (Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Costa Rica, Ecuador, Honduras, México, Nicaragua, Panamá, Perú, Uruguay y Venezuela), en base a la teoría de la curva de Kunznets ambiental (CKA) en un periodo de 35 años (1980-2015), demostrando que en América Latina la contaminación ambiental ha tenido una tendencia creciente (Freire-Vinueza et al., 2021).

Ventura et al. (2014) publicó un trabajo titulado “Validation Method to Determine Metals in Atmospheric Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”, en este trabajo se alcanzaron límites de detección de 0.001 mg/L y 0.004 y,

recuperación de 83% y 94% de Cd y Pb respectivamente, haciendo uso del SRM 1648<sup>a</sup> (Ventura et al., 2014).

Ali Awan et al., (2011) utilizó la espectrometría de absorción atómica por flama para determinar metales pesados en material particulado, el trabajo de investigación titulado “Determination of Total Suspended Particulate Matter and Heavy Metals in Ambient Air of Four Cities of Pakistan”. Los metales seleccionados en este trabajo han sido Cd, Pb y Zn, estos tres demostraron coeficientes de correlación ( $R^2$ ) entre 0.996 a 0.999. En este estudio, los límites de detección, para cada metal, fueron determinados utilizando la curva de calibración, esos valores han sido de: 22; 10; 18  $\mu\text{g/L}$  (Ali Awan et al., 2011).

Herrera & Rodríguez (2010), en el estudio titulado “Validación de un método de análisis para la determinación de metales pesados en partículas  $\text{PM}_{10}$  colectadas en aire ambiente”, validó una metodología en espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. En este estudio se analizaron V, Pb, Cr, Cu, Ni, Mn, Al y Fe, obteniendo los siguientes límites de detección: 0.9; 2.2; 6.1; 4.9; 3.2; 2.7; 5.5 y 3.4  $\mu\text{g/L}$ . Estos valores se obtuvieron analizando 10 muestras de blancos independientes (Herrera & Rodríguez, 2010).

Terzieva & Arpadjan, (1998) utilizó la espectrometría de absorción atómica electrotrémica para la determinación de metales totales, como se informa en el trabajo titulado “Determination of metals in atmospheric particulates by electrothermal atomic absorption spectrometry with organic slurry sample introduction”. Los analitos de interés de este trabajo fueron Cd, Cr, Cu y Pb, reportando porcentajes de recuperación de 70-105% (Terzieva & Arpadjan, 1998).

### **1.1.2. Antecedentes Nacionales**

Fandiño-Del-Rio et al., (2020) y Romero et al., (2020) han realizado en Perú, diversos estudios avocados a la cuantificación de las emisiones generados por el transporte terrestre, la combustión de biomasa como la madera, ya que estas son las principales fuentes de contaminación por PM<sub>10</sub> (Fandiño-Del-Rio et al., 2020; Romero et al., 2020).

Li (2021) y su grupo de investigación informaron sobre concentraciones muy altas en múltiples ciudades del Perú, centrandó su trabajo en la Región de Arequipa, para determinar con claridad las fuentes de PM<sub>10</sub>. De los resultados se observó la presencia de Pb, Sr, As además de Na, Mg, Ca, Fe y Al. Se considera que las concentraciones de Pb, Ni y As, se originan por emisiones de metales provenientes de actividades antropogénicos, actividades industriales y quema de combustibles fósiles (Li et al., 2021).

Como se comentó anteriormente, la combustión de la biomasa es una de las principales fuentes de contaminación por PM<sub>10</sub> y Perú no es excepción. El estudio titulado DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE PARTÍCULAS (PM<sub>10</sub>) EN PERÚ PRODUCIDAS POR QUEMA DE BIOMASA CON AYUDA DE MODELOS NUMÉRICOS, ha demostrado que los máximos de contaminación se aprecian en el centro del Perú, aunque el incremento es progresivo en todo el territorio peruano (Moya Álvarez et al., 2017).

### 1.1.3. Antecedentes locales

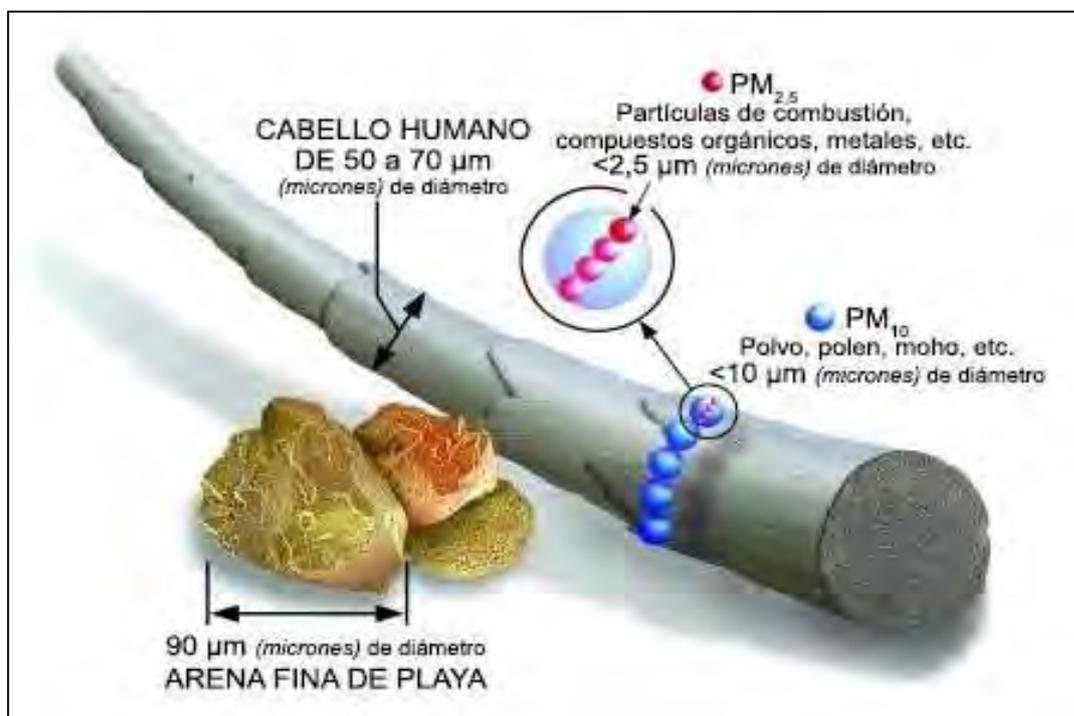
Cahuantico (2019), como parte del trabajo de tesis “EVALUACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS CO, CO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> DE LA ZONA URBANA CUSCO 2017” mediante el uso de muestreadores comerciales HIVOL3000 para PM<sub>10</sub>, haciendo comparación de tres distritos (Huanchaq, San Sebastián y San Jerónimo) de la Ciudad del Cusco, demostró que el distrito de mayor concentración de PM<sub>10</sub> fue San Jerónimo con un máximo de 114.483 µg/m<sup>3</sup> (Cahuantico, 2019). Sobrepasando así los valores de media diaria establecidos por la OMS y por el Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM, siendo estos de 45 µg/m<sup>3</sup> y 100 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente (Estado Peruano, 2017).

Otros estudios realizados en la ciudad del Cusco entre 2015 y 2018, como “Nivel de contaminación del aire por material particulado (PM<sub>10</sub>) en la ciudad del Cusco” “Impacto ambiental generado por el sector ladrillero por el sector ladrillero del distrito de San Jerónimo- Cusco” “Calidad del aire en la cuenca atmosférica del Cusco”, han determinado que el mayor porcentaje de las emisiones son generadas por las fábricas de ladrillos y corresponde a PM<sub>10</sub>, por lo que se determina a este como el contaminante predominante, y que, en la mayoría de los puntos de monitoreo, las concentraciones están al límite y/o superan los máximos permisibles establecidos por la OMS.

## 1.2.BASES TEÓRICAS

### 1.2.1. Material Particulado

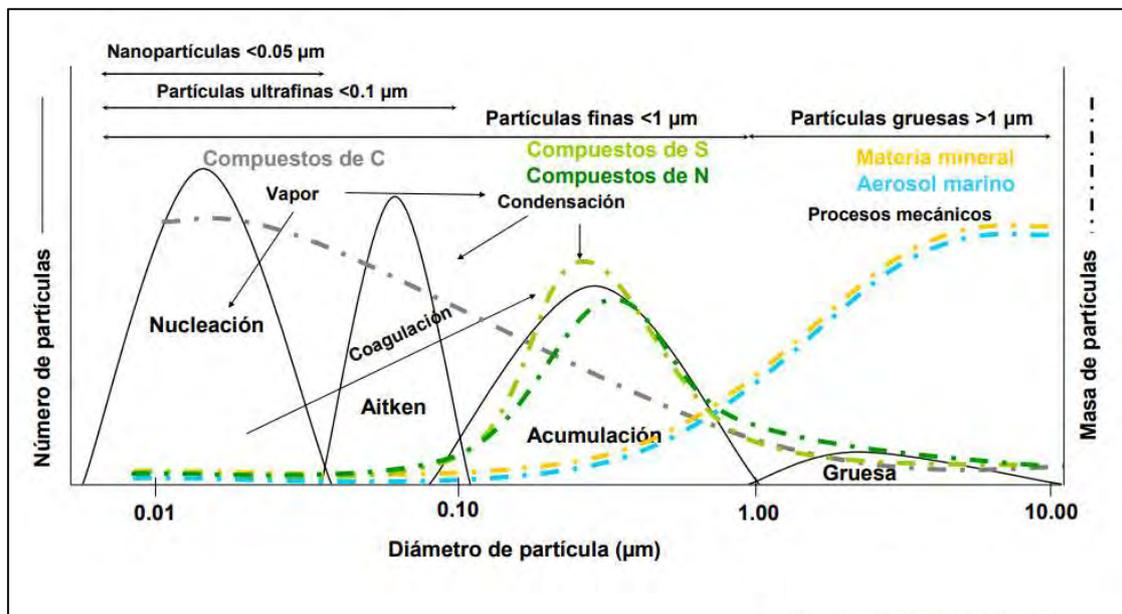
Se denomina material particulado a todas las partículas sólidas y líquidas (a excepción de agua pura) suspendidas en el aire. El término material particulado (PM) es un término amplio que engloba los diferentes tamaños de partículas en suspensión. Se clasifica según el tamaño de las partículas, es así como se conoce  $PM_{10}$  a las partículas “gruesas”;  $PM_{2.5}$ , a las partículas finas y UFP (del inglés ultra fine particles) a las partículas ultrafinas. Las  $PM_{10}$  poseen diámetro que oscilan entre 2.5 y 10  $\mu m$  (Franklin et al., 2015). Para una mayor visualización, en la figura 1 se puede observar la relación de tamaño de PM frente a un cabello humano.



**Figura 1.** Comparación de tamaño de las partículas de PM. Recuperado de EPA, 2022.

Las partículas atmosféricas pueden ser emitidas por diferentes fuentes de origen natural y antropogénico. En cuanto a su formación estas se pueden entre primarias y secundarias, es decir; que son emitidas como tales a la atmósfera o que son generadas por reacciones químicas, respectivamente (Warneck, 1988).

Existe una relación estrecha entre el tamaño y el mecanismo de formación de los PM, esta distribución se puede observar en figura 2.



**Figura 2.** Distribución de PM, relación tamaño y composición química. Recuperado de Pey Betrán, 2007

De la figura 2, se puede diferenciar dos subgrupos:

- Nucleación; partículas formadas a partir de gases precursores ( $H_2SO_4$ ;  $NH_3$ ), el tamaño de estas partículas ronda entre 1nm, pero pueden llegar a ser muy abundantes (Wichmann et al., 2000). Estas partículas tienen una vida media muy corta, suelen unirse con otras partículas por coagulación (Wehner et al., 2004).

- Aitken; estas partículas provienen de emisiones primarias y de coagulación, presentan diámetros entre 20 – 100 nm. Son abundantes en zonas urbanas debido a los procesos de combustión (Morawska et al., 1999).

### 1.2.2. Normatividad vigente

En Perú, bajo el Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM, se aprobaron los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para el aire y establecen Disposiciones Complementarias. Ésta norma ha sido elaborada por el Ministerio del Ambiente, se encuentra vigente desde el 7 de junio de 2017 y tiene ámbito de aplicación Nacional. Los parámetros considerados en esta norma son: benceno, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, material particulado con diámetro menor a 2.5 micras (PM<sub>2.5</sub>), material particulado con diámetro menor a 10 micras (PM<sub>10</sub>), mercurio gaseoso total, monóxido de carbono, ozono, plomo en PM<sub>10</sub> y sulfuro de hidrógeno, los valores y criterio de evaluación se detallan en la tabla 1.

Tabla 1.

*Estándares de calidad ambiental para el aire (Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM .- Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) Para Aire y Establecen Disposiciones Complementarias, 2017).*

Parámetro	Periodo	Valor (µg/m <sup>3</sup> )	Criterios de evaluación
Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Anual	2	Media aritmética anual
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	24 horas	250	No exceder más de 7 veces al año
Dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	1 hora	200	No exceder más de 24 veces al año
	Anual	100	Media aritmética anual
Material particulado con diámetro inferior a 2.5 micras (PM <sub>2.5</sub> )	24 horas	50	No exceder más de 7 veces al año
	Anual	25	Media aritmética anual

Material particulado con diámetro inferior a 10 micras (PM <sub>10</sub> )	24 horas	100	No exceder más de 7 veces al año
	Anual	50	Media aritmética anual
Mercurio gaseoso total (Hg)	24 horas	2	No exceder
Monóxido de carbono (CO)	1 hora	30000	No exceder más de 1 vez al año
	8 horas	10000	media aritmética móvil
Ozono (O <sub>3</sub> )	8 horas	100	Máxima media diaria no exceder más de 24 veces al año
Plomo (Pb) en PM <sub>10</sub>	mensual	1.5	No exceder más de 4 veces al año
	Anual	0.5	Media aritmética de los valores mensuales
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	24 horas	150	Media aritmética

*Nota.* Recuperado de Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM, Estado Peruano, 2017

En el año 2021, la Organización Mundial de la Salud dio a conocer, mediante resumen ejecutivo, las “Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire”. Determinó que los niveles de PM<sub>2.5</sub> de 5µg/m<sup>3</sup> y 15µg/m<sup>3</sup> para un tiempo de premediación anual y de 24 horas, respectivamente. Respecto al PM<sub>10</sub>, los nuevos niveles se encuentran en 15µg/m<sup>3</sup> como promedio anual y de 45µg/m<sup>3</sup> en un rango de 24 horas (Organización Mundial de la Salud, 2021).

### 1.2.3. Fuentes e impactos del material particulado

El material particulado es uno de los principales contaminantes atmosféricos y presenta una composición muy variada, que incluye componentes de tipo orgánico e inorgánico. La combustión de diésel es un promotor para la presencia de compuestos orgánicos volátiles e hidrocarburos aromáticos en material particulado (Westerholm & Li, 1994).

La minería y la industria son las principales fuentes de metales, que también se encuentran en el PM. Elementos como: Pb, Cu y Fe están relacionados con las emisiones vehiculares, mientras que; Al, Ca, Si y Ti son típicos de la corteza terrestre. Otros elementos como: Mn, Zn y K se consideran provenientes de procesos industriales (Marcazzan et al., 2001).

Otra fuente significativa de material particulado es la quema masiva de biomasa y/o combustión de materia orgánica, se ha demostrado que la quema de biomasa contribuye 15% a las emisiones de todo el mundo (van der Werf et al., 2010).

La contaminación por PM es en efecto muy negativa, debido a la composición de ella que como se ha visto está compuesta por componentes orgánicos e inorgánicos que, en diferentes medidas llegan a ser tóxicos, todos ellos detallan a continuación:

- Efectos sobre la salud;

Las partículas finas y ultrafinas presentan mayores efectos adversos en comparación con partículas gruesas. Sin embargo, estudios posteriores han demostrado que las partículas gruesas tienen un impacto de mortalidad similar a las finas y ultrafinas. La presencia de estas partículas tiene alta influencia en enfermedades de tipo respiratorio y cardiovascular (Pope III, 2002).

Los elementos traza que se pueden encontrar en el material particulado, son cancerígenos (Ni, As), neurotóxicos (Pb) y tóxicos (As, Cd). Otros componentes son compuestos orgánicos como los hidrocarburos aromáticos, los cuales son altamente tóxicos (Künzli & Tager, 2000).

- Efectos sobre el clima;

Algunas partículas actúan como núcleos de condensación (hidrofilicas) facilitando la condensación del agua (Novakov & Penner, 1993). Las partículas, dependiendo de su tamaño y composición, también son capaces de absorber y reflejar la radiación solar. Podemos mencionar, por ejemplo, que las partículas de materia mineral producen un forzamiento radiativo negativo, ya que son capaces de reflejar la radiación solar (IPCC, 2022).

- Deterioro acelerado de materiales de construcción;

Las zonas en las que se presentan elevados niveles de contaminación se ven con frecuencia la meteorización de los materiales aplicados a la construcción, como aquellas de valor histórico y cultural. El deterioro se debe a la interacción de las superficies con las partículas que se depositan sobre ellas. Otros factores que contribuyen son los gases asociados a las partículas y la humedad (Laurenzi Tabasso & Marabelli, 1992).

- Disminución de visibilidad;

Este es el mayor efecto a corto plazo y el más evidente, se registran especialmente en zonas con intensas emisiones, como las industrias y zonas urbanas. Los incendios forestales y a la biomasa también pueden contribuir a este efecto.

- Efectos sobre el ecosistema, pueden dificultar la interacción vegetal – atmósfera. Otros efectos son las lluvias ácidas y la eutrofización de los suelos. Las partículas que contienen metales pesados inhiben algunos procesos químicos y biológicos del suelo cuando se depositan en él. Las partículas de origen volcánico o de zonas desérticas, pueden ser beneficiosos para los suelos de zonas tropicales (Peters, 2014).

#### **1.2.4. Metales presentes en Material Particulado**

Dependiendo de la fuente de propagación, las PM pueden tener diferente composición. Usualmente, las partículas de tipo carbonosas derivan de fuentes de combustión mientras que, las partículas inorgánicas provienen del polvo mineral y de la agricultura (Bourdrel et al., 2017). Aunque, las partículas carbonosas poseen una base de carbono, llevan adheridas hidrocarburos aromáticos y metales reactivos.

El plomo (Pb) es un metal pesado de alta toxicidad, alrededor del 90% de las partículas de Pb, que se encuentran suspendidas en el aire, son inhaladas y absorbidas por la población. Para los niños, la contaminación por Pb es un poderoso neurotóxico que genera retraso mental, conductas antisociales, deterioro cognitivo y dificultades de aprendizaje (Ghorani-Azam et al., 2016).

El arsénico (As) es un metaloide que se puede encontrar en el aire, disperso en pequeñas partículas con un diámetro aerodinámico  $<10 \mu\text{m}$ . El As inorgánico es extremadamente tóxico, puede causar efectos graves en la salud como, el desarrollo de diferentes tipos de cáncer. Debido a su alta toxicidad, la OMS sugiere como valores normales entre  $1 - 10 \text{ ng/m}^3$  (Gidhagen et al., 2002). Cadmio y níquel son algunos de los metales más tóxicos predominantes en PM, además del mercurio (Hg) (Vassilakos et al., 2007).

En otros estudios, se han reportado elevadas concentraciones de otros (además de las ya mencionadas líneas arriba) metales como: Mn, V, Sb, Cu, Co, Ce, Pt, Rh, Cr, (Puig et al., 1999; Zereini et al., 2005).

### **1.2.5. Estandarización**

Se define como estandarización al proceso para definir un requisito analítico, para valorar el desempeño del método. Este proceso se cumplirá bajo requisitos específicos a los que se denomina “parámetros de estandarización”.

La ISO/IEC 17025, la define como “confirmación a través del examen y aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto”. La importancia del proceso de estandarización es confirmar la idoneidad de un método, para que genere confianza de los resultados (Eurolab España et al., 2016).

### **1.2.6. Parámetros de estandarización**

Según la ISO 9000 e ISO/IEC 17025 es importante confirmar a través de aportación de evidencia objetiva, de que se cumplen requisitos para un uso o aplicación específico previsto. En ese sentido existen ciertas características de desempeño que deben ser evaluadas, y son: límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), intervalo de trabajo, veracidad y precisión. Estos parámetros se determinaron en función de la guía Eurachem “La adecuación al uso de los métodos analíticos\_Una guía de laboratorio para validación de métodos y temas relacionados”, guía referente por el Instituto Nacional de Calidad – INACAL.

- Límite de Detección (LOD)

Se define como límite de detección al “valor límite detectable” presente en la muestra de interés. Se calcula multiplicando el valor de desviación estándar por un factor adecuado, para lo cual se realizan suficientes réplicas de

medición que brinde una estimación confiable, usualmente se recomiendan 10 réplicas (días diferentes). Las muestras por utilizar deben ser blancos o blancos de calibración. Los mismos que serán sometidos a todo el proceso de preparación y medición que experimentaría una muestra ideal. El valor de LOD será igual al producto de  $t$  por el valor de la desviación estándar ( $SD$ ) obtenida del proceso estadístico. La  $SD$  nos da información sobre la variabilidad de las observaciones individuales del analito de interés.

$$LOD = t \times SD$$

- Límite de cuantificación (LOQ)

Según ISO, conoce como LOQ a la “concentración neta mínima cuantificable” en una muestra. Para determinar el valor de LOQ se realizan medidas replicadas de blancos de reactivo fortificados con una baja concentración del analito o factor ( $kQ$ ), por defecto se multiplica por 10. Aunque 5 y 6 también son utilizados ocasionalmente. El valor de LOQ será igual al producto del factor de fortificación con el valor de la desviación estándar.

$$LOQ = kQ \times SD$$

- Intervalo de Trabajo

Es el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. El extremo inferior será igual al valor de LOQ,

mientras que el superior; por la concentración a la cual se observa anomalías en la sensibilidad analítica de la relación lineal y/o curvilínea. Esta evaluación se realiza mediante patrones de calibración de distintas concentraciones, mediante estadística de regresión, datos de precisión y sesgo.

- Veracidad

Se define como la proximidad de la medida de un número finito de resultados a un valor de referencia. En este estudio se hará uso del material de referencia ERM-CZ120 FINE DUST (PM10-LIKE) (elements) de European Reference Materials. Los porcentajes de recuperación se calculan se expresan en función de los RSD. La medición del material de referencia se debe realizar como mínimo 5 veces.

$$RSD_{exp} < RSD_{Horwitz}$$

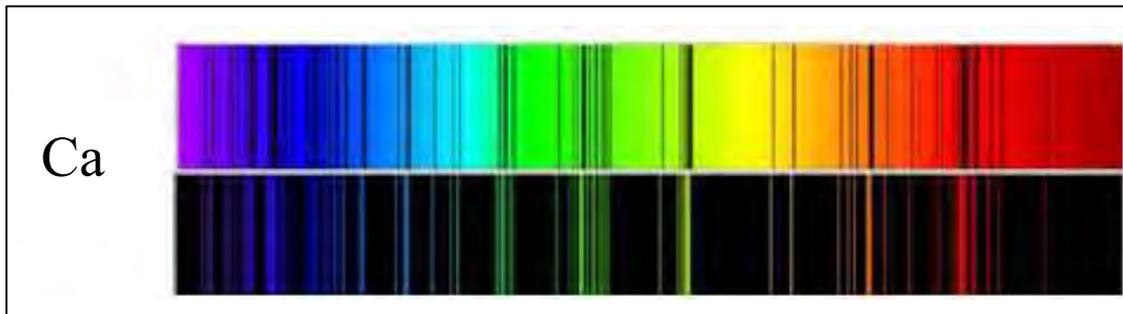
La desviación estándar relativa nos dice cómo los diferentes datos se dispersan alrededor de la media.

- Precisión

Es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí, la precisión también hace referencia a la reproducibilidad de medición. En este estudio este parámetro se realizará en el mismo equipo y bajo el mismo analista y en el mismo laboratorio a corto plazo.

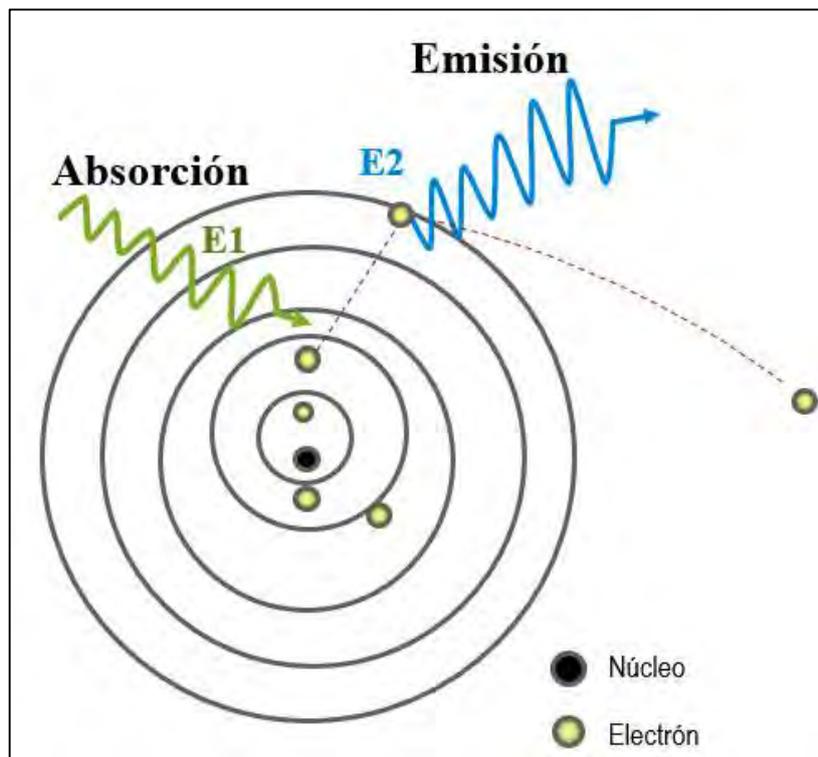
### 1.2.7. Espectrometría de emisión

Se define como espectro al conjunto de colores que corresponde a las longitudes de onda que integran, por ejemplo, una luz blanca. Los elementos químicos sometidos a elevadas temperaturas producen espectros de tipo discontinuo. En estos espectros, se aprecia un conjunto de líneas que corresponden a radiación electromagnética emitida en determinadas longitudes de onda, contrario a lo que sucede si un elemento atomizado absorbe la luz. En la figura 3 se muestra el espectro de emisión y absorción de calcio.



**Figura 3.** Espectro de emisión frente a espectro de absorción de Ca.

El proceso de excitación es el factor determinante en la emisión electromagnética, esto se debe a que un átomo excitado puede perder el fotón que absorbió (figura 4).



*Figura 4. Proceso de excitación de un átomo.*

### 1.2.8. Espectrometría de Emisión atómica por plasma de Microondas

La espectrometría de emisión atómica (AES) está basada en la emisión de fotones cuando los átomos excitados experimentan relajación, la intensidad de la señal (emisión) emitida permite el análisis cuantitativo. MP-AES, es una técnica multi elemental relativamente, su principal ventaja es que la fuente de plasma de microondas (MP) es alimentada por nitrógeno y generada por un magnetrón, que es considerada una excelente fuente de excitación por la alta temperatura que alcanza (5000 K) (Figura 5).

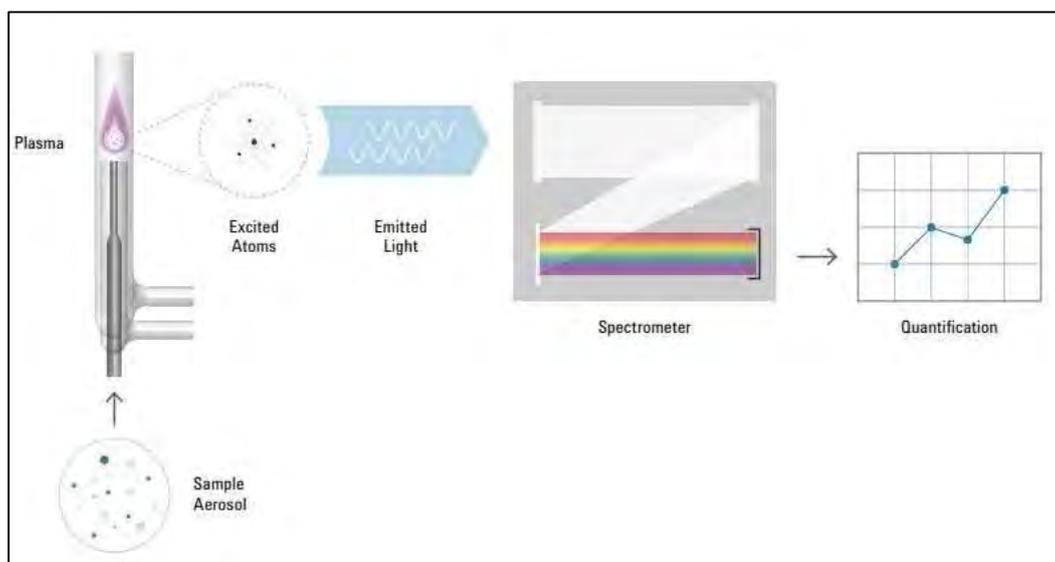


**Figura 5.** Formación de microondas para sostener plasma. Recuperado 2011 por Agilent.

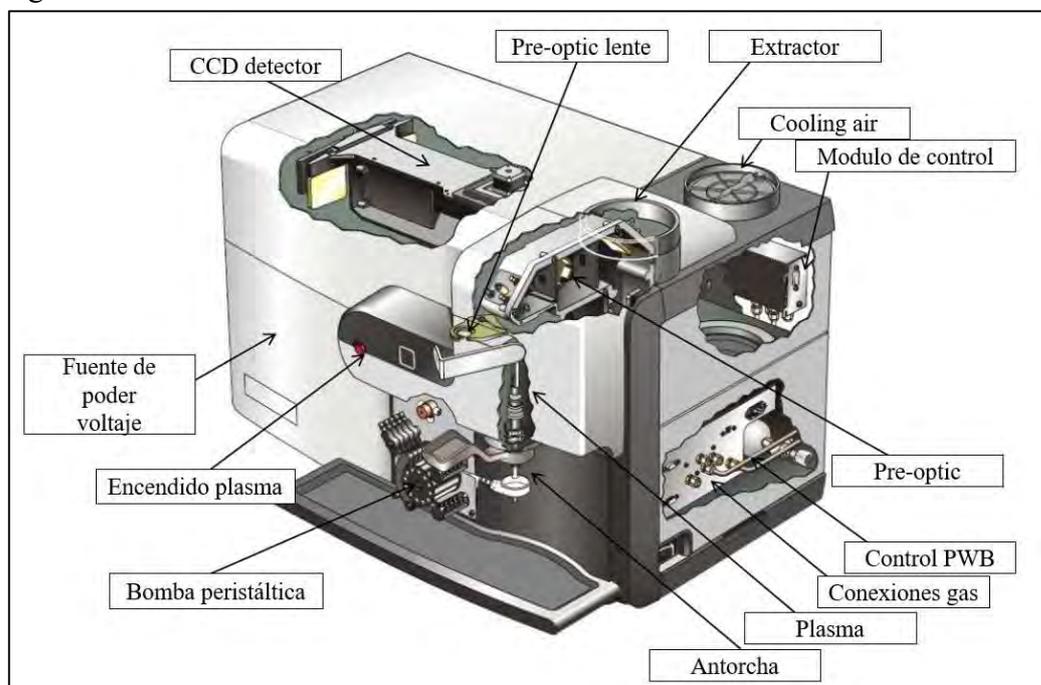
Las microondas crean campos electromagnéticos concentrados en la antorcha lo que sostiene estable al nitrógeno en estado plasmático. La muestra líquida se introduce mediante un capilar inerte, utilizando un nebulizador y un “spray chamber” se crea un aerosol el cual se introduce en el centro del plasma en donde, se seca, descompone y atomiza. Los átomos excitados emiten luz a longitudes de onda características de cada elemento. En la figura 6 y 7, se muestra el esquema general de funcionamiento y el equipo en conjunto del MP-AES (Agilent, 2011).

Como todas las técnicas esta no es infalible, su principal limitación nace por las interferencias de tipo espectral. Es decir; por la cercanía de líneas atómicas de diferentes elementos. Estas interferencias espectrales pueden superarse una línea con menos interferentes en función de

la matriz o mediante algoritmos de corrección de fondo como IEC (Inter-Element Correction) y FLIC (Fast Linear Interference Correction).



**Figura 6.** Esquema general de funcionamiento de MP-AES. Recuperado 2011 por Agilent.



**Figura 7.** Descripción del espectrómetro de emisión atómica (MP-AES)

El espectrómetro posee un detector de tipo “dispositivo de carga acoplada” (CCD), que mide espectros y fondo simultáneamente (precisión óptica). Un detector CCD está compuesto por 588 píxeles, permitiendo obtener resultados de alta resolución.

En resumen, todas las características que posee MP-AES la hacen adecuada para emplearla en determinación multi elemental en matrices relativamente complejas, en las que las concentraciones de elementos van desde ppb medios (>500 ppb) en adelante.

### **1.2.9. Digestión por Microondas**

La digestión es un procedimiento estándar en química analítica, el principio de este procedimiento es la destrucción oxidativa de la matriz, con el objeto de extraer la sustancia de interés. Para lograr este objetivo, se somete a la muestra a alta temperatura junto con ácido o mezcla de ácidos (Xiao, 2004).

Los ácidos más efectivos utilizados en la digestión de muestras orgánicas e inorgánicas son HCl, HF y HNO<sub>3</sub>, debido a su fuerte capacidad oxidante (Xiao, 2004). Algunos estudios que optimizan los procedimientos de digestión concluyen que el método de digestión más eficiente aplicable a todos los metales es con HNO<sub>3</sub> (Mohammed et al., 2017).

La digestión ácida asistida por microondas (DAAM) es una técnica de preparación de muestra en la que, la muestra es calentada por microondas generadas por magnetrones. Es una digestión húmeda a vaso cerrado que permite aplicar altas temperaturas sin pérdida de reactivo y analito, lo que permite un alto porcentaje de recuperación. (Figura 8). DAAM hace uso de diferentes ácidos de tipo inorgánico o mezcla de ellos, que se introducen junto a una

cantidad de muestra seca y se somete a radiación de microondas. Este método de digestión posee ventajas en cuanto a rapidez y reducción del consumo energético.



**Figura 8.** Digestor por microondas

### **1.2.10. Material de Referencia Certificado**

Según la norma ISO/IEC 17025, el uso regular de materiales de referencia certificado o CRM (*Certified Reference Material*) asegura la calidad de los resultados de ensayo y de calibración. Los CRM's son muestras altamente homogéneas y estables, con él es posible verificar la precisión de las mediciones y garantizar la confiabilidad de los resultados. La producción de los CRM's en diferentes etapas dependiendo de la matriz.

Un material de referencia certificado proporciona datos de calidad certificada dentro de un procedimiento analítico en laboratorio (figura 9). Los CRM van acompañados por el certificado en el que se detallan los valores de los analitos que el CRM contiene, así como el procedimiento del que proviene el valor detallado. Con este, se puede verificar la precisión además de dar confiabilidad a los resultados, control de calidad y controlar el desempeño analítico.

CERTIFICATE OF ANALYSIS		
ERM <sup>®</sup> -CZ120		
FINE DUST (PM <sub>10</sub> -LIKE)		
Element	Mass Fraction	
	Certified value <sup>1)</sup> [mg/kg]	Uncertainty <sup>2)</sup> [mg/kg]
Arsenic	7.1	0.7
Cadmium	0.90	0.22
Lead	113	17
Nickel	58	7

<sup>1)</sup> Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method. The certified values and their uncertainties are mass fractions based on the mass of the sample after conditioning as described in EN12341. They are traceable to the SI.

<sup>2)</sup> The certified uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor  $k = 2$  corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

**Figura 9.** Certificado de análisis de un CRM, información usual

Como podemos ver en la figura 9, además del valor del contenido y su respectiva incertidumbre expandida, también nos da información de la incertidumbre estándar y el factor de cobertura ( $k$ ).

### **1.2.11. Herramientas de estandarización**

Durante el proceso de estandarización se hace uso de soluciones, cuya matriz son evaluables.

Dentro de ellos se tiene:

- Blancos, son el/los reactivos (orgánicos e inorgánicos) utilizados durante el proceso analítico. Se analizan para determinar la señal analítica en la que estos puedan contribuir.
- Blanco de matriz, o también denominado blanco de muestra, son muestras sin presencia del analito de interés, este tipo de blancos nos permiten estimar las interferencias que pudiesen aparecer durante el análisis.

## **CAPITULO II**

### **2. METODOLOGÍA**

#### **2.1.TIPO DE INVESTIGACIÓN**

El diseño de investigación del trabajo que se pretende realizar corresponde a experimental, debido a que se va a realizar el análisis químico para cadmio y plomo en matriz material particulado 10.

#### **2.2.VARIABLES**

##### **Variables dependientes**

- Intensidad de las concentraciones de los analitos en los diferentes puntos de trabajo.
- Ruido de fondo o background.

##### **Variables independientes**

- Valores de los parámetros instrumentales de análisis.
- Concentraciones de Pb y Cd en el material de referencia ERM-CZ120

## 2.3.MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

### Materiales

- Tubo tipo falcón tapa rosca 15mL.
- Filtro para jeringa de membrana de naylon, 0.45  $\mu\text{m}$  x 13 mm.
- Tubo de polipropileno 16 mm X 150 mm.
- Pipeta automática, rango de volumen de 0.5  $\mu\text{L}$ – 10  $\mu\text{L}$  de  $\pm 0.01$   $\mu\text{L}$ .
- Pipeta automática, rango de volumen de 2  $\mu\text{L}$ – 20  $\mu\text{L}$  de  $\pm 0.01$   $\mu\text{L}$ .
- Pipeta automática, rango de volumen de 20  $\mu\text{L}$ – 200  $\mu\text{L}$  de  $\pm 0.05$   $\mu\text{L}$ .
- Pipeta automática, rango de volumen de 100 $\mu\text{L}$ – 1000  $\mu\text{L}$  de  $\pm 0.01$   $\mu\text{L}$ .
- Pipeta automática, rango de volumen de 200 $\mu\text{L}$ – 2500  $\mu\text{L}$  de  $\pm 0.75$   $\mu\text{L}$ .

### Reactivos

- Material de referencia certificado ERM-CZ120 FINE DUST (PM10-LIKE).
- Solución de calibración de longitud de onda para espectrometría.
- Solución de blanco de calibración MP-AES.
- Estándar de Cadmio 1,000 ppm en 5%  $\text{HNO}_3$ .
- Estándar de Plomo 1,000 ppm en 5%  $\text{HNO}_3$ .

- Ácido nítrico 69% grado ACS.
- Ácido clorhídrico 37% grado ACS, ISO.
- Agua tipo I, (18,2 MΩ·cm de resistividad a 25 °C)

### **Equipos**

- Balanza Analítica, legibilidad 0.0001g.
- Sistema de purificación de agua Direct-Q.
- Digestor por microondas marca CEM modelo MARS 6.
- Espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas, marca Agilent, modelo 4210.
- Generador de nitrógeno modelo Halo.
- Auto muestreador SPS4.

### **2.4. MUESTRA**

Para el desarrollo de este trabajo de investigación, se han utilizado blancos, blancos de matriz y material de referencia de material particulado “ERM – CZ120 FINE DUST (PM-10-LIKE) (elements)”.

## 2.5. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

El tratamiento de muestra ha consistido en un proceso de digestión asistida por microondas (DAAM) descrito en el método US EPA 3051<sup>a</sup>. Concretamente, se ha pesado 100 mg de CRM en vasos de digestión resistentes a ácidos (figura 10a) y se ha añadido 0.5 mL y 0.1 mL de ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados, ambos suministrados por Merck Peruana S A., posteriormente se sometieron a digestión durante 10 minutos, bajo las condiciones descritas en la tabla 1, en un digestor marca CEM modelo MARS 6 (figura 10b). Para los blancos de muestra se han sometido a proceso de digestión únicamente los filtros de fibra de cuarzo, en los que se colecta las partículas, proporcionados por Fisher Scientific.



**Figura 10.** a) Vasos para digestión por microondas; b) Digestor Mars 6

**Tabla 2**  
*Condiciones operacionales de DAAM*

Condiciones del programa	
Temp (C°)	175
Ramp (mm:ss)	5:30
Hold (mm:ss)	4:30
Pressure (psi)	800
Power (W)	900-1800

*Nota.* Recuperado 2019 de Method Note Compendium

Una vez terminado el proceso de digestión, se llevó a un volumen final de 10 mL con agua de tipo I suministrada por un sistema de purificación Direct-Q. Seguidamente se procedió a la filtración, utilizando filtros de jeringa de 0.45  $\mu\text{m}$  de 13mm de diámetro. La Figura 11 muestra el procedimiento descrito.



**Figura 11.** Procedimiento de preparación de muestra

## 2.6. INSTRUMENTACIÓN

En el desarrollo experimental de este trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Mineralogía LQ-305, de la E.P. Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco - Perú. Se ha utilizado el equipo denominado Espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas 4210 MP-AES de Agilent (figura 12). Durante todo el proceso experimental, el espectrómetro de emisión ha trabajado en secuencia con un generador de nitrógeno marca Peak Scientific modelo Halo, el cual ha estado encargado de proveer 20 L/min de nitrógeno de alta pureza (99%). Es importante mencionar que, el plasma ha sido encendido por Argón y, en seguida, el plasma pasó a ser sostenido por nitrógeno.



*Figura 12. Espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas*

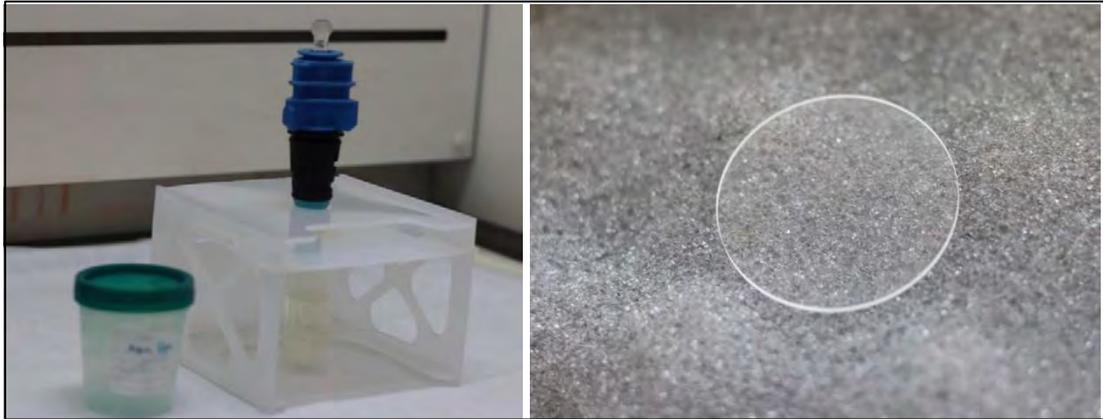
El MP-AES 4210 de Agilent cuenta con el software MP Expert para su manejo, este software fue utilizado para realizar la optimización de las condiciones experimentales, tomar las lecturas de las señales analíticas y espectros superpuestos.

Como parte del sistema de introducción de la muestra se ha utilizado un nebulizador OneNeb Series 2 (figura 12a), una cámara nebulizadora ciclónica de un solo paso (imagen 12b), las mismas que fueron lavadas con solución ácida (5% HNO<sub>3</sub>) y agua tipo I (18.2 MΩ cm) una vez por semana, para prevenir posible contaminación. Durante todo el experimento el MP-AES ha trabajado en conexión con el SPS4 Autosampler de Agilent, las soluciones fueron inyectadas por tuberías Solvaflex naranja/verde de dos topes y, de 0.38 mm de diámetro interior.



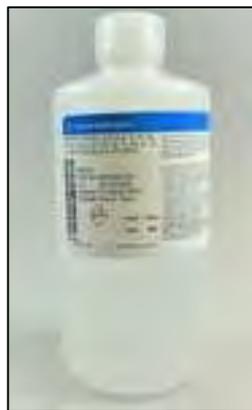
**Figura 13.** a) Nebulizador OneNeb Series; b) Cámara nebulizadora “spray chamber”

El proceso de atomización se llevó en una antorcha de cuarzo (figura 14a), que se dispuso de forma vertical. Como parte del protocolo de limpieza, la antorcha se lavó periódicamente, sumergiéndola en agua regia al 50%, para posteriormente enjuagar con agua tipo I. Una vez concluido el paso por la antorcha, se pasa al sistema preóptico, que consta de una lente preóptica (figura 14b), misma que ha sido sometida a limpieza dos veces por semana.



**Figura 14.** a) Antorcha de cuarzo; b) Lente pre-óptica

La calibración instrumental se realizó con una solución de calibración de longitud de onda que contiene 50 ppm Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Zn y 500mg/L K en 5% HNO<sub>3</sub> (Figura 15). Esta solución de calibración estuvo suministrada por Agilent, acreditada por ISO 17034, ISO/IEC 17025 y registrada en ISO 9001, la tabla 3 muestra la calibración de precisión de longitud de onda y ancho de banda espectral. De manera similar, la tabla 4 muestra demás parámetros instrumentales optimizados y superados.



**Figura 15.** Solución de calibración de longitud de onda

**Tabla 3***Valores de la calibración de longitud de onda y ancho de banda espectral*

Elemento	Longitud de onda	Precisión de longitud de onda		Ancho de banda espectral	
		Especificación	Resultado	Especificación	Resultado
Zero	0	± 0.035	0.017	0.1	0.043
Zn	213.857	± 0.035	0.007	0.075	0.038
Mn	279.482	± 0.035	0.017	0.075	0.030
Cu	327.395	± 0.035	0.019	0.075	0.033
Sr	407.771	± 0.035	0.010	0.075	0.026
Ba	493.408	± 0.035	0.005	0.075	0.028
Ba	614.171	± 0.035	0.004	0.05	0.023
K	766.491	± 0.035	0.003	0.05	0.015

*Nota.* Elaboración propia

**Tabla 4***Parámetros instrumentales optimizados y superados*

<b>Prueba de luz difusa</b>		
	<b>Especificación</b>	<b>Resultado</b>
Recuento de luz difusa	$0 < \delta < 1000$	475
<b>Prueba de ruido a corto plazo</b>		
<b>Long. de onda</b>	<b>Especificación (%RSD)</b>	<b>Resultado (%RSD)</b>
407.771	$0 < \text{RSD} < 1000$	4%
<b>Prueba de límite de detección</b>		
<b>Long. de onda</b>	<b>Especificación</b>	<b>DL</b>
Mn (213.857)	$\leq 5.00 \text{ ppb}$	3.14
Sr (407.771)	$\leq 0.20 \text{ ppb}$	0.11
Ba (614.171)	$\leq 0.50 \text{ ppb}$	0.64
<b>Temperatura del CCD</b>		-0.1 °C
<b>Temperatura: Pre-optics</b>		41.5 °C

*Nota.* Elaboración propia

## 2.7. CONDICIONES INSTRUMENTALES

La primera parte de este trabajo tuvo como objetivo la selección de los parámetros instrumentales. Como se mencionó anteriormente, los elementos de interés en este trabajo son: Pb y Cd. Para estos, las longitudes de onda fueron seleccionadas en función de la intensidad de emisión atómica y las interferencias espectrales (tabla 5; tabla 6).

**Tabla 5***Interferentes espectrales para Pb 405.781 nm*

<b>Posibles interferencias Pb (405.781 nm / 25625.4)</b>		
<b>Interferente</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>	<b>Intensidad</b>
Mn	405.555	4063.6
Sc	405.659	317.1
Nd	405.683	128.5
Mg	405.751	11.6
Ho	405.755	395.6
La	405.808	124.3
Sm	405.887	3326
Ca	405.891	6.1
Nb	405.894	5439.6
Mn	405.894	1772.4

*Nota.* Elaboración propia

**Tabla 6***Interferentes espectrales para Cd 228.802 nm*

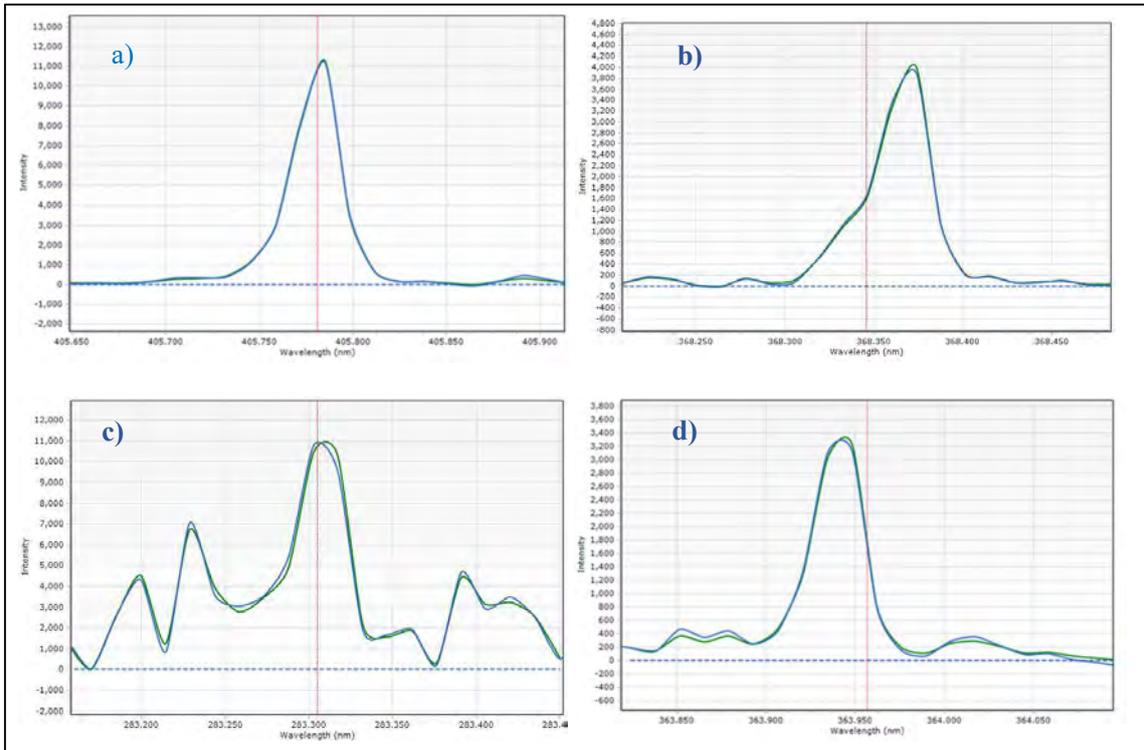
<b>Posibles interferencias Cd (228.802 nm / 49236.5)</b>		
<b>Interferente</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>	<b>Intensidad</b>
Ta	228.527	316.9
Co	228.615	3099.1
Ta	228.660	123.6
Fe	228.725	19.2
Re	228.751	5450.8
As	228.812	1731.1
Ta	228.918	579.1
Os	228.932	96.6
Ni	228.998	1829.4

*Nota.* Elaboración propia

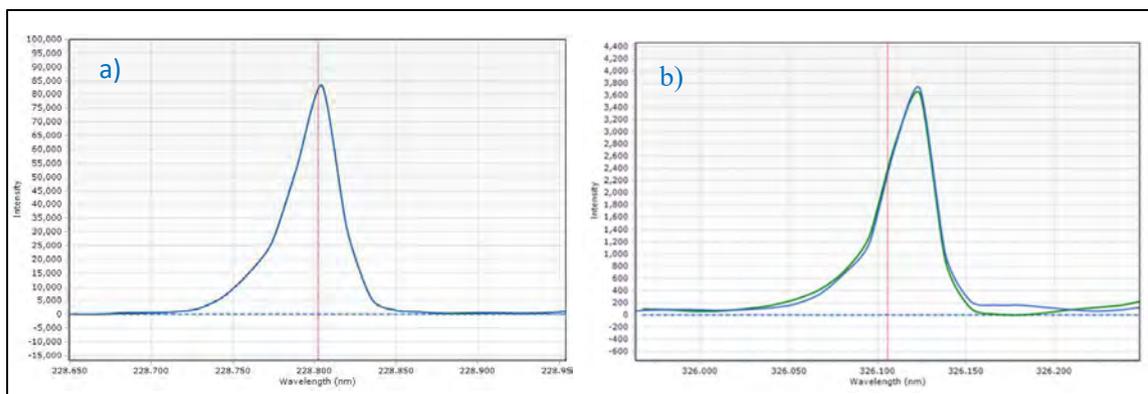
Posteriormente, se realizaron pruebas con cuatro diferentes longitudes de onda para cada elemento, para Pb: 405.781nm, 368.346nm, 283.305nm, 363.957nm y Cd: 228.802nm, 326.106nm, 226.502nm, 214.439nm, con el objeto de seleccionar la línea de emisión más adecuada para cada analito, de modo que se pueda superar las interferencias de tipo espectral.

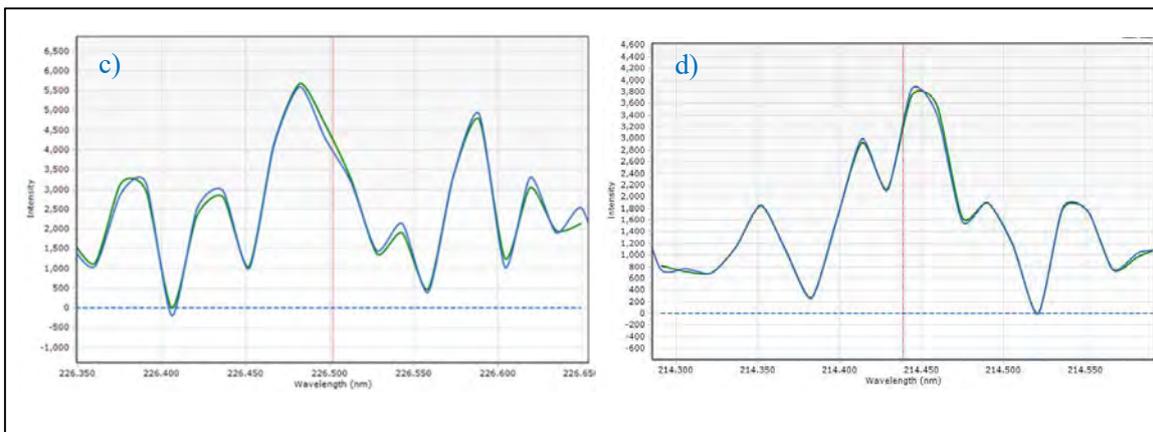
Como ejemplo, en la figura 16, se presentan espectros de Pb a cuatro diferentes longitudes de onda. Tomando en consideración el ratio señal/ruido más alto posible y la integración, podemos concluir que la línea de emisión atómica a 405.781nm es la más óptima. Por otro

lado, de las cuatro diferentes longitudes de onda para la emisión de Cd, se ha seleccionado la de 228.802 nm (figura 17).



**Figura 16.** Espectros de emisión de Pb a: a) 405.781 nm; b) 368.346 nm; c) 283.305 nm; d) 363.957 nm.





**Figura 17.** Espectros de emisión de Cd a: a) 228.802 nm; b) 326.106 nm; c) 226.502 nm; d) 214.439 nm.

En cuanto al resto de los parámetros analíticos instrumentales, estos se optimizaron en función de las longitudes de onda previamente seleccionadas. Estos parámetros analíticos instrumentales son: corrección de fondo, tiempo de integración, posición de visualización, presión de nebulizador, velocidad de bomba, tiempo de estabilización, número de píxeles y réplicas.

## 2.8.CALIBRACIÓN

Este proceso de comparación es el más habitual y consiste en la preparación de una serie de soluciones (no menos de tres) que poseen concentraciones crecientes y conocidas de el o los analitos de interés. En este estudio los ensayos se realizaron sobre la matriz, asegurando así la trazabilidad de los resultados.

Para la calibración externa se prepararon 6 puntos de calibración (excluido el blanco de calibrado), siendo los puntos: 0.2 ppm; 0.5 ppm; 1 ppm; 5 ppm; 10 ppm; 20 ppm. La preparación de estos se hizo por enriquecimiento a partir de estándares de 1000 ppm. Para ello, se han preparado dos soluciones intermedias llamadas “MADRE”, tomando en

consideración concentraciones, volúmenes y masa (figura 18). La tabla 8 muestra las concentraciones reales de las MADRES 1 y 2 preparadas.



*Figura 18. Preparación de soluciones por pesada*

**Tabla 7**

*Concentraciones reales de las disoluciones MADRES 1 y 2*

	Pb (g)	Cd (g)	VOL. FINAL (g)	CONCENTRACIÓN REAL ppm (Pb)	CONCENTRACIÓN REAL ppm (Cd)
MADRE 1 (50 PPM)	0.4907	0.9868	9.9669	49.2329611	49.77475444
MADRE 2 (10 PPM)	0.0998	0.1997	9.9887	9.991290158	10.00130147

*Nota. Elaboración propia*

A partir de las dos disoluciones MADRE, se prepararon los seis puntos de la recta como se muestra en la tabla 9, es importante recalcar que todos los estándares se prepararon en tubos tipo falcon previamente enjuagados con solución ácida al 5 % y agua tipo I.

**Tabla 8**

*Concentraciones y masas de los puntos de calibración*

	PESO MADRE (g)	VOL. FINAL (g)	CONCENTRACIÓN (ppm)		CONCENTRACIÓN (ppb)	
			Pb	Cd	Pb	Cd
0.2 ppm	0.2001	10.0150	0.199626	0.199826	199.626277	199.826303
0.5 ppm	0.5049	10.0712	0.500894	0.501396	500.893876	501.395773
1 ppm	0.1999	10.2749	0.957836	0.968377		
5 ppm	1.0167	10.1722	4.920779	4.974931		
10 ppm	2.0363	10.1588	9.868595	9.977195		
20 ppm	4.0810	10.1916	19.714246	19.931196		

*Nota.* Elaboración propia

De los cálculos correspondientes en función de masa y concentración de madres, se hallaron las concentraciones reales, para Pb: 0. 199 ppm; 0.501 ppm; 0.96 ppm; 4.92 ppm; 9.87 ppm; 19.71 ppm. Y, para Cd: 199 ppm; 0.501 ppm; 0.97 ppm; 4.97ppm; 9.98 ppm; 19.93 ppm.

Una vez conocidas las concentraciones reales, se procedió a graficar la dispersión lineal. La tabla 10 muestran los resultados para cada punto de Pb (incluido el blanco de calibrado), se realizaron lecturas por triplicado, tomándose por intensidad real el promedio de las réplicas.

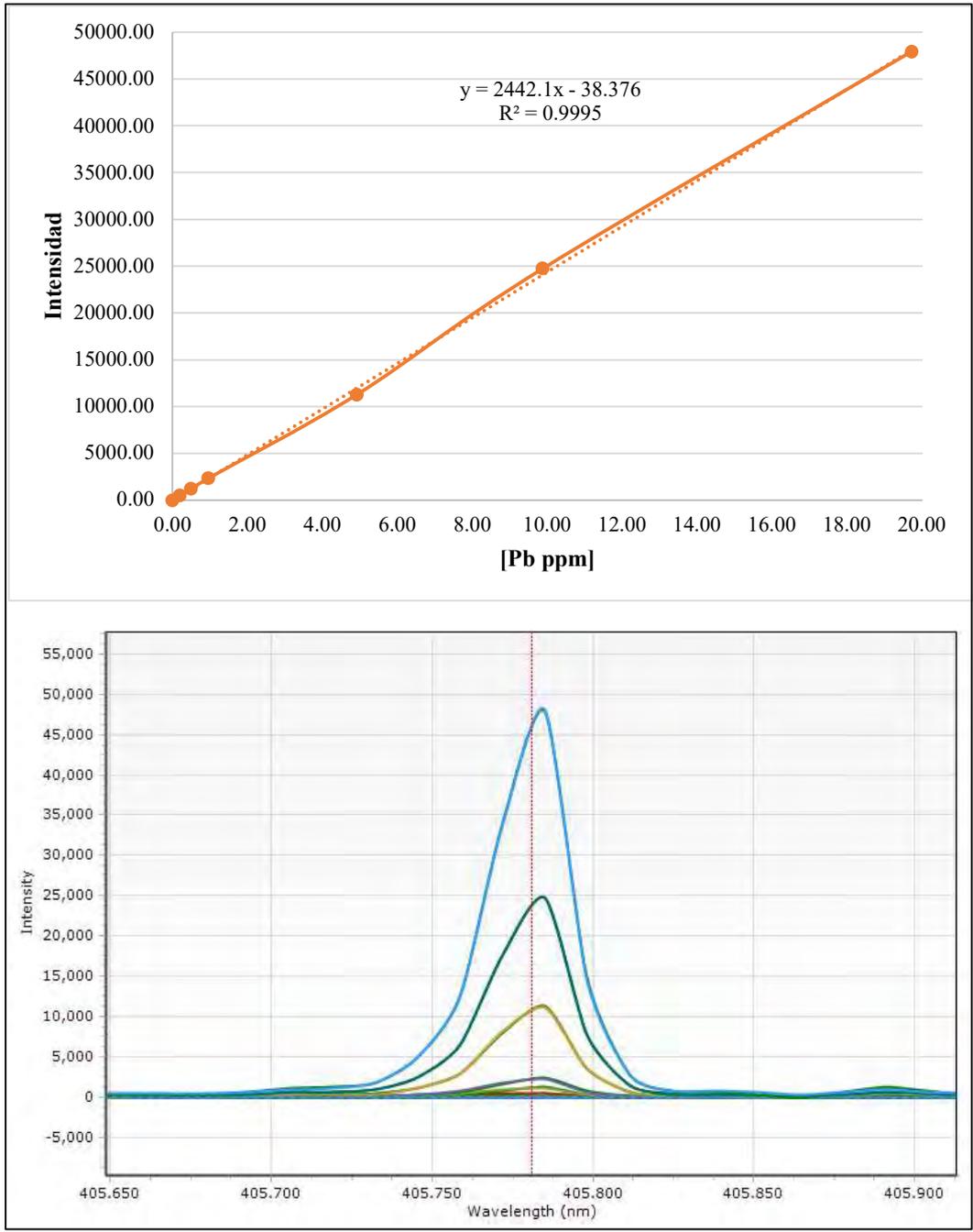
Seguidamente, se graficó la intensidad en función de la concentración, con el objeto de definir visualmente el intervalo y comportamiento lineal del ensayo para ambos analitos (figura 19).

**Tabla 9**

*Resultados de intensidades y promedios para cada punto de calibrado de Pb*

<b>Pb (ppm)</b>	<b>INTENSIDAD</b>			<b>PROMEDIO (M)</b>
	<b>1°</b>	<b>2°</b>	<b>3°</b>	
0.00	-4.08	-5.03	9.26	0.05
0.20	498.08	498.26	514.27	503.54
0.50	1217.01	1236.87	1239.88	1231.25
0.96	2329.98	2367.51	2349.64	2349.04
4.92	11229.67	11311.11	11321.7	11287.49
9.87	24617.28	24807.54	24809.12	24744.65
19.71	47814.97	47640 .04	48033.95	47924.46

*Nota.* Elaboración propia



**Figura 19.** Gráfica de dispersión lineal de Pb y relación de intensidades

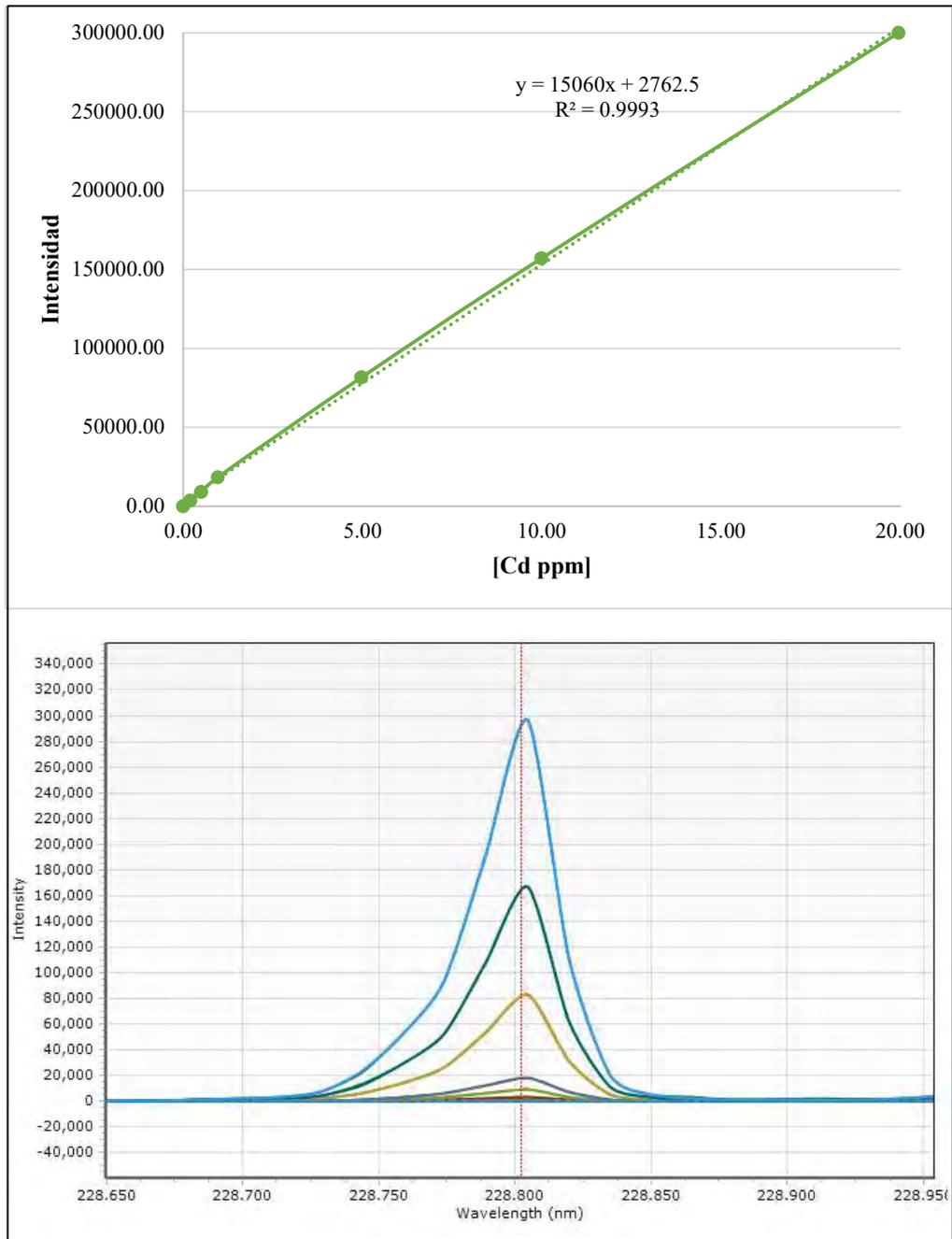
Con respecto al analito Cd, la tabla 11 y figura 20 muestran los resultados de concentración en intensidad de respuesta para Cd, podemos afirmar que la gráfica muestra comportamiento lineal.

**Tabla 10**

*Resultados de intensidades y promedios para cada punto de calibrado de Cd*

Cd (ppm)	INTENSIDAD			PROMEDIO (M)
	1°	2°	3°	
0.00	-23.71	-18.28	43.15	0.39
0.20	3657.16	3680.37	3699.37	3678.97
0.50	8996.83	9105.56	9121.44	9074.61
0.97	17620.05	18708.6	19026.06	18451.57
4.97	80986.62	81779.46	82166.41	81644.16
9.98	162371.83	168942	169822.13	167045.32
19.93	289542.9	300379.2	309820.28	299914.13

*Nota.* Elaboración propia



**Figura 20.** Gráfica de dispersión lineal de Cd y relación de intensidades

## 2.9. PARÁMETROS DE ESTANDARIZACIÓN

### 2.9.1. Límite de detección (LOD)

Como se mencionó anteriormente, se define como límite de detección la “mínima concentración de analito que puede ser detectada”. Este parámetro se suele expresar como:

$$LOD = t \times SD$$

En donde “t” es la constante estadística de t’Student, que ha de ser 3.14 para n=7. Por otro lado, “SD” hace referencia al valor de la desviación estándar del blanco de reactivo fortificado.

Para determinar el valor de fortificación, se ha llevado a cabo la determinación del límite de detección instrumental (IDL). Para ello se han analizado 10 blancos (BK) en tres días diferentes y se calcularon a partir de la expresión señal-ruido. La Tabla 12 muestra los resultados de dicho análisis para ambos analitos.

**Tabla 11**

*Intensidades de blancos para determinación de IDL*

	Pb (405.781 nm)			Cd (228.802 nm)		
	DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 1	DIA 2	DIA 3
BK 1	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00
BK 2	3.00	-0.20	3.00	0.50	0.00	0.00
BK 3	2.00	-0.10	2.00	0.50	0.00	0.50
BK 4	3.00	0.20	1.00	0.00	0.00	0.00
BK 5	4.00	3.00	3.00	0.00	0.20	0.00
BK 6	3.00	0.00	1.00	0.00	0.30	0.00

BK 7	4.00	1.00	3.00	0.50	0.00	0.00
BK 8	-0.20	3.00	3.00	0.00	0.00	1.00
BK 9	0.10	5.00	0.40	0.00	0.00	0.00
BK 10	0.00	4.00	0.00	0.50	1.00	0.00
n	30			30		
AVERAGE	1.74			0.20		
SD	1.613221237			0.331142224		
IDL	4.84			0.99		

Nota. Elaboración propia

Donde el valor de IDL está de función de la siguiente expresión:

$$IDL = 3 \times SD$$

Conociendo los valores de IDL se realiza la fortificación. Posteriormente se realizó el análisis de 7 muestras fortificadas (con cada analito), tomando en consideración que la desviación estándar relativa (RSD) de las siete alícuotas no debe ser menor al 10%, ya que podría significar que la concentración de la solución fortificada es inapropiadamente alta, lo que podría originar un LOD muy bajo e irreal.

Considerando lo anterior, se inició haciendo pruebas de fortificación en 10, resultando ser este valor, aceptable para Cd. Sin embargo, 10 fue un factor de fortificación muy alto para Pb, seguidamente se hizo otra prueba de fortificación en 5, con el que se alcanzó un %RSD > 10.

El proceso de fortificación se llevó a cabo mediante la adición de la disolución MADRE 2 de 10ppm, antes preparada a partir de los estándares de Cd y Pb, ambos de 1 000 ppm,

5% HNO<sub>3</sub> a blancos. Como el volumen final de todos los digestados fue de 10 mL. Se adicionaron 25 µL de Pb y 10 µL de Cd, en función de la siguiente:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

- Cd; como IDL es 1 y se pretende fortificar en 10, significa que la concentración final de la solución fortificada debe ser 10 ppb (10 x 1 ppb)

$$V_i = \frac{10 \text{ ppb} \times 10 \text{ mL}}{10000 \text{ ppb}} = 0.01 \text{ mL} = 10 \text{ } \mu\text{L}$$

- Pb; como IDL es casi 5 y se pretende fortificar en 5, significa que la concentración final de la solución fortificada debe ser 25 ppb (5 x 5 ppb)

$$V_i = \frac{25 \text{ ppb} \times 10 \text{ mL}}{10000 \text{ ppb}} = 0.025 \text{ mL} = 25 \text{ } \mu\text{L}$$

Finalmente, los blancos fortificados se procedieron a leer en el método antes creado en el espectrómetro de emisión atómica, la tabla 13 resume los resultados de dichas lecturas, resultando 16.35 ppb y 3.62 ppb como los límites de detección para Pb y Cd, respectivamente.

**Tabla 12**

*Intensidades de blancos fortificados para la determinación de LOD*

	<b>Pb (405.781nm)</b>		<b>Cd (228.802 nm)</b>	
	DIA 1	DIA 2	DIA 1	DIA 2
FT 1	26.90	25.00	8.00	8.00
FT 2	28.00	28.02	10.60	9.00
FT 3	29.00	25.00	8.50	10.00
FT 4	25.00	27.90	10.00	10.50

FT 5	28.06	35.00	11.00	11.00
FT 6	30.00	28.00	11.00	10.00
FT 7	30.20	33.00	11.20	11.00

*Nota.* Elaboración propia

### 2.9.2. Límite de cuantificación (LOQ)

En cuanto a este parámetro, el límite de cuantificación se expresa como:

$$LOQ = k_Q \times SD$$

Donde “SD” es el valor de la desviación estándar de los blancos fortificados y  $k_Q$  el valor de la fortificación, entonces los LOQ son:

**Tabla 13**

*Límites de cuantificación de Pb y Cd*

	<b>Pb (405. 781nm)</b>	<b>Cd (228.802 nm)</b>
SD	5.206888295	1.153494452
LOQ (ppb)	26.03	11.53
LOQ (ppm)	0.026	0.012

*Nota.* Elaboración propia

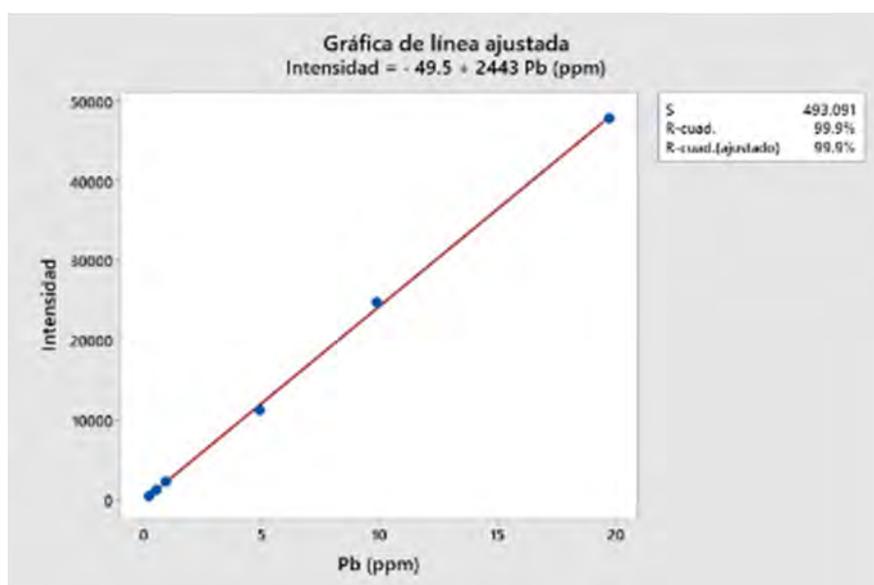
### 2.9.3. Intervalo de trabajo

Como se mencionó anteriormente, el intervalo de trabajo está determinado por el valor de LOQ (extremo inferior) y, por la concentración a la cual se observa anomalías en la relación lineal (extremo superior). Sin embargo, cuando se habla de intervalo de trabajo, es importante

tener en cuenta el significado de linealidad. Es decir, la relación entre la concentración del analito de interés y la intensidad de respuesta.

Para demostrar la linealidad, no basta con observar el comportamiento lineal de las rectas de calibrado. Se debe demostrar:

- La relación entre X (concentración) e Y (intensidad), para lo cual se ha de realizar un análisis de varianza y estadística de regresión, siendo la Figura 21 y Tabla 14 para Pb y Figura 22 y Tabla 15, para Cd.



**Figura 21.** Gráfica de línea ajustada para Pb

**Tabla 14***Estadística de regresión de Pb*

Pb (ppm)	Intensidad	Intensidad ajustada	Residuo
0.20	503.54	438.145443	65.39
0.50	1231.25	1174.10283	57.15
0.96	2349.04	2295.67687	53.37
4.92	11287.49	11969.6836	-682.19
9.87	24744.65	24062.1919	682.45
19.71	47924.46	48100.6327	-176.17

PROMEDIO	14673.41
Pendiente A	2442.93098
Intercepto B	-49.5368681
r	0.99972239

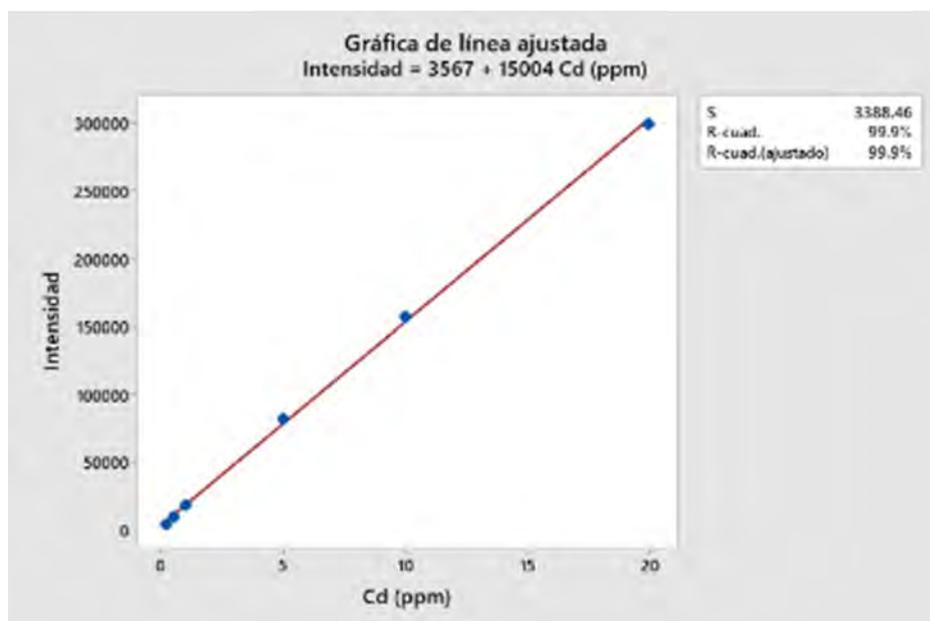
**Análisis de Varianza**

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	1	1750920911	1750920911	7201.32	0.000
Error	4	972555	243139		
Total	5	1751893466			

Los criterios son:  $F_{\text{exp}} > F_{\text{Crítico}}$  ;  $p < 0.05$ .

$F_{\text{exp}}$  está dado por la fracción de MC (regresión/error) del análisis de varianza =  
7201.32

$F_{\text{critico}}$  está dado por  $=\text{DISTRIB.INV}(\text{probabilidad}; \text{grados de libertad}_1; \text{grados de libertad}_2) = 7.7086$ .



**Figura 22.** Gráfica de línea ajustada para Cd

**Tabla 15**

*Estadística de regresión de Cd*

Cd (ppm)	Intensidad	Intensidad ajustada	Residuo
0.20	3678.97	6546.50904	-2867.54
0.50	9074.61	11117.8721	-2043.26
0.96	18451.57	18084.474	367.10
4.97	81644.16	78174.09	3470.07
9.98	157045.32	153286.11	3759.21
19.93	299914.13	302599.701	-2685.57

PROMEDIO	94968.13
Pendiente A	15174.14546
Intercepto B	3517.294384
r	0.999660314

**Análisis de Varianza**

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	1	6.75542E+10	6.75542E+10	5883.66	0.000
Error	4	4.59267E+07	1.14817E+07		
Total	5	6.76002E+10			

Los criterios son:  $F_{exp} > F_{Crítico}$  ;  $p < 0.05$ .

$F_{exp}$  está dado por la fracción de MC (regresión/error) del análisis de varianza = 5883.66

$F_{critico}$  está dado por =DISTRI.F.INV (probabilidad; grados de libertad \_1; grados de libertad \_2) = 7.7086.

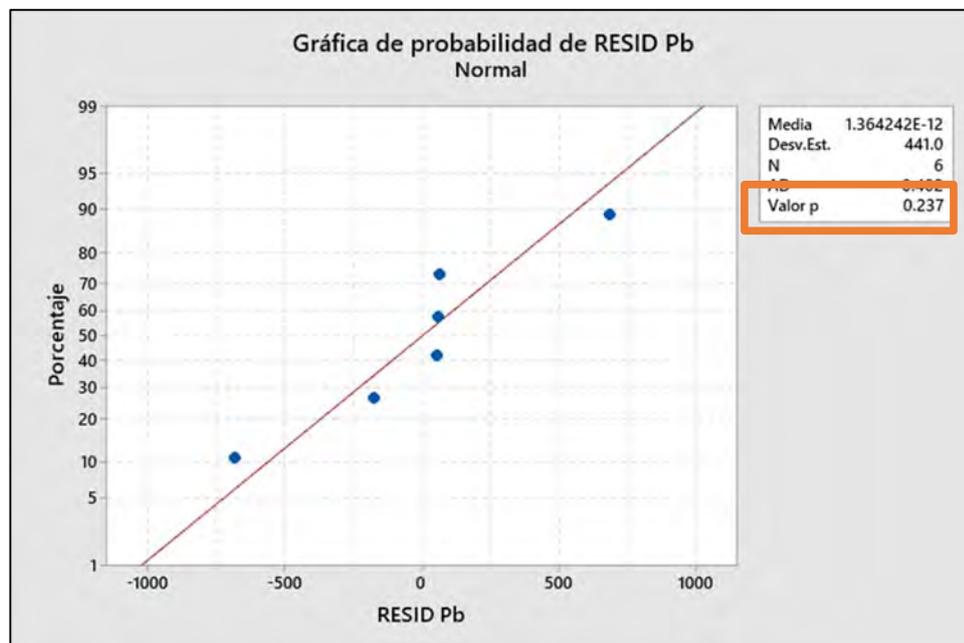
De los criterios podemos que concluir que existe relación entre X e Y, ya que  $F_{exp} > F_{Crítico}$  y “p” tiene un valor de 0.00 (menor a 0.05), para ambos analitos. En cuanto al coeficiente de regresión, este es de 0.9997 y 0.9996 para Pb y Cd, respectivamente. Ambos mayores a 0.995, es decir; se acepta la linealidad.

- Prueba de normalidad de los residuos

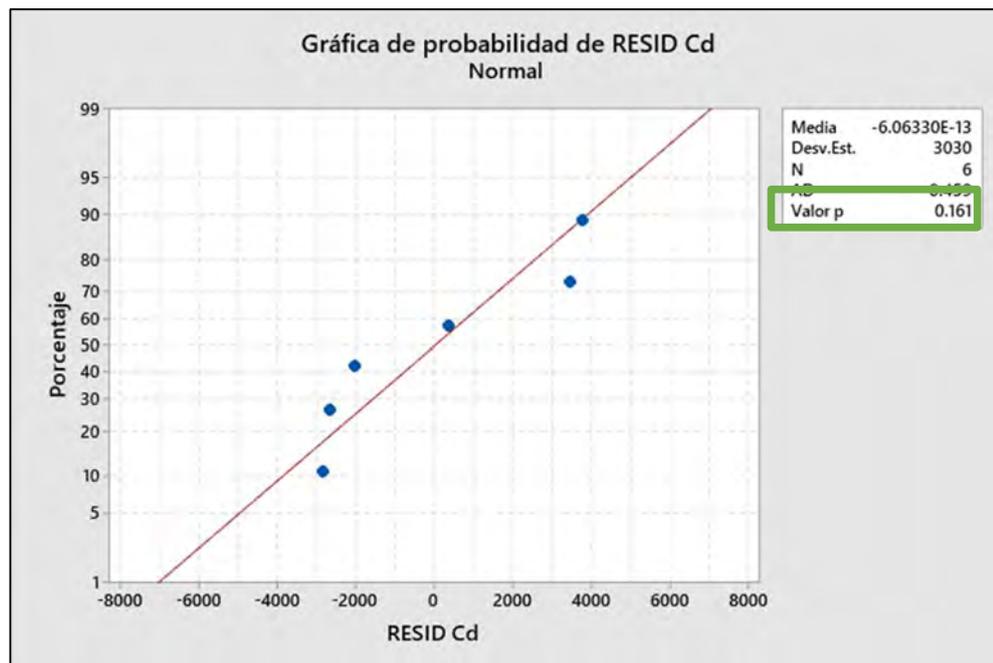
Para esta prueba se ha de aplicar el test de normalidad de Anderson-Darling en Minitab. En la que las hipótesis son (hipótesis nula e hipótesis alternativa):

$H_0$ : los resultados se ajustan a una distribución normal P.value > 0.05

$H_a$ : los resultados NO se ajustan a una distribución normal P.value < 0.05



**Figura 23.** Gráfica de probabilidad de residuos para Pb



**Figura 24.** Gráfica de probabilidad de residuos para Cd

Como el valor de p.value es de 0.237 y 0.161 para Pb y Cd, respectivamente; no se rechaza la hipótesis nula. Es decir, la data presenta distribución normal al 95% de confianza para ambos analitos.

Una vez demostrada la linealidad podemos afirmar que el método analítico optimizado en este proyecto, presentan rango lineal en:

- Para Pb: [26.3 ppb – 19.71 ppm]
- Para Cd: [11.53 ppb– 19.93 ppm]

#### 2.9.4. Precisión

En este trabajo de investigación, la precisión se ha de determinar sobre un CRM de matriz PM<sub>10</sub>, haciendo repetidos ensayos en las mismas condiciones. Este parámetro se determinará en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, ambos vienen determinados por su desviación estándar, y se calculan como:

$$\text{Desviación estándar de repetibilidad (S}_r) \rightarrow S_r = \sqrt{\frac{T_5}{T_3 - p}}$$

$$\text{Desviación estándar de reproducibilidad (S}_R) \rightarrow S_R = \sqrt{S_r^2 + S_a^2}$$

Donde:

$$T_1 = \sum n_1 Y_1$$

$$T_2 = \sum n_1 Y_1^2$$

$$T_3 = \sum n_1$$

$$T_4 = \sum n_1^2$$

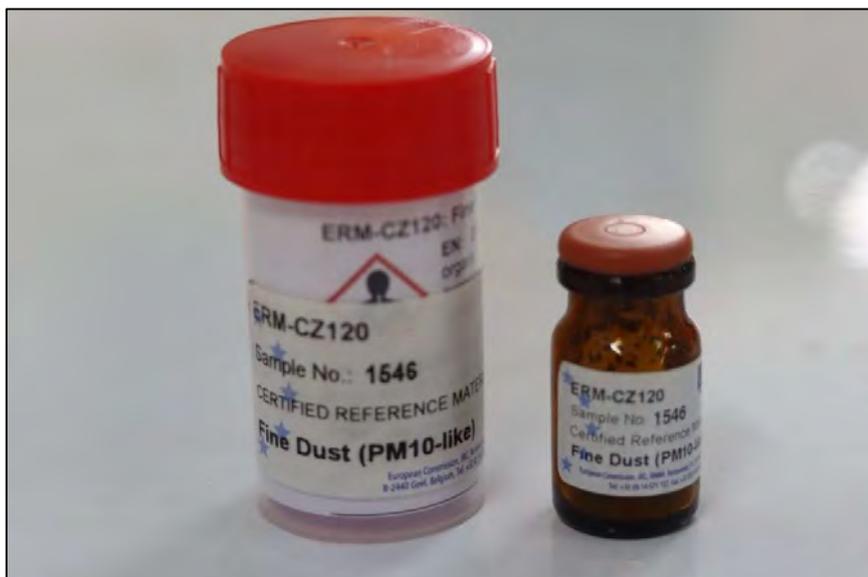
$$T_5 = \sum (n_1 - 1) S_1^2$$

$$S_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p}$$

$$S_a^2 = \left[ \frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p - 1)} - S_r^2 \right] \left[ \frac{T_3(p - 1)}{T_3^2 - T_4} \right]$$

Para la determinación de este parámetro se han preparado y analizado 5 muestras, a partir de CRM de (Figura 25). Como la presencia de Cd en el CRM es muy baja, durante el proceso

de digestión se añadió 100  $\mu$ L de una disolución de 100ppm de Cd (spike), las masas de estas muestras se presentan en la siguiente tabla (tabla 15).



**Figura 25.** Material de referencia: ERM-CZ120 fine dust (PM10-like)

**Tabla 16**

*Masas de los CRM's preparados y su respectivo volumen final*

	CRM (g)	Spike (g) 0.5 mL	Vol. Final (g) 10 mL
1	0.0993	0.1973	10.9162
2	0.0980	0.1920	11.1803
3	0.0997	0.2010	11.1901
4	0.0990	0.1998	10.9851
5	0.0972	0.1983	10.5012

*Nota.* Elaboración propia

Las muestras, una vez sometidas a análisis, presentaron las siguientes lecturas (tabla 18):

**Tabla 17**

*Resultados de 2 días de lecturas de los CRM's en el método optimizado*

	DIA 1		DIA 2	
	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
CRM 1	1.02	8.21	1.00	8.20
CRM2	0.99	7.08	0.98	7.08
CRM 3	1.00	8.14	0.90	8.12
CRM 4	1.02	8.52	1.03	8.50
CRM 5	1.05	9.75	1.00	9.76

*Nota.* Elaboración propia

Para determinar las concentraciones reales, se ha de tomar en consideración el valor de las lecturas, la masa inicial y la masa final. En el caso de Cd, debemos sumar la concentración real del “spike” que ha sido añadido. En la tabla 16 se detalla las concentraciones, bajo las siguientes definiciones:

$$[Pb] = \frac{\text{lectura} \times m_{vol.f}}{m_{CRM}}$$

$$[Cd] = \frac{\text{lectura} \times m_{vol.f}}{m_{CRM} + ((m_{spike} - m_{CRM}) \times 1000/m_{vol.f})}$$

**Tabla 18***Concentraciones reales de Pb y Cd en los CRM's + spike*

	DIA 1		DIA 2	
	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
CRM 1	112.1302	9.8738	109.9315	9.8617
CRM2	112.9438	9.3064	111.8030	9.3064
CRM 3	112.2377	9.9524	101.0139	9.9279
CRM 4	113.1798	10.0908	114.2894	10.0671
CRM 5	113.4389	10.5286	108.0370	10.5393

*Nota.* Elaboración propia

Teniendo las masas del spike, podemos calcular la concentración añadida para luego restarla del total y obtener la concentración original del CRM para los cálculos de precisión. Las concentraciones originales de Cd en el CRM se muestran a continuación.

**Tabla 19***Concentración real de Cd en los CRM's*

	DIA 1			DIA 2		
	Cd (ppm)	Cd (spike) (ppm)	Cd (conc.real) (ppm)	Cd (ppm)	Cd (spike) (ppm)	Cd (conc.real) (ppm)
CRM 1	9.8738	8.9775	0.8963	9.8617	8.9775	0.8843
CRM2	9.3064	8.4076	0.8987	9.3064	8.4076	0.8987

CRM 3	9.9524	9.0526	0.8997	9.9279	9.0526	0.8753
CRM 4	10.0908	9.1761	0.9148	10.0671	9.1761	0.8911
CRM 5	10.5286	9.6275	0.9011	10.5393	9.6275	0.9119

Nota. Elaboración propia

Conociendo las concentraciones reales, procedemos a determinar los valores de  $p$ ,  $n$ ,  $S_I^2$ ,  $y_i$  (tabla 18), para luego estimar los valores de desviación estándar de repetibilidad y reproducibilidad, donde los %RSD están dados por:

$$\%RSD_{experimental} = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

$$\%RSD_{Horwitzr} = 0.67 \times 2^{1-0.5 \log(\text{concentración})}$$

**Tabla 20**

*Estadística para la determinación de T1, T2, T3, T4*

	DIA 1		DIA 2	
	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
CRM 1	112.13	0.90	112.53	0.88
CRM2	112.94	0.90	111.80	0.90
CRM 3	112.24	0.90	112.01	0.88

CRM 4	113.18	0.91	113.29	0.89
CRM 5	113.44	0.90	113.04	0.91
p	2	2		
n	5	5	5	5
Promedio	112.79	0.90	112.54	0.89
SD	0.57814976	0.007286159	0.63806776	0.01397266
Varianza	0.33425715	5.30881E-05	0.40713047	0.00019524

	Pb	Cd
T1	1126.608081	8.971705261
T2	126924.7338	8.049393252
T3	10	10
T4	50	50
T5	2.965550475	0.000993294
Varianza Repetibilidad	0.370693809	0.000124162
Varianza entre días	0.042750846	2.39123E-05
varianza de reproducibilidad	0.413444655	0.000148074
desviación estándar de repetibilidad	0.608846294	0.011142787
desviación estándar de reproducibilidad	0.642996621	0.012168567

*Nota.* Elaboración propia

**Tabla 21***Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad*

		PARÁMETRO	
		Repetibilidad	Reproducibilidad
Promedio	Pb	112.6608081	110.572761
	Cd	0.897170526	0.882998028
Desviación estándar	Pb	0.608846294	0.642996621
	Cd	0.011142787	0.012168567
Límites	Pb	1.704769622	1.80039054
	Cd	0.031199804	0.034071988
%RSD experimental	Pb	0.54042422	0.581514485
	Cd	1.241992102	1.378096748
% RSD (valor de Horwitz)	Pb	0.657787628	0.981772579
	Cd	1.361419563	2.031969497

*Nota.* Elaboración propia

### 2.9.5. Veracidad

Este parámetro se ha evaluado mediante Prueba de T-student 1 muestra, tomando como datos los mismos que se emplearon para determinar Precisión. En ese sentido, las hipótesis que se plantean son:

Para Pb:

$$H_0: \mu = 113 \text{ ppm} \quad H_a: \mu \neq 113 \text{ ppm}$$

Estadísticas descriptivas			
N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media IC de 95% para $\mu$
10	112.661	0.589	0.186 (112.239; 113.082)

$\mu$ : media de Pb (ppm)

Prueba	
Valor T	Valor p
-1.82	0.102

**Figura 26.** Prueba de T-student de 1 muestra y resultados, para Pb

Para Cd

$H_0: \mu = 0.9$  ppm;  $H_a: \mu \neq 0.9$  ppm

Estadísticas descriptivas			
N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media IC de 95% para $\mu$
10	0.89717	0.01172	0.00371 (0.88878; 0.90556)
$\mu$ : media de Cd (ppm)			
Prueba			
Hipótesis nula		$H_0: \mu = 0.9$	
Hipótesis alterna		$H_1: \mu \neq 0.9$	
Valor T	Valor p		
-0.76	0.465		

**Figura 27.** Prueba de T-student de 1 muestra y resultados, para Cd

La prueba de t-Student 1 muestra presenta un p. value de 0.102 y 0.465 para Pb y Cd, respectivamente, se puede afirmar que los resultados son veraces a un 95% de confiabilidad.

La veracidad y precisión son indicadores de calidad, es decir; dan información de la competencia técnica, y se define bajo la siguiente expresión:

$$\text{Exactitud} = \text{Veracidad} + \text{Precisión}$$

Por lo que también podemos afirmar que la metodología diseñada es exacta.

## CAPITULO III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1.CONDICIONES INSTRUMENTALES

Dentro de las condiciones o parámetros instrumentales, la selección de longitud de onda para Pb y Cd se realizó en función de la relación intensidad de emisión: longitud de onda, a una concentración determinada, y de las interferencias de tipo espectral originadas por la matriz, seleccionándose Pb 405.781 nm y Cd 228.802 nm, estas líneas presentan mayor intensidad frente a las otras tres, haciendo que el background sea poco significativo.

En cuanto a la integración del área bajo la curva, la línea Pb 405.781 nm fue la mejor integrada, después de optimización de “viewing position” y “nebulizer flow”, siendo estos de 0 y 0.75 L/min, respectivamente. Si bien es evidente que esta línea presenta un ligero sesgo a la derecha, no ha sido limitante ya que; el interferente más cercano (Ho 405.755) presenta una intensidad 65 veces menor y por lo tanto poco significativa. Además, Ho no es un elemento que se haya reportado en bibliografía como componente de la matriz: material particulado. Para Cd 228.802 nm, después de las optimizaciones se logró una integración completa.

La tabla 22 resume todas estas condiciones, que están estrictamente optimizados en función de la matriz de este trabajo de investigación.

**Tabla 22**

*Parámetros analíticos instrumentales optimizados en función de las longitudes de onda seleccionadas*

Parámetro	Analito	
	Plomo (Pb)	Cadmio (Cd)
Longitud de onda	405.781 nm	228.802 nm
Corrección de fondo	auto	auto
Tiempo de integración	30 s	30 s
Posición de visualización	0	-20
Presión del nebulizador	0.75 L/min	0.35 L/min
Velocidad de bomba	15 rpm	15 rpm
Tiempo de estabilización	15 s	15 s
“Uptake time”	70 s	70 s
Número de píxeles	5	5
Réplicas	3	3

*Nota.* Elaboración propia

### 3.2.CALIBRACIÓN

La calibración, para ambos analitos, se hizo con 6 puntos de calibrado. Este proceso se realizó sobre la matriz y se hizo mediante pesada, para reducir los posibles errores volumétricos. Lo que posteriormente se ha visto reflejado en el comportamiento lineal de los ensayos, en la relación X e Y del análisis de regresión y análisis de residuos. Demostrando también, a su

vez, la resistencia del método a la matriz. La tabla 23 resume los coeficientes y ajuste de calibración para cada analito.

**Tabla 23**

*Condiciones de calibración para Pb y Cd*

<b>Analito</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>	<b>Coefficiente de correlación</b>	<b>Ajuste de calibración</b>
Pb	405.781	0.9995	linear
Cd	228.802	0.9993	linear

*Nota.* Elaboración propia

### **3.3. PARÁMETROS DE ESTANDARIZACIÓN**

#### **3.3.1. Límite de detección**

La determinación de LOD se ha realizado con 10 blancos de matriz y una posterior fortificación sobre el blanco. Los límites de detección que se alcanzaron son de 0.016 ppm y 0.004 ppm para Pb y Cd, respectivamente (Tabla 24). Estos valores comparables son un poco más altos a los alcanzados por técnicas más poderosas como el ICP-OES (Cd: 0.001 ppm; Pb: 0.004 ppm), técnica optimizada por Ventura en 2014. Sin embargo, se ha alcanzado un valor inferior para Cd en comparación con FASS (0.022 ppm) desarrollado por Ali Awan en 2011.

**Tabla 24***Valores de LOD para Pb y Cd*

	<b>Pb (405. 781)</b>		<b>Cd (228.802 nm)</b>	
	DIA 1	DIA 2	DIA 1	DIA 2
n	7	7	7	7
%RSD	10.13		11.55	
VARIANZA	3.31022857	14.5006286	1.67285714	1.20238095
SD	5.206888295		1.153494452	
LOD (ppb)	16.35		3.62	
LOD (ppm)	0.016		0.004	

*Nota.* Elaboración propia**3.3.2. Límite de cuantificación**

Los valores de LOQ alcanzados fueron de 0.026 ppm y 0.012 ppm para Pb y Cd, considerados valores sub-ppm, lo que hace de MP-AES una técnica con buen desempeño analítico. Este valor es el producto del valor de fortificación ( $k_Q$ ) y el SD de las fortificaciones (tabla 25). Ali Awan (2011), obtuvieron 0.010 ppm y 0.022 como límites de detección para Pb y Cd mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito. Sin embargo, este resultado se obtuvo utilizando la data de calibración, por lo que presenta valores inferiores de lo esperado.

**Tabla 25***Valores de LOQ para Pb y Cd*

	<b>Pb (405. 781nm)</b>	<b>Cd (228.802 nm)</b>
SD	5.206888295	1.153494452
$k_Q$	5	10

LOQ (ppb)	26.03	11.53
LOQ (ppb)	0.026	0.012

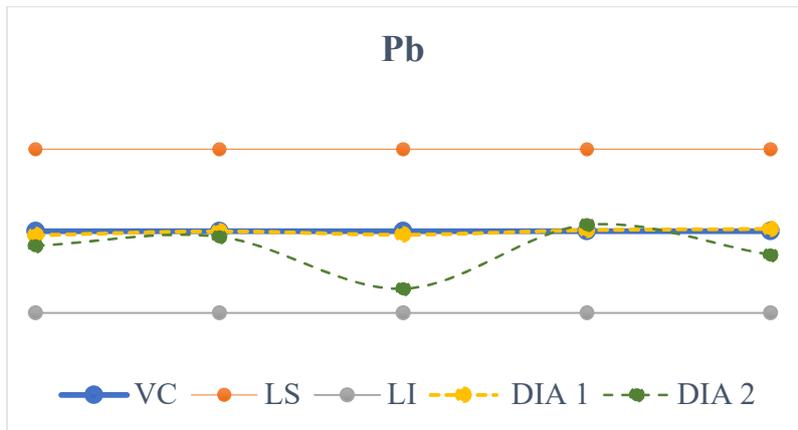
*Nota.* Elaboración propia

### 3.3.3. Intervalo de trabajo

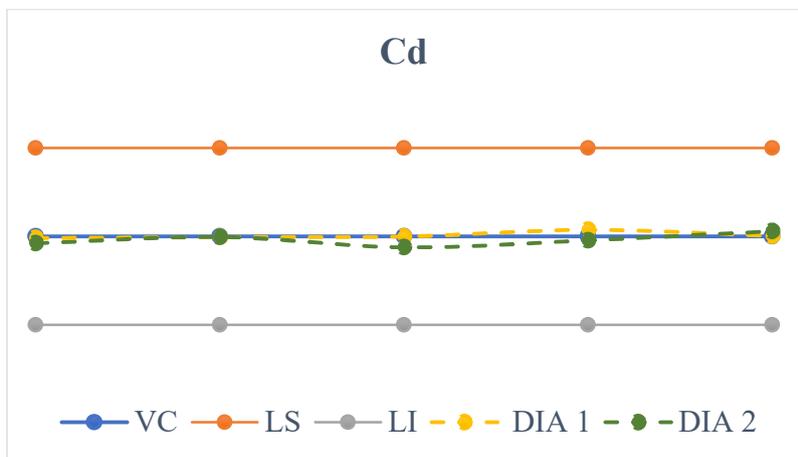
De la experimentación se obtuvo un comportamiento lineal para ambos analitos (Pb, R2: 99.9%/ Cd, R2: 99.9%), hasta el límite superior propuesto en este trabajo (20ppm). Sin embargo, el método para Pb y Cd podría extenderse a niveles superiores ya que, se acepta la linealidad desde  $R^2 > 0.995$ . Del análisis de varianza podemos afirmar que existe relación entre X e Y, ya que  $F_{exp} > F_{Crítico}$  y “p” tiene un valor de 0.00 (menor a 0.05), para ambos analitos. También, se ha realizado una prueba de normalidad de residuos, para ambos analitos se puede afirmar que se ajustan a una distribución normal puesto que  $P.value > 0.05$ . Todos estos valores dentro de lo establecido y aceptado por la ISO/IEC 17025.

### 3.3.4. Precisión

Este parámetro se ha determinado en función de la repetibilidad y reproducibilidad por día. Para ambos criterios y ambos analitos se obtuvo  $RSD_{exp} < RSD_{Horwist}$ , Como %RSD de la repetibilidad y reproducibilidad es menor que el %RSD de Horwist, queda demostrada la repetibilidad, y reproducibilidad (Precision Intermedia) (Factor día), demostrando la precisión del método. Las figuras 28 y 29, muestran las distribuciones de los valores del CRM, donde: VC es el valor certificado; LS, límite superior; LI, límite inferior.



**Figura 28.** Distribución de Pb frente al valor certificado



**Figura 29.** Distribución de Cd frente al valor certificado

### 3.3.5. Veracidad

Este parámetro se ha evaluado mediante la prueba de t-student 1 muestra, Como p-value es mayor que 0.050 para ambos analitos; al 95% de nivel de confianza se puede afirmar que los resultados son veraces. Mediante esta metodología se pudo recuperar los analitos desde 98% para Pb y, 97.5 % para Cd. Estos valores son comparables con otra técnica como ICP-OES, en la que la recuperación fue de 83% y 94% de Cd y Pb, respectivamente (Ventura et al., 2014).

## CONCLUSIONES

- 1) Se ha logrado estandarizar los parámetros analíticos para determinación de plomo y cadmio mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de microondas.
- 2) El proceso de mineralización por vía húmeda de la muestra: material particulado, asistida por microondas ha sido óptimo, así lo demuestra los resultados de los parámetros precisión y veracidad del método optimizado.
- 3) El uso de blancos de matriz, blancos de reactivo y material de referencia (ERM-CZ120) han permitido la evaluación de los parámetros: LOD, LOQ, Intervalo de trabajo, veracidad y precisión, estos dos últimos demuestran la exactitud del método. Es así como, los diferentes cálculos y pruebas estadísticas demuestran que, los resultados cumplen con lo establecido por la norma ISO/IEC 17025:2017, lo que confirma la idoneidad de la metodología desarrollada en el presente trabajo.
- 4) El parámetro de precisión demuestra que la cuantificación de Pb y Cd en el material de referencia (ERM-CZ120 fine dust, like PM10, elements), se ha encontrado dentro de los intervalos permitidos que se muestran en el certificado del CRM utilizado. En promedio se pudo recuperar 112.79 ppm y 112.54 ppm de Pb; mientras que, para Cd se recuperó 0.90 y 0.89. siendo los valores certificados 113 ppm y 0.9 ppm, para Pb y Cd, respectivamente.

## **RECOMENDACIONES**

- 1) Para que el proceso de medición sea más exacto en el rango de trabajo, se recomienda hacer uso de más de un (01) material de referencia certificado. Además, es indispensable que los materiales de referencia a emplear se encuentren dentro del intervalo de trabajo.
- 2) Para mejorar la calidad del proceso analítico desarrollado en este trabajo, se recomienda realizar procedimientos de reproducibilidad por persona, es decir; por más de un analista, bajo las mismas condiciones analíticas previamente establecidas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agilent, T. (2011). *Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas*.  
<https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/microwave-plasma-atomic-emission-spectroscopy-mp-aes/mp-aes-instruments/4210-mp-aes>
- Ali Awan, M., Hassan Ahmed, S., Rizwan Aslam, M., & Ahmed Qazi, I. (2011). Determination of Total Suspended Particulate Matter and Heavy Metals in Ambient Air of Four Cities of Pakistan. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2(2), 128–132.
- Atayupanqui, M. E. (2017). *EFICACIA DE LA DIRECCIÓN REGIONAL DE TRABAJO Y PROMOCIÓN DE EMPLEO FRENTE A LOS MENORES DE EDAD QUE LABORAN EN LAS EMPRESAS LADRILLERAS DE SAN JERÓNIMO -CUSCO 2016*.
- Bourdrel, T., Bind, M.-A., Béjot, Y., Morel, O., & Argacha, J.-F. (2017). Cardiovascular effects of air pollution. *Archives of Cardiovascular Diseases*, 110(11), 634–642.  
<https://doi.org/10.1016/j.acvd.2017.05.003>
- Cahuantico, R. H. (2019). *EVALUACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS CO, SO2, PM10, PM2.5 DE LA ZONA URBANA CUSCO 2017*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Chen, B., & Kan, H. (2008). Air pollution and population health: a global challenge. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 13(2), 94–101. <https://doi.org/10.1007/s12199-007-0018-5>
- Chen, C., & Yang, W. (1998). Metal volatility during plastic combustion. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 33(5), 783–799. <https://doi.org/10.1080/10934529809376762>
- Díaz, S. E., Silva, C., Mogollón, R. J., & Orihuela, C. E. (2021). Costo económico de la mortalidad por cáncer de pulmón asociado al material particulado en el área de Lima Metropolitana. *Natura@economía*, 6(1), 28–42. <https://doi.org/10.21704/ne.v6i1.1729>
- EPA. (2022). *Conceptos básicos sobre el material particulado (PM, por sus siglas en inglés)*.
- Estado Peruano. (2017). *Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM.- Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Aire*.
- Eurolab España, P.P. Morillas, & colaboradores. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados* (1st ed.). [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)
- Fandiño-Del-Río, M., Kephart, J. L., Williams, K. N., Moulton, L. H., Steenland, K., Checkley, W., & Koehler, K. (2020). Household air pollution exposure and associations with household characteristics among biomass cookstove users in Puno, Peru. *Environmental Research*, 191, 110028. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110028>
- Franklin, B. A., Brook, R., & Arden Pope, C. (2015). Air Pollution and Cardiovascular Disease. *Current Problems in Cardiology*, 40(5), 207–238.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpcardiol.2015.01.003>

- Freire-Vinueza, C., Meneses, K., & Cuesta, G. (2021). América Latina: ¿Un paraíso de la contaminación ambiental? *Revista de Ciencias Ambientales*, 55(2), 1–18. <https://doi.org/10.15359/rca.55-2.1>
- Ghorani-Azam, A., Riahi-Zanjani, B., & Balali-Mood, M. (2016). Effects of air pollution on human health and practical measures for prevention in Iran. *Journal of Research in Medical Sciences*, 21(1), 65. <https://doi.org/10.4103/1735-1995.189646>
- Gidhagen, L., Kahelin, H., Schmidt-Thomé, P., & Johansson, C. (2002). Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM10 in Central and Northern Chile. *Atmospheric Environment*, 36(23), 3803–3817. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00284-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00284-4)
- Halanocca, Y., & Huaman, R. S. (2015). *IMPACTO AMBIENTAL GENERADO POR EL SECTOR LADRILLERO EN EL DISTRITO DE SAN JERONIMO - CUSCO*. Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.
- Harrison, R. (2006). *Introduction to Pollution Science* (R. M. Harrison, Ed.). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847555410>
- Herrera, M., & Rodríguez, R. (2010). Validación de un método de análisis para la determinación de metales pesados en partículas PM10 colectadas en aire ambiente. *Tecnología En Marcha*, 23(3), 33–46.
- INEI. (2018). *Estadísticas Ambientales*. [https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/boletines/informe-tecnico-n05\\_estadisticas-ambientalesabril2018.pdf](https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/boletines/informe-tecnico-n05_estadisticas-ambientalesabril2018.pdf)
- INSTITUTO PARA LA SALUD GEOAMBIENTAL. (n.d.). *MATERIAL PARTICULADO*. Retrieved November 18, 2022, from <https://www.saludgeoambiental.org/material-particulado/>
- IPCC. (2022). *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability*.
- Karlsson, S., Sjöberg, V., & Ogar, A. (2015). Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*). *Talanta*, 135, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.015>
- Künzli, N., & Tager, I. B. (2000). Long-term health effects of particulate and other ambient air pollution: research can progress faster if we want it to. *Environmental Health Perspectives*, 108(10), 915–918. <https://doi.org/10.1289/ehp.108-1240122>
- Kurt, O. K., Zhang, J., & Pinkerton, K. E. (2016). Pulmonary health effects of air pollution. *Current Opinion in Pulmonary Medicine*, 22(2), 138–143. <https://doi.org/10.1097/MCP.0000000000000248>
- Laurenzi Tabasso, M., & Marabelli, M. (1992). *Il degrado dei monumenti in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico*.

- Li, J., Michalski, G., Olson, E. J., Welp, L. R., Larrea Valdivia, A. E., Larico, J. R., Zapata, F. A., & Paredes, L. M. (2021). Geochemical Characterization and Heavy Metal Sources in PM10 in Arequipa, Peru. *Atmosphere*, 12(5), 641. <https://doi.org/10.3390/atmos12050641>
- Mannucci, P., & Franchini, M. (2017). Health Effects of Ambient Air Pollution in Developing Countries. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(9), 1048. <https://doi.org/10.3390/ijerph14091048>
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., & Vecchi, R. (2001). Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35(27), 4639–4650. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00124-8)
- Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM .- Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Aire y establecen Disposiciones Complementarias, Pub. L. No. 003-2017- MINAM (2017).
- Mohammed, E., Mohammed, T., & Mohammed, A. (2017). Optimization of an acid digestion procedure for the determination of Hg, As, Sb, Pb and Cd in fish muscle tissue. *MethodsX*, 4, 513–523. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2017.11.006>
- Molleapaza, S. (2016). *EVALUACIÓN DE LOS RIESGOS AMBIENTALES POR ACTIVIDADES MANUFACTURERAS EN LADRILLERAS DEL DISTRITO DE SAN JERÓNIMO, CUSCO, 2016*.
- Montes Franceschini, S. (2021). CONTAMINACIÓN AMBIENTAL E INFECCIONES RESPIRATORIAS EN NIÑOS. *Neumología Pediátrica*, 16(4), 161–163. <https://doi.org/10.51451/np.v16i4.463>
- Moya Álvarez, A. S., Arredondo, R. E., & Yuli Posadas, R. Á. (2017). DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE PARTÍCULAS (PM10) EN PERÚ PRODUCIDAS POR QUEMA DE BIOMASA CON AYUDA DE MODELOS NUMÉRICOS. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(1), 99–108. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.01.09>
- Naciones Unidas. (2019). Los compromisos de América Latina y el mundo en la Cumbre sobre la Acción Climática. In *Noticias ONU Mirada global Historias humanas*. <https://news.un.org/es/story/2019/09/1462582>
- Novakov, T., & Penner, J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365(6449), 823–826. <https://doi.org/10.1038/365823a0>
- Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA). (2019). *OEFA presenta resultados de la evaluación ambiental realizada en la zona de influencia de las ladrilleras de San Jerónimo en Cusco*.
- Organización Mundial de la Salud. (2021). *Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire: partículas en suspensión (PM2.5 y PM10), ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono. Resumen [WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide]*.
- Peters, W. (2014). Suelos y Ecosistemas del Trópico Húmedo. *Evista De La Facultad De Agronomía De La Universidad Del Zulia*, 2(3).

- Pey Betrán, J. (2007). *CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS AEROSOLÉS ATMOSFÉRICOS EN EL MEDITERRÁNEO OCCIDENTAL*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Pope III, C. A. (2002). Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA*, 287(9), 1132. <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>
- Puig, P., Palanques, A., Sanchez-Cabeza, J. A., & Masqué, P. (1999). Heavy metals in particulate matter and sediments in the southern Barcelona sedimentation system (North-western Mediterranean). *Marine Chemistry*, 63(3–4), 311–329. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00069-3)
- Romero, Y., Chicchon, N., Duarte, F., Noel, J., Ratti, C., & Nyhan, M. (2020). Quantifying and spatial disaggregation of air pollution emissions from ground transportation in a developing country context: Case study for the Lima Metropolitan Area in Peru. *Science of The Total Environment*, 698, 134313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134313>
- Sci Dev Net. (2019). *Un pacto mundial para detener contaminación del aire*. <https://www.scidev.net/america-latina/news/un-pacto-mundial-para-detener-contaminacion-del-aire/>
- Terzieva, V., & Arpadjan, S. (1998). Determination of metals in atmospheric particulates by electrothermal atomic absorption spectrometry with organic slurry sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(8), 815–817. <https://doi.org/10.1039/a800834e>
- van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Mu, M., Kasibhatla, P. S., Morton, D. C., DeFries, R. S., Jin, Y., & van Leeuwen, T. T. (2010). Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23), 11707–11735. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11707-2010>
- Vassilakos, Ch., Veros, D., Michopoulos, J., Maggos, Th., & O'Connor, C. M. (2007). Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM10 aerosols in the ambient air of the Greater Athens Area, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.002>
- Ventura, L. M. B., Amaral, B. S., Wanderley, K. B., Godoy, J. M., & Gioda, A. (2014). Validation Method to Determine Metals in Atmospheric Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140142>
- Warneck, P. (1988). Chemistry of the Natural Atmosphere. *International Geophysics Series*, 41, 757.
- Wehner, B., Philippin, S., Wiedensohler, A., Scheer, V., & Vogt, R. (2004). Variability of non-volatile fractions of atmospheric aerosol particles with traffic influence. *Atmospheric Environment*, 38(36), 6081–6090. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.015>

- Westerholm, Roger., & Li, Hang. (1994). A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*, 28(5), 965–972. <https://doi.org/10.1021/es00054a032>
- Wichmann, H. E., Spix, C., Tuch, T., Wölke, G., Peters, A., Heinrich, J., Kreyling, W. G., & Heyder, J. (2000). Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany part I: role of particle number and particle mass. *Research Report (Health Effects Institute)*, 98, 5–86; discussion 87-94.
- Xiao, J. (2004). *Sample Preparation and Heavy Metal Determination by Atomic Spectrometry*.
- Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, Jü., Wiseman, C., Feldmann, I., von Bohlen, A., Müller, Jü., Liebl, K., & Püttmann, W. (2005). Concentration and Distribution of Heavy Metals in Urban Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental Science & Technology*, 39(9), 2983–2989. <https://doi.org/10.1021/es040040t>

# ANEXOS

## ANEXO 1. Certificado de analisis de "solución blanco de calibración"



### CERTIFICATE OF ANALYSIS

**Agilent Product Name:** Calibration Blank Solution for ICP-OES, MP-AES & AAS, 500mL  
**Agilent Part No:** 5190-7001  
**Lot No:** 0010248911

**Product Specifications**

**Matrix:** 5% HNO<sub>3</sub>

**Intended Use:** This solution is intended for use as a calibration blank solution or zero concentration standard for inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES), or atomic absorption spectroscopy (flame AAS or GFAAS), and other techniques for elemental analysis.

**Certification & Traceability:** This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034 ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared using high purity nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and diluted with filtered (0.22µm), 18 M-ohm deionized water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware.

**Uncertified Values:** Agilent ICP-MS was used to determine trace metal concentrations for this product (nd = not determined).

Trace Concentrations (µg/L)													
Ag	<0.5	Co	<1	Ge	<0.5	Li	<0.2	P	<100	Sb	<0.5	Te	<1
Al	<2	Cs	<0.5	Hi	<0.2	Mg	<5	Pb	<1	Sc	<5	Tl	<2
As	<2	Cr	<0.5	Hg	<0.5	Mn	<1	Pd	<0.5	Se	<2	Ti	<0.5
Au	<0.5	Cu	<1	Ho	<0.2	Mo	<0.5	Pr	<0.2	Si	<100	Tm	<0.2
B	<5	Dy	<0.2	In	nd	Na	<25	Pt	<0.5	Sm	<0.2	V	<1
Ba	<1	Er	<0.2	Ir	<0.2	Nb	<0.5	Rb	<0.5	Sr	<0.5	W	<0.5
Bi	<0.2	Eu	<0.2	K	<25	Nd	<0.2	Re	<0.2	Sr	<1	Y	<0.5
Ca	<25	Fe	<10	La	<0.5	Ni	<2	Rh	<0.5	Ta	<0.5	Yb	<0.2
Cd	<0.5	Ga	<0.5	Li	<2	Os	<0.5	Ru	<0.5	Tb	<0.5	Zn	<2
Ce	<0.2	Gd	<0.2										

**Instructions for Use:** Agilent recommends that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferware, (2) avoid pipetting directly from the CRM's original container, (3) use a minimum sub-sample size of 500µL, (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric class A flasks and pipettes, and (5) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP 35 (10.30.60). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimize exposure to moisture or high humidity.

## ANEXO 2. Método US EPA 3051<sup>a</sup>''

### Microwave Digestion of US EPA 3051a (Solid Sample)

#### Procedure

Weigh 0.5 g of the sample into the digestion vessel. Add 10 mL of HNO<sub>3</sub>, or alternatively 9 mL HNO<sub>3</sub>, and 1 mL HCl. Gently swirl the mixture before closing the vessel.

#### Notes

The addition of Conc. HCl (0-4 mL) is appropriate for the stabilization of Ag, Ba and Sb, and high concentrations of Fe and Al in solution. The amount of HCl will vary depending on the matrix and the concentration of the analytes. The addition of HCl may, however, limit the techniques or increase the difficulties of analysis.

#### Recommended Equipment

MARS 6  
MARS 6 iWave

#### Recommended Vessels

EssyPrep Plus  
MARSXpress  
MARSXpress Plus

#### Reagents

HNO<sub>3</sub>  
HCl (Optional)

#### Max Sample Weight

0.5 g

#### Sample Type

Solid

#### Control Type

Standard Control

#### Method Type

One Touch

#### Heating Program

Stage	Temp (°C)	*Ramp (mm:ss)	Hold (mm:ss)	Pressure (psi)	* Power (W)	Stirring
1	175	5:30	4:30	800	900-1800	Off

\* Ramp times and power may vary depending on the type and number of vessels.

#### Results

This method is intended to be an acid leach, not a total digest.

#### General Precaution

- This procedure is a reference point for sample digestion using a CEM system and may need to be modified or changed to obtain the required results on your sample.
- If using a vessel other than the recommended choice, adjust sample size and pressure limit to values appropriate for the vessel chosen.
- The control / reference vessel must contain the largest and most reactive sample.
- Manual venting of CEM vessels should be performed when wearing hand/eye/body protection and when the vessel contents are at or below room temperature to avoid the potential for chemical burns. Always point the vent hole away from the operator.
- If programming as One Touch, the ramp time and power will be automatically determined based on the number and type of vessels detected.

ANEXO 3. Reporte de calibración instrumental

**Agilent Technologies**

**Report Summary**

Instrument Model	G8007A
Instrument Product Number	4210 MF-AES
Instrument Serial Number	MY19529004
Software Version	1.8.1.10384
Firmware Version	2.112
Tested By	SAIDA
Test Started On	19/10/2021 3:47:03 PM
Test Completed On	19/10/2021 4:57:13 PM

**Result Summary**

Detector Read Noise Test	Pass
Dark Current Calibration Test	Pass
Wavelength Accuracy Test	Pass
Stray Light Test	Pass
Short Term Noise Test	Pass
Estimated DL Test	Pass
Detection Limit Test	Pass
Gas Test	Skipped
EGCM Test	Skipped
Detector Test	Pass
Optics Test	Pass
Advanced Valve System Test	Skipped
Sub System Communication Test	Pass
Plasma Ignition Test	Pass

**Detector Test** **Pass**

Led Off	Led On	Difference	Result	
Intensity	5479.996	5511.870	31.874	Pass

**Plasma Ignition Test** **Pass**

Plasma warm up time (Minutes)	N/A
-------------------------------	-----

Page 1 of 5

**Optics Test** **Pass**

	Zero Order Cal	Zero Order Check	Zero Order Check after Move
Peak Intensity	53943	54151	52833
Peak Pixel	284	284	284
Status	Pass	Pass	Pass

**Detector Read Noise Test** **Pass**

	Specification	Result	Pass/Fail
Read Noise	0 < Stdev < 25	7	Pass

**Dark Current Calibration Test** **Pass**

	Specification	Result	Pass/Fail
Dark Current Offset	0 < Offset < 10000	5479	Pass
Dark Current Slope	0 < Slope < 300	74.0	Pass

Page 2 of 5

**Wavelength Accuracy Test** **Pass**

Element	Wavelength	Specification	Result	Pass/Fail
Zero Order	0.000	± 0.035	0.017	Pass
Zn	213.857	± 0.035	0.007	Pass
Mn	279.482	± 0.035	0.017	Pass
Cu	327.395	± 0.035	0.019	Pass
Sr	407.771	± 0.035	0.010	Pass
Ba	493.408	± 0.035	0.005	Pass
Ba	614.171	± 0.035	0.004	Pass
K	766.491	± 0.035	0.003	Pass

**Total Intensity**

Element	Wavelength	Result
Zn	213.857	128193
Mn	279.482	77199
Cu	327.395	171692
Sr	407.771	358781
Ba	493.408	174503
Ba	614.171	74861
K	766.491	426105

**Background**

Element	Wavelength	Result
Zn	213.857	74921
Mn	279.482	13809
Cu	327.395	6422
Sr	407.771	1548
Ba	493.408	769
Ba	614.171	2341
K	766.491	4316

**Spectral Bandwidth**

Element	Wavelength	Specification	Result	Pass/Fail
Zero Order	0.000	0.1	0.043	Pass
Zn	213.857	0.075	0.038	Pass
Mn	279.482	0.075	0.030	Pass
Cu	327.395	0.075	0.033	Pass
Sr	407.771	0.075	0.026	Pass
Ba	493.408	0.075	0.028	Pass
Ba	614.171	0.05	0.023	Pass
K	766.491	0.05	0.015	Pass

Page 3 of 5

**Stray Light Test** Pass

	Specification	Result	Pass/Fail
Stray Light Counts	0 < Delta < 1500	475	Pass

**Short Term Noise Test** Pass

Wavelength	Specification (%RSD)	Result (%RSD)	Pass/Fail
407.771	0 < RSD < 15%	4%	Pass

**Estimated DL Test** Pass

Element Wavelength	Specification	DL	Pass/Fail
Mn (257.610 nm)	<= 5 ppb	3.14	Pass
Sr (407.771 nm)	<= 1 ppb	0.11	Pass
Ba (614.171 nm)	<= 1.5 ppb	0.64	Pass

**Detection Limit Test** Fail

Element Wavelength	Specification	DL	Background	Slope	RSD
Ba (614.171 nm)	≤ 1.50 ppb	3.99	-4.28	14.61	1.81
Mn (257.610 nm)	≤ 5.00 ppb	4.67	-159.00	13.82	1.16

**Sub System Communication Test** Pass

HVPS State	Ready
Pump State	Ready
O2 Sensor State	Ready
Gas Box State	Ready
Filter Motor State	Ready
Viewing Motor State	Ready
EGCM State	Not Present
Switching Valve State	Not Present

**Instrument Configuration**

Component	Serial Number	Hardware Version	Firmware Version
Control Board	FS-19090053	0.04	2.112
Detector		0.05	N/A
HVPS	02045031902139	0.00	0.2106
Gas Box	C79171700737	0.02	0.2001
Filter Motor	FS-19090032	0.00	0.1002
Viewing Motor	FS19020199	0.04	0.1002
Pump	4-FS-19090217	0.00	0.1000
Oxygen Sensor	FS-19100087	0.01	0.1002
FPGA Version	0.157		

**Instrument Measurements**

AC Mains Supply Voltage	214.0 V
AC Mains Supply Frequency	60 Hz
Magnetron Voltage	3955.0 V
Magnetron Current	400.0 mA
Magnetron Temperature	60.7 °C
HVPS Module Temperature	57.3 °C
Gas Box PCB Temperature	29.4 °C
Controller PCB Temperature	34.2 °C
CCD Temperature	-0.1 °C
Front Microwave Excitation Assembly Temperature	64.8 °C
Back Microwave Excitation Assembly Temperature	82.1 °C
Pre-Optics Window Temperature	41.5 °C

**Accessory Status**

Air Injection	Disabled
Monochromator Purge	Disabled
Nitrogen Generator	Enabled

# ANEXO 4. Certificado de análisis "ERM-CZ120"



## CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM®-CZ120

FINE DUST (PM <sub>10</sub> -LIKE)		
Element	Mass Fraction	
	Certified value <sup>1)</sup> [mg/kg]	Uncertainty <sup>2)</sup> [mg/kg]
Arsenic	7.1	0.7
Cadmium	0.90	0.22
Lead	113	17
Nickel	58	7

<sup>1)</sup> Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method. The certified values and their uncertainties are mass fractions based on the mass of the sample after conditioning as described in EN12341. They are traceable to the SI.

<sup>2)</sup> The certified uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor  $k = 2$  corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 5 mg.

### NOTE

European Reference Material ERM®-CZ120 was produced and certified under the responsibility of the Institute for Reference Materials and Measurements of the European Commission's Joint Research Centre according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, November 2010

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emms  
European Commission  
Joint Research Centre  
Institute for Reference Materials and Measurements  
Reisebeveg 111  
B-2440 Geel, Belgium



All following pages are an integral part of the certificate.  
Page 1 of 3

Additional Material Information			
Element	Mass fraction Value [mg/kg]	Element	Mass fraction Value [mg/kg]
Aluminium	34100 <sup>1)</sup>	Molybdenum	33.2 <sup>2)</sup>
Antimony	64.7 <sup>2)</sup>	Neodymium	22.2 <sup>1)</sup>
Barium	562.5 <sup>2)</sup>	Potassium	10968 <sup>3)</sup>
Bromine	10.2 <sup>2)</sup>	Rubidium	52.3 <sup>2)</sup>
Caesium	3.1 <sup>2)</sup>	Samarium	4.1 <sup>2)</sup>
Calcium	63043 <sup>2)</sup>	Scandium	7.4 <sup>2)</sup>
Cerium	56.8 <sup>2)</sup>	Silicon	229000 <sup>3)</sup>
Chlorine	10033 <sup>1)</sup>	Sodium	14211 <sup>2)</sup>
Chromium	201 <sup>2)</sup>	Strontium	251 <sup>2)</sup>
Cobalt	14.3 <sup>2)</sup>	Tantalum	1.0 <sup>2)</sup>
Copper	462 <sup>1)</sup>	Terbium	0.6 <sup>2)</sup>
Dysprosium	3.3 <sup>1)</sup>	Thorium	7.0 <sup>2)</sup>
Elemental carbon	45433 <sup>3)</sup>	Titanium	4372 <sup>1)</sup>
Europium	0.8 <sup>2)</sup>	Total carbon	111333 <sup>2)</sup>
Gallium	8.7 <sup>1)</sup>	Total organic carbon	76633 <sup>3)</sup>
Gold	0.02 <sup>1)</sup>	Tungsten	4.1 <sup>1)</sup>
Hafnium	8.4 <sup>2)</sup>	Uranium	2.6 <sup>2)</sup>
Iron	38144 <sup>2)</sup>	Vanadium	72.4 <sup>1)</sup>
Lanthanum	25.0 <sup>2)</sup>	Ytterbium	1.7 <sup>2)</sup>
Magnesium	13200 <sup>1)</sup>	Zinc	1240 <sup>2)</sup>
Manganese	611 <sup>1)</sup>	Zirconium	341 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> The mass fraction represents the mean value of two results provided by two laboratories. The measurements were performed by K-NAA.

<sup>2)</sup> The mass fraction represents the mean value of six individual results provided by one laboratory. The measurements were performed by K-NAA.

<sup>3)</sup> The mass fraction represents the mean value of three individual results provided by one laboratory. The results were obtained by coulometric titration.

<sup>4)</sup> The mass fraction represents the mean value of three individual results provided by one laboratory. The results were obtained by X-ray fluorescence spectroscopy.

### DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of about 0.5 g of fine dust that was processed in a way to resemble PM<sub>10</sub> as close as possible. It was packed into amber glass vials, closed with a rubber stopper (coated with PTFE) and an aluminium cap under argon atmosphere.

### ANALYTICAL METHODS USED FOR CERTIFICATION

- Inductively coupled plasma mass spectrometry
- Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
- Neutron activation analysis

### PARTICIPANTS

- Agencija Republike Slovenije za Okolje, Ljubljana (SI) (accredited to ISO/IEC 17025, SA No LP-030) \*
- Eesti Keskkonnamuinsuigute Keskus OÜ, Tallinn (EE) (accredited to ISO/IEC 17025, EAK 1008) \*
- Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN), Petten (NL) (accredited to ISO/IEC 17025 RvA No L135)
- Executive Environment Agency, Sofia (BG) (accredited to ISO/IEC 17025, BAS, N°32-testing laboratory) \*
- Helmholtz Zentrum München - Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt (GmbH), Neuherberg (DE) (accredited to ISO/IEC 17025, DAC-PL-0141-01-10) \*

Page 2 of 3

- Institut National de l'Environnement Industriel et des risques (INERIS), Verneuil-en-Halatte (FR) (accredited to ISO/IEC 17025, COFRAC-Accreditation 1-2157) \*
- Institut "Jozef Stefan" (IJS), Ljubljana (SI) (accredited to ISO/IEC 17025, SA No LP-90) \*
- National Physical Laboratory (NPL), Teddington (GB) (accredited to ISO/IEC 17025, UKAS No 0002)
- Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven (NL) (accredited to ISO/IEC 17025, RvA No L406) \*
- Studiecentrum voor Kernenergie - Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (SCK-CEN), Mol (BE) (accredited to ISO/IEC 17025, K-NAA, BELAC No 015 TEST)
- The Food and Environment Research Agency (FERA), York (GB) (accredited to ISO/IEC 17025, UKAS No 1842) \*
- Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Mol (BE) (accredited to ISO/IEC 17025, BELAC No 045-TEST) \*
- Vlaamse Milieumaatschappij VMM, Antwerpen (BE)
- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu, Wrocław (PL) (accredited to ISO/IEC 17025, PCA, AB 075) \*
- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu delegatura w Jeleniej Górze, Jelenia Góra (PL) (accredited to ISO/IEC 17025, PCA, AB 075) \*

\* Measurements within the scope of accreditation to ISO 17025

### SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety measures apply. As the material consists of fine particles, appropriate protection against inhalation is recommended.

### INSTRUCTIONS FOR USE

The main purpose of the material is to assess performance of analytical methods for analysis of selected elements in PM<sub>10</sub>. It can not be used to verify the performance of impactors, filters or particle size analysis. The vials shall be shaken at least 2 min before opening to ensure the material rehomogenisation. The sample weighing shall be performed respecting conditions (i.e. temperature humidity and time) that are specified in the standard EN 12341. It means that before analysis, the sample has to be opened and kept for at least 48 h in the air-conditioned weighing room with a temperature of 20 °C ± 1 °C and a relative humidity of 50 % ± 5 % to reach equilibrium under weighing room conditions.

### STORAGE

The materials shall be stored at 18 °C ± 5 °C in the dark. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

### LEGAL NOTICE

Neither the European Commission, its contractors nor any person acting on their behalf:

- (a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or
- (b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of the Institute for Reference Materials and Measurements of the European Commission's Joint Research Centre.

### NOTE

A detailed technical report is available on [www.erm-crm.org](http://www.erm-crm.org). A paper copy can be obtained from the Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements on request.

European Commission - Joint Research Centre  
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)  
Reisebeveg 111, B-2440 Geel (Belgium)  
Telephone: +32 (0)14 271 132 - Fax: +32 (0)14 271 404

Page 3 of 3

ANEXO 5. Certificado de análisis solución "multi-elemento de calibración estándar 2A"



Certificate of Analysis  
Multi-element Calibration Standard 2A

Agilent Part Number: 8500-6940

Lot Number: 51-116CRY2

Analyte	CAS#	Labeled Conc	Measured Conc	SRM	Start Mat'l Formula	Start Mat'l Purity	Analyte	CAS#	Labeled Conc	Measured Conc	SRM	Start Mat'l Formula	Start Mat'l Purity
Ag	7440-22-4	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3151*	AgNO <sub>3</sub>	99.99*	Li	7439-93-2	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3129a*	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.99*
Al	7429-90-5	10.0 µg/mL	10.1 µg/mL	3101a*	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	99.99*	Mg	7439-95-4	10.0 µg/mL	9.98 µg/mL	3131a*	Mg	99.99*
As	7440-38-2	10.0 µg/mL	10.1 µg/mL	3103a*	As	99.99*	Mn	7439-96-5	10.0 µg/mL	9.96 µg/mL	3132*	Mn	99.99*
Ba	7440-39-3	10.0 µg/mL	9.97 µg/mL	3104a*	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99.99*	Na	7440-23-5	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3152a*	NaHCO <sub>3</sub>	99.99*
Be	7440-41-7	10.0 µg/mL	10.1 µg/mL	3105a*	Be <sub>2</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	99.99*	Ni	7440-02-0	10.0 µg/mL	9.94 µg/mL	3136*	Ni	99.99*
Ca	7440-70-2	10.0 µg/mL	10.1 µg/mL	3109a*	CaCO <sub>3</sub>	99.99*	Pb	7439-92-1	10.0 µg/mL	9.96 µg/mL	3128*	PbO	99.99*
Cd	7440-43-9	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3108*	Cd	99.99*	Rb	7440-17-7	10.0 µg/mL	9.95 µg/mL	3145a*	RbNO <sub>3</sub>	99.99*
Co	7440-48-4	10.0 µg/mL	10.1 µg/mL	3113*	Co	99.99*	Se	7782-49-2	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3149*	Se	99.99*
Cr	7440-47-3	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3112a*	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	99.99*	Sr	7440-24-6	10.0 µg/mL	9.98 µg/mL	3153a*	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99.99*
Cs	7440-46-2	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3111a*	CsNO <sub>3</sub>	99.99*	Ti	7440-28-0	10.0 µg/mL	9.99 µg/mL	3158*	TiNO <sub>2</sub>	99.99*
Cu	7440-50-8	10.0 µg/mL	9.95 µg/mL	3114*	Cu	99.99*	U	7440-61-1	10.0 µg/mL	9.64 µg/mL	3164*	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.99*
Fe	7439-89-6	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3126a*	Fe	99.99*	V	7440-62-2	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3165*	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	99.99*
Ga	7440-55-3	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3119a*	Ga	99.99*	Zn	7440-66-6	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3168a*	Zn	99.99*
K	7440-09-7	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3141a*	KNO <sub>3</sub>	99.99*							

\* - indicates NIST SRM † - indicates CRM (when NIST SRM is not available)

Purity grades:

Starting Materials: Shown above

Matrix:

5% HNO<sub>3</sub> HNO<sub>3</sub> (CAS No. 7697-37-2) high purity grade

Traceability:

This standard has been produced gravimetrically and volumetrically using ISO 9001 quality procedures. Agilent ICP / ICP-MS Spectrometer was used to determine the concentration of the main elements via NIST SRMs shown above, as well as the impurities. Other reference standards used: CL51-042CR, 50-069CR

Trace Metallic Impurities in the Actual Solution, in µg/L, via Agilent ICP-MS Analysis, results are accurate to ±10%:

Element	Conc.								
As	<0.09	Gd	0.02	La	0.2	Pr	<0.01	Si	<100
B	<0.7	Ge	<0.5	Lu	<0.01	Pt	<0.03	Sm	2
Bi	0.1	Hf	<0.01	Mo	<0.7	Re	<0.01	Sr	0.07
Br	0.03	Hg	<0.1	Nb	0.09	Rh	<0.7	Ta	<0.05
Ce	<0.02	Ho	<0.01	Ni	<0.03	Ru	<0.7	Tb	<0.01
Cl	<0.01	In	0.05	P	<100	Sb	<0.07	Tc	<0.3
Co	<0.1	Ir	0.1	Pd	<3	Sc	0.01	Ti	<0.01
Cd	<0.01								
Cu	<0.01								
Cr	<0.01								
Fe	<0.01								
Ga	<0.01								
Ge	<0.01								
Hf	<0.01								
Hg	<0.01								
Li	<0.01								
Mg	<0.01								
Mn	<0.01								
Nb	<0.01								
Ni	<0.01								
Pb	<0.01								
Pt	<0.01								
Rb	<0.01								
Sr	<0.01								
Ta	<0.01								
Ti	<0.01								
U	<0.01								
V	<0.01								
W	<0.01								
Xe	<0.01								
Zn	<0.01								

Balances are calibrated regularly with weight sets traceable to NIST

Density: 1.025 g/mL @ 20°C

Agilent reference standards are guaranteed stable and accurate to ±0.5% of measured analyte concentration. This uncertainty is at 95% confidence interval, a coverage factor of 2. For these solutions we use the highest purity acids applicable, 18 megohm double deionized water and acid-leached, triple rinsed bottles. All glassware used is class A. This standard was manufactured following the guidelines set forth under ISO 17025 and ISO 17034 regulations.

Date of release: August 31, 2021

Date of expiration: February 28, 2023

*Brijender Sankar*  
QC Coordinator

Visit Agilent on the world wide web: [www.agilent.com/chem/supplies](http://www.agilent.com/chem/supplies)

ANEXO 6. Certificado de analisis del CRM "estandar de plomo (Pb) 1000µg/mL"



### CERTIFICATE OF ANALYSIS

**Agilent Product Name:** Lead AA Standard: 1000 µg/mL Pb in 5% HNO<sub>3</sub>

**Agilent Part No:** 5190-8288

**Lot No:** 0981329184

#### Product Specifications

Analyte	Starting Material	CAS #	Matrix	Certified Concentration
Pb	Pb	7439-92-1	5% HNO <sub>3</sub>	1009 ± 2 µg/mL (w/v)
				1003 ± 2 µg/g (w/w)

**Intended Use:** This solution is intended for use as a certified reference material or calibration standard for atomic absorption spectroscopy (flame AAS or graphite furnace AAS), and other techniques for elemental analysis.

**Certification & Traceability:** This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to **ISO 17034**, **ISO/IEC 17025**, and registered to **ISO 9001**. This CRM was prepared to a nominal concentration of 1000 µg/mL by gravimetric methods using 99.999% pure lead (Pb) metal dissolved in high purity nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and diluted with ASTM Type I Water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentration and uncertainty were determined using the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and both the certified concentration and uncertainty values are traceable to NIST SRM 3128, lot #101026. The uncertainty associated with the certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of  $k=2$ .

**Instructions for Use:** Agilent recommends that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferware, (2) avoid pipetting directly from the CRM's original container, (3) use a minimum sub-sample size of 500 µL, (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric class A flasks and pipettes, (5) dilute to volume using the same matrix as the original CRM, and (6) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP 35 (10.30.60). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimize exposure to moisture or high humidity.

**Period of Validity:** Agilent ensures the accuracy of this solution until the expiration date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchaser will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

**Date of release:** 20 August 2018

**Date of expiration:** 19 June 2021

**Sample lot approver:**

Chuck Gaudreau, Certifying Officer

ANEXO 7. Certificado de analisis del CRM "estandar de cadmio (Cd) 1000µg/mL"



### CERTIFICATE OF ANALYSIS

**Agilent Product Name:** Cadmium AA Standard, 1000 µg/mL Cd in 5% HNO<sub>3</sub>  
**Agilent Part No:** 5190 8271  
**Lot No:** 0099663176

**Product Specifications**

Analyte	Starting Material	CAS #	Matrix	Certified Concentration
Cd	Cd	7440-43-9	5% HNO <sub>3</sub>	1001 ± 4 µg/mL (w/v)
				999 ± 4 µg/g (w/w)

**Intended Use:** This solution is intended for use as a certified reference material or calibration standard for atomic absorption spectroscopy (flame AAS or graphite furnace AAS), and other techniques for elemental analysis.

**Certification & Traceability:** This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared to a nominal concentration of 1000 µg/mL by gravimetric methods using 99.999% pure cadmium (Cd) metal dissolved in high purity nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and diluted with ASTM Type I Water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentration and uncertainty were determined using the "High Performance ICP-DES" protocol developed by NIST and both the certified concentration and uncertainty values are traceable to NIST SRM 3108, lot #130116. The uncertainty associated with the certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

**Instructions for Use:** Agilent recommends that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferware, (2) avoid pipetting directly from the CRM's original container, (3) use a minimum sub-sample size of 500 µL, (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric class A flasks and pipettes, (5) dilute to volume using the same matrix as the original CRM, and (6) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP 35 (10.30.60). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimize exposure to moisture or high humidity.

**Period of Validity:** Agilent ensures the accuracy of this solution until the expiration date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchaser will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

Sample lot approver:

Chuck Goudreau, Certifying Officer

Date of release: 7 February 2019  
 Date of expiration: 14 May 2021

ANEXO 8. Certificado de "Solución estándar multielemental 1"



The certificate is designed in accordance with ISO Guide 31<sup>st</sup>.

Object of certification: **Multielement standard solution 1 for ICP**

Product No.: **90243** Lot: **BCCB6994**

Composition: High-purity starting materials in 10% HNO<sub>3</sub> (prepared with high purity water, 18.2 MΩ·cm, 0.22 μm filtered, and acid suitable for trace analysis).

Density at 20°C: ρ = 1056.3 kg m<sup>-3</sup> u<sub>i</sub>(ρ) = 0.5 kg m<sup>-3</sup>

Intended use: Calibration of ICP, AAS, spectrophotometry or any other analytical technique.

Storage and handling: This reference material shall be stored between 5°C and 30°C. The bottle's temperature must be 20°C and shaken well before every use. If storage of a partially used bottle is necessary, the cap should be tightly sealed and the bottle should be stored at reduced temperature (e.g. refrigerator) to minimize transpiration rate.

Expiry date: **MAY 2023**

Certificate issue date: **17 JUL 2019**

Certificate version: **01**

Bottle opening date: -----

Certified value traceable to SI unit kg and uncertainty according to ISO Guide 35 <sup>th</sup> and Eurachem/CITAC Guide <sup>th</sup>		
Constituent	Certified values at 20°C and expanded uncertainty [U = k·u <sub>i</sub> ; k = 2]	
Aluminum (Al)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.3 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.3 mg L <sup>-1</sup>
Barium (Ba)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Bismuth (Bi)	94.7 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.3 mg kg <sup>-1</sup>	100.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.3 mg L <sup>-1</sup>
Boron (B)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.1 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.1 mg L <sup>-1</sup>
Cadmium (Cd)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Calcium (Ca)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Chromium (Cr)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.2 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.2 mg L <sup>-1</sup>
Cobalt (Co)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Copper (Cu)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Iron (Fe)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Lead (Pb)	94.7 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.3 mg kg <sup>-1</sup>	100.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.3 mg L <sup>-1</sup>
Lithium (Li)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.3 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.3 mg L <sup>-1</sup>
Magnesium (Mg)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.04 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.04 mg L <sup>-1</sup>
Manganese (Mn)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.04 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.05 mg L <sup>-1</sup>
Molybdenum (Mo)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.2 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.3 mg L <sup>-1</sup>

Certificate page 1 of 4

Sigma-Aldrich Production GmbH, Industriestraße 29, 8471 Buchhof/Unterföhring, Tel: +49-89-755-2511, Fax: +49-89-756-5449

SIGMA-ALDRICH

Certified value traceable to SI unit kg and uncertainty according to ISO Guide 35 <sup>th</sup> and Eurachem/CITAC Guide <sup>th</sup>		
Constituent	Certified values at 20°C and expanded uncertainty [U = k·u <sub>i</sub> ; k = 2]	
Nickel (Ni)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.1 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.1 mg L <sup>-1</sup>
Potassium (K)	94.7 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.3 mg kg <sup>-1</sup>	100.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.3 mg L <sup>-1</sup>
Silver (Ag)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Sodium (Na)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.1 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.1 mg L <sup>-1</sup>
Strontium (Sr)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>
Thallium (Tl)	47.3 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.1 mg kg <sup>-1</sup>	50.0 mg L <sup>-1</sup> ± 0.1 mg L <sup>-1</sup>
Zinc (Zn)	9.47 mg kg <sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg <sup>-1</sup>	10.00 mg L <sup>-1</sup> ± 0.03 mg L <sup>-1</sup>

### 1. CONCEPT OF CERTIFICATION AND TRACEABILITY STATEMENT

To guarantee top reliability of the values for this TraceCERT<sup>®</sup> certified reference material two independent procedures were followed. The values have to agree in the range of their uncertainties, but the value from the gravimetric preparation has been chosen as certified value<sup>14</sup>.

1. Gravimetric preparation using pure materials is a practical realization of concentration units, through conversion of mass to amount of substance<sup>15</sup>. If the purity of the materials is demonstrated and if contamination and loss of material is strictly prevented this approach allows highest accuracy and small uncertainties. The certified value of TraceCERT<sup>®</sup> reference materials is based on this approach and directly traceable to the SI unit kilogram. Therefore comprehensively characterized materials of high purity are used. All balances are certified by DKD and calibrated with OIML Class E2 (up to 12 kg) and F2 (up to 64 kg) weights.
2. The starting material is measured against a certified reference material (i.e. NIST or BSM) followed by gravimetric preparation using balances calibrated with SI-traceable weights. Consequently the value calculated by this unbroken chain of comparisons is traceable to the reference to which the starting material is compared.

### 2. CONTENT OF STARTING MATERIALS

For high purity materials (P > 99.9 %) the most appropriate way of purity determination is to quantify the impurities (w<sub>i</sub>) and to subtract the sum from 100%. Impurities below the detection limit are considered with a contribution of half of the detection limit (DL<sub>i</sub>).

$$P = 100\% - \sum_i w_i - \sum_i \left( \frac{DL_i}{2} \right)$$

Water containing materials were dried to absolute dryness by individual drying conditions (up to 600°C). When drying is impossible due to decomposition water was determined by high-precision KF-titration.

Certificate page 2 of 4

Sigma-Aldrich Production GmbH, Industriestraße 29, 8471 Buchhof/Unterföhring, Tel: +49-89-755-2511, Fax: +49-89-756-5449

SIGMA-ALDRICH

### 3. TRACEABILITY MEASUREMENTS

Only internationally accepted reference materials e.g. from NIST (USA) or BAM (Germany) have been carefully selected to provide the basis for traceability to the SI unit Mole. To underpin the certified gravimetric value all traceability measurements are performed with the most accurate and precise analytical technique available. Traceability measurement series are applied whenever possible (corrected for trace impurities). When no gravimetric technique is available, the traceability measurements are performed with another analytical technique, e.g. ICP-OES or AAS.

Reference and applied technique used for traceability measurements of the starting material:

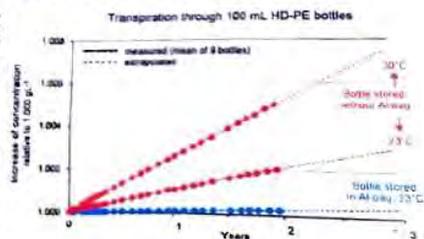
Constituent	Starting material	Reference	Method
Aluminum (Al)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	NIST SRM 3101a	ICP-OES
Barium (Ba)	BaCO <sub>3</sub>	NIST SRM 728	Complexometric titration
Bismuth (Bi)	Bi metal	NIST SRM 728	Complexometric titration
Boron (B)	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	NIST SRM 84	Acid-base titration
Cadmium (Cd)	Cd metal	NIST SRM 728	Complexometric titration
Calcium (Ca)	CaCO <sub>3</sub>	NIST SRM 728	Complexometric titration
Chromium (Cr)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	NIST SRM 3112a	ICP-OES
Cobalt (Co)	Co metal	NIST SRM 728	Complexometric titration
Copper (Cu)	Cu metal	NIST SRM 728	Complexometric titration
Iron (Fe)	Fe metal	NIST SRM 728	Complexometric titration
Lead (Pb)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NIST SRM 728	Complexometric titration
Lithium (Li)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NIST SRM 3125a	ICP-OES
Magnesium (Mg)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	NIST SRM 728	Complexometric titration
Manganese (Mn)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x x H <sub>2</sub> O	NIST SRM 3132	ICP-OES
Molybdenum (Mo)	MoO <sub>3</sub>	NIST SRM 3134	ICP-OES
Nickel (Ni)	Ni metal	NIST SRM 728	Complexometric titration
Potassium (K)	KVO <sub>3</sub>	NIST SRM 3141a	ICP-OES
Silver (Ag)	Ag metal	NIST SRM 728	Argentometric titration
Sodium (Na)	NaNO <sub>3</sub>	NIST SRM 3152a	ICP-OES
Strontium (Sr)	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NIST SRM 728	Complexometric titration
Thallium (Tl)	TlNO <sub>3</sub>	NIST SRM 3156	Radio titration
Zinc (Zn)	Zn metal	NIST SRM 728	Complexometric titration

### 4. STORING BEHAVIOR

The storage behavior of standard solutions is of greatest importance with regard to the certified value. Therefore the two most important effects were investigated by in-depth studies in a cooperation with EMPA, St. Gallen.

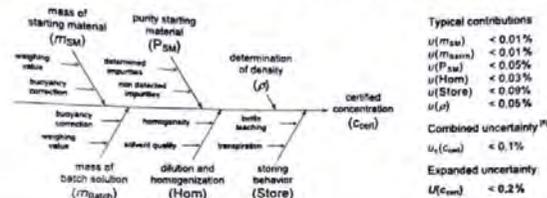
1. The leach out of trace impurities from HDPE (high-density polyethylene) bottles was determined with HR-ICP-MS after leaching the bottles with 2% nitric acid. Maximum contamination levels were found in the ng L<sup>-1</sup> level for 12 elements.

2. To avoid significant loss of mass through transpiration the bottle is delivered in aluminum coated bags. After the bottle has been removed from the bag, transpiration will occur at an accelerated rate (see figure). We highly recommend not to open the bag until the solution is needed. Once the bottle is opened the solution should be stored at reduced temperature (4°C) to reduce transpiration.



### 5. UNCERTAINTY EVALUATION

All uncertainties are calculated according to Eurachem/CITAC Guide [1] and reported as combined expanded uncertainties at the 95% confidence level. For gravimetric preparation the uncertainty contributions are illustrated by the following cause-effect diagram [2].



CRM operations: *S. H. alt*

S-Mail

Approving Officer: \_\_\_\_\_

P. Zell, Ph.D.

ISO 17034  
SRMS 0001

ISO/IEC 17025  
373 0410

ISO 9001  
003356 01009

[1] ISO Guide 31:2015, "Reference materials - General of certificates, labels and accompanying documentation"  
 [2] ISO Guide 35:2017, "Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability"  
 [3] Eurachem/CITAC Guide, 3<sup>rd</sup> Ed. (2012), "Quantifying uncertainty in analytical measurement"  
 [4] Eurachem/CITAC Guide, 1<sup>st</sup> Ed. (2000) "Traceability in chemical measurement"  
 [5] Reichardt, A., Mandel, S., Wöber, M., Meyer, V. R. (2004), "The uncertainty of weighing data obtained with electronic analytical balances" *Mikrochimica Acta* 148: 133-141.  
 [6] Calculated by combination of the squared contribution values

# ANEXO 9. Data de trabajo

Worksheet exported from: C:\Users\DELL\Documents\Agilent\MP Expert\My Results\ANEXO\multi filtros 19-10-21 2.mps

Label	Type	Date Time	Element	Element Labi	Flags	Unadjusted C	Concentratio	Unit	Intensity	Concentratio	Concentratio	Intensity SD	Intensity	%R	Weight	Volume	Dilution	Internal Stan	Replicates	Concentratio	Concentratio	Concentratio	Intensity Rep	Intensity Rep	Intensity Replicate 3
Blank	BLK	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		0	0	ppm	0.39	-	-	37.13	> 100.00	-	-	-	-	-	3	0	0	0	-23.71	-18.28	43.15
Blank	BLK	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		0	0	ppm	0.05	-	-	7.99	> 100.00	-	-	-	-	-	3	0	0	0	-4.08	-5.03	9.26
Blank	BLK	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1	1	Ratio	5202.48	0	0.00	22.28	0.43	-	-	-	-	-	3	1	1	1	5223.97	5179.49	5203.97
Blank	BLK	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1	1	Ratio	10554.05	0	0.00	4.22	0.04	-	-	-	-	-	3	1	1	1	10555.57	10549.28	10557.29
Standard 1	STD	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		0.2	0.2	ppm	3678.97	-	-	21.14	0.57	-	-	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	3657.16	3680.37	3699.37
Standard 1	STD	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		0.2	0.2	ppm	503.54	-	-	9.3	1.85	-	-	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	498.08	498.26	514.27
Standard 1	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		0.99	0.99	Ratio	5148.62	0.01	1.42	73.17	1.42	-	-	-	-	-	3	1	1	0.97	5187.49	5194.15	5064.21
Standard 1	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.08	1.08	Ratio	11448.09	0.03	2.53	290.14	2.53	-	-	-	-	-	3	1.05	1.1	1.1	11113.37	11603.24	11627.66
Standard 2	STD	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		0.5	0.5	ppm	9074.61	-	-	220.57	2.40	-	-	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	8996.83	9105.56	9121.44
Standard 2	STD	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		0.5	0.5	ppm	1231.25	-	-	12.15	0.99	-	-	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	1217.01	1236.87	1239.88
Standard 2	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		0.99	0.99	Ratio	5135.56	0.01	0.51	26.02	0.51	-	-	-	-	-	3	0.99	0.98	0.98	5165.35	5117.31	5124.01
Standard 2	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		0.98	0.98	Ratio	10384.98	0.01	0.62	64.18	0.62	-	-	-	-	-	3	0.98	0.99	0.98	10384.98	10449.16	10320.8
Standard 3	STD	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		1	0.97	ppm	18451.57	-	-	737.41	4.00	-	-	-	-	-	3	0.97	0.97	0.97	17620.05	18708.6	19026.06
Standard 3	STD	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		1	0.96	ppm	2349.04	-	-	18.77	0.80	-	-	-	-	-	3	0.96	0.96	0.96	2329.98	2367.51	2349.64
Standard 3	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.08	1.08	Ratio	5623.54	0.01	0.99	55.75	0.99	-	-	-	-	-	3	1.07	1.08	1.09	5579.91	5604.35	5686.35
Standard 3	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.12	1.12	Ratio	11822.35	0	0.42	49.84	0.42	-	-	-	-	-	3	1.12	1.12	1.13	11793.18	11793.97	11879.9
Standard 4	STD	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		5	4.97	ppm	81644.16	-	-	2128.93	2.56	-	-	-	-	-	3	4.97	4.97	4.97	80986.62	81779.46	82166.41
Standard 4	STD	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		5	4.92	ppm	11287.49	-	-	50.36	0.45	-	-	-	-	-	3	4.92	4.92	4.92	11229.67	11311.11	11321.7
Standard 4	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		0.97	0.97	Ratio	5065.5	0.01	0.70	35.69	0.70	-	-	-	-	-	3	0.96	0.97	0.97	5099.36	5028.23	5068.9
Standard 4	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		0.97	0.97	Ratio	10288.82	0	0.24	24.29	0.24	-	-	-	-	-	3	0.98	0.97	0.97	10316.42	10279.36	10270.69
Standard 5	STD	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		10	9.98	ppm	167045.32	-	-	4071.21	2.44	-	-	-	-	-	3	10	10	10	16237.83	16894.2	16982.12
Standard 5	STD	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		10	9.87	ppm	24744.67	-	-	110.31	0.45	-	-	-	-	-	3	9.87	9.87	9.87	24617.28	24807.54	24809.13
Standard 5	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.06	1.06	Ratio	5504.49	0.04	4.03	221.58	4.03	-	-	-	-	-	3	1.01	1.07	1.09	5253.49	5587.02	5672.96
Standard 5	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.11	1.11	Ratio	11750.06	0.01	0.84	99	0.84	-	-	-	-	-	3	1.12	1.1	1.12	11784.59	11638.41	11827.16
Standard 6	STD	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		20	19.93	ppm	289914.13	-	-	8285.6	2.78	-	-	-	-	-	3	19.93	19.93	19.93	28954.29	300379.2	309820.28
Standard 6	STD	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		20	19.71	ppm	47924.46	-	-	197.37	0.41	-	-	-	-	-	3	19.71	19.71	19.71	47814.97	47640.04	48033.95
Standard 6	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.1	1.10	Ratio	5713.29	0	0.28	16.18	0.28	-	-	-	-	-	3	1.1	1.1	1.1	5731.16	5709.05	5699.66
Standard 6	STD	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.14	1.14	Ratio	12038.09	0	0.35	42.55	0.35	-	-	-	-	-	3	1.14	1.14	1.14	12078.03	12041.13	11994.1
lavado	Sample	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		0	0	ppm	96.65	0	9.72	8.53	8.82	1	1	1	1	1	3	0	0.01	0	93.96	106.2	89.79
lavado	Sample	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		0.01	0.01	ppm	11.47	0	9.84	5.26	45.87	1	1	1	1	1	3	0.01	0.02	0.01	6.43	16.93	11.06
lavado	Sample	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.06	1.06	Ratio	5535.55	0	0.22	12.29	0.22	1	1	1	1	1	3	1.07	1.06	1.06	5547.86	5535.5	5523.28
lavado	Sample	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.10	1.10	Ratio	11632.87	0	0.41	47.59	0.41	1	1	1	1	1	3	1.1	1.11	1.11	11592.17	11685.2	11621.25
Continuing C: CQC		10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd	S	0.83	0.83	ppm	15041.81	0.01	1.51	225.21	1.50	-	-	-	-	-	3	0.81	0.83	0.84	14816.67	15041.71	15267.09
Continuing C: CQC		10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb	S	0.80	0.80	ppm	2908.58	0	0.42	12.4	0.43	-	-	-	-	-	3	0.8	0.8	0.8	2898.16	2903.97	2922.63
Continuing C: CQC		10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.02	1.02	Ratio	5303.22	0.01	0.94	49.9	0.94	-	-	-	-	-	3	1.02	1.01	1.03	5308.65	5250.83	5350.19
Continuing C: CQC		10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.00	1.00	Ratio	10582.41	0	0.48	51.17	0.48	-	-	-	-	-	3	1.01	1	1	10619.2	10523.98	10604.06
Sample 3	Sample	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		0	0	ppm	76.67	0	24.01	16.26	21.21	1	1	1	1	1	3	0	0	0	58.31	82.44	89.26
Sample 3	Sample	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		0.01	0.01	ppm	80.25	0	6.42	7.85	9.78	1	1	1	1	1	3	0.01	0.01	0.01	71.26	85.76	83.74
Sample 3	Sample	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.13	1.13	Ratio	5863.70	0	0.10	6.12	0.10	1	1	1	1	1	3	1.13	1.13	1.13	5870.61	5858.95	5861.55
Sample 3	Sample	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.16	1.16	Ratio	12253.31	0.01	1.02	124.83	1.02	1	1	1	1	1	3	1.17	1.16	1.15	12397.1	12217.62	12150.22
Sample 4	Sample	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		0	0	ppm	49.19	0	53.39	21.49	43.68	1	1	1	1	1	3	0	0	0	32.53	73.44	41.60
Sample 4	Sample	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		0.01	0.01	ppm	87.54	0	4.37	5.86	6.46	1	1	1	1	1	3	0.01	0.01	0.01	89.3	92.11	81.22
Sample 4	Sample	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.11	1.11	Ratio	5796.83	0	0.26	14.97	0.26	1	1	1	1	1	3	1.11	1.11	1.12	5784.24	5792.89	5813.38
Sample 4	Sample	10/20/2021 10:20:21	Y 371.029	Y		1.14	1.14	Ratio	12076.89	0.01	0.57	68.88	0.57	1	1	1	1	1	3	1.14	1.14	1.15	12074.48	12009.24	12146.94
8	Sample	10/20/2021 10:20:21	Cd 228.802	Cd		0.78	0.78	ppm	14204.54	0.03	3.94	554.26	3.90	1	1	1	1	1	3	0.74	0.79	0.8	13581.83	14387.93	14643.86
8	Sample	10/20/2021 10:20:21	Pb 405.781	Pb		0.83	0.83	ppm	3015.21	0	0.27	8.26	0.27	1	1	1	1	1	3	0.83	0.83	0.83	3012.77	3024.42	3008.44
8	Sample	10/20/2021 10:20:21	Y 360.073	Y		1.11	1.11	Ratio	5782.75	0	0.38	21.92	0.38	1	1	1	1	1							

bkp 3	Sample	10/20/2021 4 Pb 405.781	Pb	2.00	2.00	ppb	4842.62	0.02	0.77	37.05	0.77	1	1	1	+	3	2.00	2.01	1.98	4850.71	4874.96	4802.20
bkp 3	Sample	10/20/2021 4 Y 360.073	Y	1.11	1.11	Ratio	5782.76	0.01	0.52	21.93	0.38	1	1	1	+	3	1.11	1.12	1.11	5778.38	5806.54	5763.35
bkp 3	Sample	10/20/2021 4 Y 371.029	Y	1.13	1.13	Ratio	11973.66	0.01	0.51	18.06	0.15	1	1	1	+	3	1.14	1.13	1.13	11993.62	11968.91	11958.46
bkp 4	Sample	10/20/2021 4 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2757.90	0	0.00	21.10	0.77	1	1	1	+	3	0	0	0	2762.50	2776.31	2734.88
bkp 4	Sample	10/20/2021 4 Pb 405.781	Pb	2.99	2.99	ppb	7268.46	0.02	0.77	55.61	0.77	1	1	1	+	3	3.00	3.01	2.97	7280.60	7317.00	7207.79
bkp 4	Sample	10/20/2021 4 Y 360.073	Y	1.07	1.07	Ratio	5551.45	0.01	0.52	21.05	0.38	1	1	1	+	3	1.07	1.08	1.07	5547.24	5574.28	5532.82
bkp 4	Sample	10/20/2021 4 Y 371.029	Y	1.09	1.09	Ratio	11494.72	0.01	0.51	17.33	0.15	1	1	1	+	3	1.09	1.08	1.08	11513.88	11490.15	11480.12
bkp 5	Sample	10/20/2021 4 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2803.00	0	0.77	21.44	0.77	1	1	1	+	3	0	0	0	2807.68	2821.72	2779.60
bkp 5	Sample	10/20/2021 4 Pb 405.781	Pb	3.99	3.99	ppb	9713.78	0.03	0.77	74.13	0.77	1	1	1	+	3	4.00	4.02	3.96	9730.00	9778.65	9632.70
bkp 5	Sample	10/20/2021 4 Y 360.073	Y	1.20	1.20	Ratio	6217.62	0.01	0.52	23.57	0.38	1	1	1	+	3	1.19	1.20	1.19	6212.91	6243.19	6196.75
bkp 5	Sample	10/20/2021 4 Y 371.029	Y	1.22	1.22	Ratio	12874.08	0.01	0.51	19.41	0.15	1	1	1	+	3	1.23	1.21	1.21	12895.54	12868.97	12857.74
bkp 6	Sample	10/20/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2787.97	0	0.77	21.33	0.77	1	1	1	+	3	0	0	0	2792.62	2806.58	2764.69
bkp 6	Sample	10/20/2021 5 Pb 405.781	Pb	3.00	3.00	ppb	7283.09	0.02	0.77	55.72	0.77	1	1	1	+	3	3.00	3.02	2.97	7295.25	7331.73	7222.30
bkp 6	Sample	10/20/2021 5 Y 360.073	Y	1.19	1.19	Ratio	6177.65	0.03	2.12	122.29	1.98	1	1	1	+	3	1.16	1.19	1.21	6045.61	6200.35	6287.00
bkp 6	Sample	10/20/2021 5 Y 371.029	Y	1.14	1.14	Ratio	11975.54	0.01	0.51	50.83	0.42	1	1	1	+	3	1.13	1.14	1.14	11917.12	11999.86	12009.64
bkp 7	Sample	10/20/2021 5 Cd 228.802	Cd	0.50	0.50	ppb	10290.38	0	0.77	78.73	0.77	1	1	1	+	3	0.50	0.50	0.50	10307.56	10359.10	10204.48
bkp 7	Sample	10/20/2021 5 Pb 405.781	Pb	3.99	3.99	ppb	9714.29	0.03	0.77	74.32	0.77	1	1	1	+	3	4.00	4.02	3.96	9730.51	9779.16	9633.21
bkp 7	Sample	10/20/2021 5 Y 360.073	Y	1.29	1.29	Ratio	6733.64	0.03	2.12	133.29	1.98	1	1	1	+	3	1.26	1.30	1.32	6589.71	6758.38	6852.83
bkp 7	Sample	10/20/2021 5 Y 371.029	Y	1.24	1.24	Ratio	13053.34	0.01	0.51	55.40	0.42	1	1	1	+	3	1.23	1.24	1.24	12988.66	13079.85	13090.51
bkp 8	Sample	10/20/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2759.25	0	0.77	21.11	0.77	1	1	1	+	3	0	0	0	2763.86	2777.67	2736.22
bkp 8	Sample	10/20/2021 5 Pb 405.781	Pb	-0.20	-0.20	ppb	-525.89	0.01	-2.70	4.02	-0.77	1	1	1	+	3	-0.20	-0.19	-0.20	-526.77	-529.41	-521.50
bkp 8	Sample	10/20/2021 5 Y 360.073	Y	1.11	1.11	Ratio	5790.93	0.02	2.12	114.63	1.98	1	1	1	+	3	1.09	1.12	1.13	5667.15	5812.21	5893.43
bkp 8	Sample	10/20/2021 5 Y 371.029	Y	1.07	1.07	Ratio	11225.87	0.01	0.51	47.65	0.42	1	1	1	+	3	1.06	1.07	1.07	11171.11	11248.67	11257.84
bkp 9	Sample	10/20/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2757.90	0	0	21.10	0.77	1	1	1	+	3	0	0	0	2762.50	2776.31	2734.88
bkp 9	Sample	10/20/2021 5 Pb 405.781	Pb	0.10	0.10	ppb	205.44	0	0.77	1.57	0.77	1	1	1	+	3	0.10	0.10	0.10	205.79	206.81	203.73
bkp 9	Sample	10/20/2021 5 Y 360.073	Y	1.27	1.27	Ratio	6610.09	0.03	2.12	130.85	1.98	1	1	1	+	3	1.24	1.27	1.29	6468.80	6634.37	6727.09
bkp 9	Sample	10/20/2021 5 Y 371.029	Y	1.22	1.22	Ratio	12813.83	0.01	0.51	54.39	0.42	1	1	1	+	3	1.21	1.22	1.22	12751.31	12839.85	12850.31
bkp 10	Sample	10/20/2021 5 Cd 228.802	Cd	0.50	0.50	ppb	10279.88	0	0.77	78.64	0.77	1	1	1	+	3	0.50	0.50	0.50	10297.02	10348.50	10194.05
bkp 10	Sample	10/20/2021 5 Pb 405.781	Pb	0	0	ppb	-28.56	0	2.03	0.22	-0.77	1	1	1	+	3	0	0	0	-28.61	-28.75	-28.32
bkp 10	Sample	10/20/2021 5 Y 360.073	Y	1.16	1.16	Ratio	5790.98	0.02	0.77	114.63	1.98	1	1	1	+	3	1.14	1.17	1.18	5667.20	5812.26	5893.48
bkp 10	Sample	10/20/2021 5 Y 371.029	Y	1.12	1.12	Ratio	11225.92	0.01	0.49	47.65	0.42	1	1	1	+	3	1.11	1.12	1.12	11171.16	11248.72	11257.89
Blank 1	Sample	10/20/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppm	0.04	-	44.91 > 100.00	-	-	-	-	-	-	3	0	0	0	50.26	-13.91	-36.75
Blank 1	Sample	10/20/2021 5 Pb 405.781	Pb	0	0	ppm	0.04	-	8.66 > 100.00	-	-	-	-	-	-	3	0	0	0	7.86	-8.27	1.53
Blank 1	Sample	10/20/2021 5 Y 360.073	Y	1.19	1.19	Ratio	6177.65	0.03	2.12	122.29	1.98	1	1	1	+	3	1.16	1.19	1.21	6045.61	6200.35	6287.00
Blank 1	Sample	10/20/2021 5 Y 371.029	Y	1.14	1.14	Ratio	11975.54	0.01	0.51	50.83	0.42	1	1	1	+	3	1.13	1.14	1.14	11917.12	11999.86	12009.64
Blank 2	Sample	10/20/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppm	0.04	-	44.91 > 100.00	-	-	-	-	-	-	3	0.00	0.00	0.00	50.26	-13.91	-36.25
Blank 2	Sample	10/20/2021 5 Pb 405.781	Pb	0	0	ppm	0.01	-	7.92 > 100.00	-	-	-	-	-	-	3	0.00	0.00	0.00	-9.14	4.44	4.72
Blank 2	Sample	10/20/2021 5 Y 360.073	Y	1.09	1.09	Ratio	5683.44	0.02	1.95	112.50	1.82	1	1	1	+	3	1.07	1.09	1.11	5561.96	5704.32	5784.04
Blank 2	Sample	10/20/2021 5 Y 371.029	Y	1.05	1.05	Ratio	11017.50	0.01	0.47	46.76	0.39	1	1	1	+	3	1.04	1.05	1.05	10963.75	11039.87	11048.87
bkp 1_2	Sample	10/21/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2888.66	0	3.76	96.22	3.33	1	1	1	+	3	0	0	0	2777.56	2944.21	2944.21
bkp 1_2	Sample	10/21/2021 5 Pb 405.781	Pb	0	0	ppb	-18.32	0	36.74	-200.50	1	1	1	+	3	0	0	0	-38.38	-40.68	24.08	
bkp 1_2	Sample	10/21/2021 5 Y 360.073	Y	1.80	1.80	Ratio	9342.88	0.01	0.32	19.20	0.21	1	1	1	+	3	1.79	1.80	1.80	9323.82	9362.22	9342.60
bkp 1_2	Sample	10/21/2021 5 Y 371.029	Y	1.93	1.93	Ratio	20384.98	0.01	0.52	87.41	0.43	1	1	1	+	3	1.92	1.94	1.93	20289.05	20460.12	20405.77
bkp 2_2	Sample	10/21/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2904.32	0	3.76	96.74	3.33	1	1	1	+	3	0	0	0	2792.62	2960.18	2960.18
bkp 2_2	Sample	10/21/2021 5 Pb 405.781	Pb	-0.20	-0.20	ppb	-548.12	0.01	-3.76	18.26	-3.33	1	1	1	+	3	-0.20	-0.20	-0.21	-527.04	-558.66	-558.66
bkp 2_2	Sample	10/21/2021 5 Y 360.073	Y	1.76	1.76	Ratio	9169.46	0.02	0.87	73.98	0.81	1	1	1	+	3	1.75	1.78	1.76	9122.85	9254.76	9130.78
bkp 2_2	Sample	10/21/2021 5 Y 371.029	Y	1.90	1.90	Ratio	20027.99	0.02	1.05	230.72	1.15	1	1	1	+	3	1.90	1.88	1.92	20025.33	19798.62	20260.03
bkp 3_2	Sample	10/21/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2888.66	0	3.76	96.22	3.33	1	1	1	+	3	0	0	0	2777.56	2944.21	2944.21
bkp 3_2	Sample	10/21/2021 5 Pb 405.781	Pb	-0.10	-0.10	ppb	-301.51	0	-3.76	10.04	-3.33	1	1	1	+	3	-0.10	-0.10	-0.11	-289.91	-307.31	-307.31
bkp 3_2	Sample	10/21/2021 5 Y 360.073	Y	1.11	1.11	Ratio	5782.76	0.01	0.52	21.93	0.38	1	1	1	+	3	1.11	1.12	1.11	5778.38	5806.54	5763.35
bkp 3_2	Sample	10/21/2021 5 Y 371.029	Y	1.13	1.13	Ratio	11973.66	0.01	0.51	18.06	0.15	1	1	1	+	3	1.14	1.13	1.13	11993.62	11968.91	11958.46
bkp 4_2	Sample	10/21/2021 5 Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2919.99	0	3.76	97.26	3.33	1	1	1	+	3	0	0	0	2807.68	2976.14	2976.14
bkp 4_2	Sample	10/21/2021 5 Pb 405.781	Pb	0.20	0.20	ppb	468.05	0.01	3.76	15.59	3.33	1	1	1	+	3	0.20	0.20	0.21	450.04	477.05	477.05
bkp 4_2	Sample	10/21/2021 5 Y 360.073	Y	1.07	1.07	Ratio	5551.45	0.01	0.52	21.05	0.38	1	1	1	+	3	1.07	1.06	1.07	5547.24	5574.28	5532.82
bkp 4_2	Sample	10/21/2021 5 Y 371.029	Y	1.09	1.09	Ratio	11494.72	0.01	0.51	17.33	0.15	1	1	1	+	3	1.09	1.08	1.08	11513.88	11490.15	11480.12
bkp 5_2	Sample	10/21/2021 5 Cd 228.802	Cd	0.20	0.20	ppb	6021.14	0.01	3.76	200.56	3.33	1	1	1	+	3	0.20	0.20	0.21	5789.56	6136.93	6136.93
bkp 5_2	Sample	10/21/2021 5 Pb 405.781	Pb	3.00	3.00	ppb	7580.96	0.08	2.50	252.51	3.33	1	1	1	+	3	3.00	2.92	3.07	7289.39	7726.75	7726.75
bkp 5_2	Sample	10/21/2021 5 Y 360.073	Y	1.20	1.20	Ratio	6217.62	0.01	0.52	23.57	0.38	1	1	1	+	3	1.19	1.20	1.19	6212.91	6243.19	6196.75
bkp 5_2	Sample	10/21/2021 5 Y 371																				

bkp_9_2	Sample	10/21/2021 1 Pb 405.781	Pb	5.00	5.00	ppb	12656.47	0.13	7.66	421.57	3.33	I	I	1	3	4.86	5.00	5.13	12169.68	12899.86	13899.86
bkp_9_2	Sample	10/21/2021 1 Y 360.073	Y	1.27	1.27	Ratio	6610.09	0.03	7.12	130.85	1.98	I	I	1	3	1.24	1.27	1.29	6468.80	6634.37	6777.09
bkp_9_2	Sample	10/21/2021 1 Y 371.029	Y	1.22	1.22	Ratio	12813.83	0.01	0.51	54.39	0.42	I	I	1	3	1.21	1.22	1.22	12751.32	12839.85	12850.31
bkp_10_2	Sample	10/21/2021 1 Cd 228.802	Cd	1.00	1.00	ppb	18533.83	0.02	1.57	617.34	3.33	I	I	1	3	1.00	0.99	1.02	17820.99	18890.25	18890.25
bkp_10_2	Sample	10/21/2021 1 Pb 405.781	Pb	4.00	4.00	ppb	10119.99	0.05	1.17	317.08	3.33	I	I	1	3	4.00	3.96	4.05	9730.76	10314.60	10314.60
bkp_10_2	Sample	10/21/2021 1 Y 360.073	Y	1.16	1.16	Ratio	5790.98	0.02	2.03	114.63	1.98	I	I	1	3	1.14	1.17	1.18	5667.20	5812.26	5893.48
bkp_10_2	Sample	10/21/2021 1 Y 371.029	Y	1.12	1.12	Ratio	11225.97	0.01	0.49	47.65	0.42	I	I	1	3	1.109262	1.118636	1.118636	11171.1583	11248.7188	11257.89

Label	Type	Date Time	Element	Element Labr Flags	Unadjusted C	Concentratio Unit	Intensity	Concentratio	Concentratio	Intensity SD	Intensity %R	Weight	Volume	Dilution	Internal Stan	Replicates	Concentratio	Concentratio	Concentratio	Intensity Rep	Intensity Rep	Intensity Replicate 3
Blank	BLK	10/20/2021	Cd 228.802		0	0 ppm	0.39	-	-	37.13	>100.00	-	-	-	-	3	0	0	0	-23.71	-18.28	43.15
Blank	BLK	10/20/2021	Pb 405.781		0	0 ppm	0.05	-	-	7.99	>100.00	-	-	-	-	3	0	0	0	-4.08	-5.03	9.26
Blank	BLK	10/20/2021	Y 360.073	Y	1	1 Ratio	5202.48	0	0	22.28	0.43	-	-	-	-	3	1	1	1	5223.97	5179.49	5203.97
Blank	BLK	10/20/2021	Y 371.029	Y	1	1 Ratio	10554.05	0	0	4.22	0.04	-	-	-	-	3	1	1	1	10555.57	10549.28	10557.29
Standard 1	STD	10/20/2021	Cd 228.802		0.2	0.2 ppm	3678.97	-	-	21.14	0.57	-	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	3657.16	3680.37	3699.37
Standard 1	STD	10/20/2021	Pb 405.781		0.2	0.2 ppm	503.54	-	-	9.3	1.85	-	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	498.08	498.26	514.27
Standard 1	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y	0.99	0.99 Ratio	5148.62	0.01	1.42	73.17	1.42	-	-	-	-	3	1	1	0.97	5187.49	5194.15	5064.21
Standard 1	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y	1.08	1.08 Ratio	11448.09	0.03	2.53	290.14	2.53	-	-	-	-	3	1.05	1.1	1.1	11113.37	11603.24	11627.66
Standard 2	STD	10/20/2021	Cd 228.802		0.5	0.5 ppm	9074.61	-	-	220.57	2.40	-	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	8996.83	9105.56	9121.44
Standard 2	STD	10/20/2021	Pb 405.781		0.5	0.5 ppm	1231.25	-	-	12.15	0.99	-	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	1217.01	1236.87	1239.88
Standard 2	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y	0.99	0.99 Ratio	5135.56	0.01	0.51	26.02	0.51	-	-	-	-	3	0.99	0.98	0.98	5165.35	5117.31	5124.01
Standard 2	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y	0.98	0.98 Ratio	10384.98	0.01	0.62	64.18	0.62	-	-	-	-	3	0.98	0.99	0.98	10384.98	10449.16	10320.8
Standard 3	STD	10/20/2021	Cd 228.802		1	0.97 ppm	18451.57	-	-	737.41	4.00	-	-	-	-	3	0.97	0.97	0.97	17620.05	18708.6	19026.06
Standard 3	STD	10/20/2021	Pb 405.781		1	0.96 ppm	2349.04	-	-	18.77	0.80	-	-	-	-	3	0.96	0.96	0.96	2329.98	2367.51	2349.64
Standard 3	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y	1.08	1.08 Ratio	5623.54	0.01	0.99	55.75	0.99	-	-	-	-	3	1.07	1.08	1.09	5579.91	5604.35	5686.35
Standard 3	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y	1.12	1.12 Ratio	11822.35	0	0.42	49.84	0.42	-	-	-	-	3	1.12	1.12	1.13	11793.18	11793.97	11879.9
Standard 4	STD	10/20/2021	Cd 228.802		5	4.97 ppm	81644.16	-	-	2128.93	2.56	-	-	-	-	3	4.97	4.97	4.97	80986.62	81779.46	82166.41
Standard 4	STD	10/20/2021	Pb 405.781		5	4.92 ppm	11287.49	-	-	50.36	0.45	-	-	-	-	3	4.92	4.92	4.92	11229.67	11311.11	11321.7
Standard 4	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y	0.97	0.97 Ratio	5065.50	0.01	0.70	35.69	0.70	-	-	-	-	3	0.98	0.97	0.97	5099.36	5028.23	5068.9
Standard 4	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y	0.97	0.97 Ratio	10288.82	0	0.24	24.29	0.24	-	-	-	-	3	0.98	0.97	0.97	10316.42	10279.36	10270.69
Standard 5	STD	10/20/2021	Cd 228.802		10	9.98 ppm	167045.32	-	-	4071.21	2.44	-	-	-	-	3	10	10	10	162371.83	168942	169822.13
Standard 5	STD	10/20/2021	Pb 405.781		10	9.87 ppm	24744.67	-	-	110.31	0.45	-	-	-	-	3	9.87	9.87	9.87	24617.28	24807.54	24809.12
Standard 5	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y	1.06	1.06 Ratio	5504.49	0.04	4.03	221.58	4.03	-	-	-	-	3	1.01	1.07	1.09	5253.49	5587.02	5672.96
Standard 5	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y	1.11	1.11 Ratio	11750.06	0.01	0.84	99	0.84	-	-	-	-	3	1.12	1.1	1.12	11784.59	11638.41	11827.16
Standard 6	STD	10/20/2021	Cd 228.802		20	19.93 ppm	299914.13	-	-	8265.6	2.78	-	-	-	-	3	19.93	19.93	19.93	289542.9	300379.2	309820.28
Standard 6	STD	10/20/2021	Pb 405.781		20	19.71 ppm	47924.46	-	-	197.37	0.41	-	-	-	-	3	19.71	19.71	19.71	47814.97	47640.04	48033.95
Standard 6	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y	1.1	1.1 Ratio	5713.29	0	0.28	16.18	0.28	-	-	-	-	3	1.1	1.1	1.1	5731.16	5709.05	5699.66
Standard 6	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y	1.14	1.14 Ratio	12038.09	0	0.35	42.55	0.35	-	-	-	-	3	1.14	1.14	1.14	12079.03	12041.13	11994.1
limpieza	Sample	10/22/2021	Cd 228.802		0	0 ppm	0.37	0	0	35.6481782	>100.00	-	1	1	1	1	0	0	0	-22.76	-17.55	41.42
limpieza	Sample	10/22/2021	Pb 405.781		0	0 ppm	0.05	0	0	7.67061627	>100.00	-	1	1	1	1	0	0	0	-3.92	-4.83	8.89
limpieza	Sample	10/22/2021	Y 360.073	Y	0.98	0.98 Ratio	5098.43	0	0	21.8320188	0.43	-	-	-	-	3	0.98	0.98	0.98	5119.49	5075.90	5099.89
limpieza	Sample	10/22/2021	Y 371.029	Y	0.98	0.98 Ratio	10342.97	0	0	4.13235141	0.04	-	-	-	-	3	0.98	0.98	0.98	10344.46	10338.29	10346.14
Continuing C QC	CQC	10/22/2021	Cd 228.802		5	17.02 ppm	259898.47	0.33	1.93	4167.1	1.6	-	-	-	-	3	16.65	17.15	17.26	255164.7	261518.2	263012.52
Continuing C QC	CQC	10/22/2021	Pb 405.781		5	16.9 ppm	63494.00	0.07	0.42	275.76	0.43	-	-	-	-	3	16.97	16.83	16.91	63755.35	63205.79	63520.86
Continuing C QC	CQC	10/22/2021	Y 360.073	Y	2.24	2.24 Ratio	11652.69	0	0.21	13.94	0.21	-	-	-	-	3	2.24	2.24	2.25	11634.64	11643.64	11679.84
Continuing C QC	CQC	10/22/2021	Y 371.029	Y	2.12	2.12 Ratio	22425.59	0.02	0.86	192.29	0.86	-	-	-	-	3	2.11	2.12	2.15	22281.39	22351.49	22643.91
bkp 1_2	Sample	10/22/2021	Cd 228.802		0	0 ppb	2888.66	0	3.76	96.22	3.33	1	1	1	1	1	0	0	0	2777.56	2944.21	2944.21
bkp 1_2	Sample	10/22/2021	Pb 405.781		0	0 ppb	-18.32	0	0	36.74	-200.5	1	1	1	1	1	0	0	0	-38.38	-40.68	24.08
bkp 1_2	Sample	10/22/2021	Y 360.073	Y	1.8	1.8 Ratio	9342.88	0.01	0.32	19.20	0.21	1	1	1	1	1	1.79	1.80	1.80	9323.82	9362.72	9342.60
bkp 1_2	Sample	10/22/2021	Y 371.029	Y	1.93	1.93 Ratio	20384.98	0.01	0.52	87.41	0.43	1	1	1	1	1	1.92	1.94	1.93	20289.05	20460.12	20405.77
bkp 2_2	Sample	10/22/2021	Cd 228.802		0	0 ppb	2904.32	0	3.76	96.74	3.33	1	1	1	1	1	0	0	0	2792.62	2960.18	2960.18
bkp 2_2	Sample	10/22/2021	Pb 405.781		-0.2	-0.2 ppb	-548.12	0.01	-3.76	18.26	-3.33	1	1	1	1	1	-0.2	-0.2	-0.21	-527.04	-558.66	-558.66
bkp 2_2	Sample	10/22/2021	Y 360.073	Y	1.76	1.76 Ratio	9169.46	0.02	0.87	73.98	0.81	1	1	1	1	1	1.75	1.78	1.76	9122.85	9254.76	9130.78
bkp 2_2	Sample	10/22/2021	Y 371.029	Y	1.90	1.90 Ratio	20027.99	0.02	1.05	230.72	1.15	1	1	1	1	1	1.9	1.88	1.92	20025.33	19798.62	20260.03
bkp 3_2	Sample	10/22/2021	Cd 228.802		0	0 ppb	2888.66	0	3.76	96.22	3.33	1	1	1	1	1	0	0	0	2777.56	2944.21	2944.21
bkp 3_2	Sample	10/22/2021	Pb 405.781		-0.1	-0.1 ppb	-301.51	0	-3.76	10.04	-3.33	1	1	1	1	1	-0.10	-0.10	-0.11	-289.91	-307.31	-307.31
bkp 3_2	Sample	10/22/2021	Y 360.073	Y	1.11	1.11 Ratio	5782.76	0.01	0.52	21.93	0.38	1	1	1	1	1	1.11	1.12	1.11	5778.38	5806.54	5763.35
bkp 3_2	Sample	10/22/2021	Y 371.029	Y	1.13	1.13 Ratio	11973.66	0.01	0.51	18.06	0.15	1	1	1	1	1	1.14	1.13	1.13	11993.62	11968.91	11958.46
bkp 4_2	Sample	10/22/2021	Cd 228.802		0	0 ppb	2919.99	0	3.76	97.26	3.33	1	1	1	1	1	0	0	0	2807.68	2976.14	2976.14
bkp 4_2	Sample	10/22/2021	Pb 405.781		0.2	0.2 ppb	468.05	0.01	3.76	15.59	3.33	1	1	1	1	1	0.2	0.2	0.21	450.04	477.05	477.05
bkp 4_2	Sample	10/22/2021	Y 360.073	Y	1.07	1.07 Ratio	5551.45	0.01	0.52	21.05	0.38	1	1	1	1	1	1.07	1.08	1.07	5547.24	5574.28	5532.82
bkp 4_2	Sample	10/22/2021	Y 371.029	Y	1.09	1.09 Ratio	11494.72	0.01	0.51	17.33	0.15	1	1	1	1	1	1.09	1.08	1.08	11513.88	11490.15	11480.12
bkp 5_2	Sample	10/22/2021	Cd 228.802		0.2	0.2 ppb																

bkp 7_2	Sample	10/22/2021 : Y 371.029	Y	1.24	1.24	Ratio	13053.34	0.01	0.51	55.40	0.42	1	1	1 -	3	1.23	1.24	1.24	12989.66	13079.85	13090.51
bkp 8_2	Sample	10/22/2021 : Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2904.32	0	3.76	96.74	3.33	1	1	1 -	3	0	0	0	2792.62	2960.18	2960.18
bkp 8_2	Sample	10/22/2021 : Pb 405.781	Pb	3	3	ppb	7587.06	0.12	3.87	252.71	3.33	1	1	1 -	3	2.89	2.98	3.12	7295.25	7732.97	7732.97
bkp 8_2	Sample	10/22/2021 : Y 360.073	Y	1.11	1.11	Ratio	5790.93	0.02	2.12	114.63	1.98	1	1	1 -	3	1.09	1.12	1.13	5667.15	5812.21	5893.43
bkp 8_2	Sample	10/22/2021 : Y 371.029	Y	1.07	1.07	Ratio	11225.87	0.01	0.51	47.65	0.42	1	1	1 -	3	1.06	1.07	1.07	11171.11	11248.67	11257.84
bkp 9_2	Sample	10/22/2021 : Cd 228.802	Cd	0	0	ppb	2873.00	0	0	95.70	3.33	1	1	1 -	3	0	0	0	2762.50	2928.25	2928.25
bkp 9_2	Sample	10/22/2021 : Pb 405.781	Pb	5	5	ppb	12656.47	0.13	2.66	421.57	3.33	1	1	1 -	3	4.86	5	5.13	12169.68	12899.86	12899.86
bkp 9_2	Sample	10/22/2021 : Y 360.073	Y	1.27	1.27	Ratio	6610.09	0.03	2.12	130.85	1.98	1	1	1 -	3	1.24	1.27	1.29	6468.80	6634.37	6727.09
bkp 9_2	Sample	10/22/2021 : Y 371.029	Y	1.22	1.22	Ratio	12813.83	0.01	0.51	54.39	0.42	1	1	1 -	3	1.21	1.22	1.22	12751.32	12839.85	12850.31
bkp 10_2	Sample	10/22/2021 : Cd 228.802	Cd	1	1	ppb	18533.83	0.02	1.57	617.34	3.33	1	1	1 -	3	1	0.99	1.02	17820.99	18890.25	18890.25
bkp 10_2	Sample	10/22/2021 : Pb 405.781	Pb	4	4	ppb	10119.99	0.05	1.17	337.08	3.33	1	1	1 -	3	4	3.96	4.05	9730.76	10314.60	10314.60
bkp 10_2	Sample	10/22/2021 : Y 360.073	Y	1.16	1.16	Ratio	5790.98	0.02	2.03	114.63	1.98	1	1	1 -	3	1.14	1.17	1.18	5667.20	5812.26	5893.48
bkp 10_2	Sample	10/22/2021 : Y 371.029	Y	1.12	1.12	Ratio	11225.92	0.01	0.49	47.65	0.42	1	1	1 -	3	1.109262	1.118636	1.118636	11171.1583	11248.7188	11257.89

Label	Type	Date Time	Element	Element Lab	Flags	Unadjusted C	Concentration	Unit	Intensity	Concentration	Concentration	Intensity SD	Intensity %R	Weight	Volume	Dilution	Internal Stan	Replicates	Concentration	Concentration	Concentration	Intensity Rep	Intensity Rep	Intensity Replicate 3	
Blank	BK	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		0	0	ppm	0.39	+	+	37.13	> 100.00	+	+	+	+	3	0	0	0	-23.71	-18.28	43.15	
Blank	BK	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		0	0	ppm	0.05	+	+	7.99	> 100.00	+	+	+	+	3	0	0	0	-4.08	-5.03	9.26	
Blank	BK	10/20/2021	Y 360.073	Y		1	1	Ratio	5202.48	0	0.00	23.28	0.43	-	+	+	+	3	1	1	1	5233.97	5179.49	5203.97	
Blank	BK	10/20/2021	Y 371.029	Y		1	1	Ratio	10554.05	0	0.00	4.13	0.04	-	+	+	+	3	1	1	1	10555.57	10549.28	10557.29	
Standard 1	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		0.2	0.2	ppm	3678.97	+	+	21.14	0.57	+	+	+	+	3	0.2	0.2	0.2	3657.16	3680.37	3689.37	
Standard 1	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		0.2	0.2	ppm	503.54	+	+	9.3	1.85	+	+	+	+	3	0.2	0.2	0.2	498.08	498.26	514.27	
Standard 1	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		0.99	0.99	Ratio	5148.62	0.01	1.42	73.17	1.42	-	+	+	+	3	1	1	0.97	5187.49	5194.15	5064.21	
Standard 1	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.08	1.08	Ratio	11448.09	0.03	2.53	390.14	2.53	-	+	+	+	3	1.05	1.1	1.1	11113.37	11603.24	11627.66	
Standard 2	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		0.5	0.5	ppm	9074.61	+	+	230.57	2.4	-	+	+	+	3	0.5	0.5	0.5	8996.83	9105.56	9121.44	
Standard 2	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		0.5	0.5	ppm	1231.25	+	+	12.15	0.99	+	+	+	+	3	0.5	0.5	0.5	1217.01	1236.87	1239.88	
Standard 2	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		0.99	0.99	Ratio	5135.56	0.01	0.51	26.02	0.51	-	+	+	+	3	0.99	0.98	0.98	5165.35	5117.31	5124.01	
Standard 2	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		0.98	0.98	Ratio	10384.98	0.01	0.62	64.18	0.62	-	+	+	+	3	0.98	0.99	0.98	10384.98	10449.16	10320.8	
Standard 3	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		1	0.97	ppm	18451.57	+	+	737.41	4	+	+	+	+	3	0.97	0.97	0.97	17620.05	18708.6	19026.06	
Standard 3	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		1	0.96	ppm	2349.04	+	+	18.77	0.8	-	+	+	+	3	0.96	0.96	0.96	2329.98	2367.51	2349.64	
Standard 3	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		1.08	1.08	Ratio	5623.54	0.01	0.99	55.75	0.99	+	+	+	3	1.07	1.08	1.09	5579.91	5604.35	5686.35		
Standard 3	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.12	1.12	Ratio	11823.35	0	0.42	49.84	0.42	-	+	+	+	3	1.12	1.12	1.13	11793.18	11793.97	11879.9	
Standard 4	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		5	4.97	ppm	81644.16	+	+	2128.93	2.56	-	+	+	+	3	4.97	4.97	4.97	80986.62	81779.46	82166.41	
Standard 4	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		5	4.92	ppm	11287.49	+	+	50.36	0.45	-	+	+	+	3	4.92	4.92	4.92	11239.67	11311.11	11321.7	
Standard 4	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		0.97	0.97	Ratio	5065.50	0.01	0.70	35.69	0.7	-	+	+	+	3	0.98	0.97	0.97	5099.36	5028.23	5068.9	
Standard 4	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		0.97	0.97	Ratio	10288.82	0	0.24	24.29	0.24	-	+	+	+	3	0.98	0.97	0.97	10316.42	10279.36	10270.69	
Standard 5	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		10	9.98	ppm	167045.32	+	+	4071.21	2.44	-	+	+	+	3	10	10	10	162371.83	168942	169823.13	
Standard 5	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		10	9.87	ppm	24744.67	+	+	110.31	0.45	-	+	+	+	3	9.87	9.87	9.87	24617.28	24807.54	24809.12	
Standard 5	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		1.06	1.06	Ratio	5504.49	0.04	4.03	231.58	4.03	-	+	+	+	3	1.01	1.07	1.09	5253.49	5587.02	5672.96	
Standard 5	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.11	1.11	Ratio	11750.06	0.01	0.84	99	0.84	-	+	+	+	3	1.12	1.1	1.12	11784.59	11638.41	11827.16	
Standard 6	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		20	19.93	ppm	299914.13	+	+	8265.6	2.78	-	+	+	+	3	19.93	19.93	19.93	289542.9	300379.2	309820.28	
Standard 6	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		20	18.71	ppm	47934.46	+	+	197.37	0.41	-	+	+	+	3	18.71	19.71	19.71	47814.97	47640.04	48033.95	
Standard 6	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		1.1	1.10	Ratio	5713.29	0	0.28	16.18	0.28	-	+	+	+	3	1.1	1.1	1.1	5731.16	5709.06	5699.66	
Standard 6	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.14	1.14	Ratio	12038.09	0	0.35	42.55	0.35	-	+	+	+	3	1.14	1.14	1.14	12079.03	12041.13	11994.1	
Impiezza	Sample	10/23/2021	Cd 238.802	Cd		0	0	ppm	0.37	0	0	35.6481782	> 100.00	+	1	1	1	+	3	0	0	0	-22.76	-17.55	41.42
Impiezza	Sample	10/23/2021	Pb 405.781	Pb		0	0	ppm	0.05	0	0	7.67061627	> 100.00	+	1	1	1	+	3	0	0	0	-8.92	-4.83	8.89
Impiezza	Sample	10/23/2021	Y 360.073	Y		0.98	0.98	Ratio	5101.69	0	0	26.7408368	0.52	+	1	1	1	+	3	0.98	0.98	0.98	5129.29	5075.90	5099.89
Impiezza	Sample	10/23/2021	Y 371.029	Y		0.98	0.98	Ratio	10342.97	0	0	4.13235141	0.04	+	1	1	1	+	3	0.98	0.98	0.98	10344.46	10338.29	10346.14
Continuing C. QC		10/23/2021	Cd 238.802	Cd	S	17.02	17.02	ppm	259898.47	0.33	1.93	4167.1	1.60	+	+	+	+	3	16.65	17.15	17.26	255184.7	261518.2	263012.52	
Continuing C. QC		10/23/2021	Pb 405.781	Pb	S	16.90	16.90	ppm	63494.00	0.07	0.42	275.76	0.43	-	+	+	+	3	16.97	16.83	16.91	63755.35	63205.79	63520.86	
Continuing C. QC		10/23/2021	Y 360.073	Y		2.24	2.24	Ratio	11652.69	0	0.21	23.94	0.21	-	+	+	+	3	2.24	2.24	2.25	11634.6	11643.64	11679.84	
Continuing C. QC		10/23/2021	Y 371.029	Y		2.12	2.12	Ratio	23425.59	0.02	0.86	192.29	0.86	-	+	+	+	3	2.11	2.12	2.15	23281.39	23351.49	23643.91	
bkp 1_2	Sample	10/23/2021	Cd 238.802	Cd		1	1	ppb	171107.01	0	4.49	5015.51	2.93	+	1	1	1	+	3	1	1	1	168467.68	176891.06	167962.28
bkp 1_2	Sample	10/23/2021	Pb 405.781	Pb		1	1	ppb	2438.90	0	0	71.49	2.93	+	1	1	1	+	3	1	1	1	2401.28	2521.35	2394.08
bkp 1_2	Sample	10/23/2021	Y 360.073	Y		1.09	1.09	Ratio	5667.10	0.01	0.52	21.49	0.38	+	1	1	1	+	3	1.09	1.10	1.09	5662.81	5690.41	5648.08
bkp 1_2	Sample	10/23/2021	Y 371.029	Y		1.11	1.11	Ratio	11734.19	0.01	0.51	17.69	0.15	+	1	1	1	+	3	1.12	1.11	1.11	11753.75	11729.53	11719.29
bkp 2_2	Sample	10/23/2021	Cd 238.802	Cd		0	0	ppb	2805.78	0	0	82.24	2.93	+	1	1	1	+	3	0	0	0	2762.50	2900.63	2754.21
bkp 2_2	Sample	10/23/2021	Pb 405.781	Pb		3.02	3.02	ppb	7407.06	0.04	1.24	217.12	2.93	+	1	1	1	+	3	3	3.06	2.99	7292.81	7657.45	7270.93
bkp 2_2	Sample	10/23/2021	Y 360.073	Y		1.11	1.11	Ratio	5780.44	0.01	0.52	21.92	0.38	+	1	1	1	+	3	1.11	1.12	1.11	5776.07	5804.22	5761.04
bkp 2_2	Sample	10/23/2021	Y 371.029	Y		1.13	1.13	Ratio	11968.87	0.01	0.51	18.05	0.15	+	1	1	1	+	3	1.14	1.13	1.13	11988.82	11964.12	11953.68
bkp 3_2	Sample	10/23/2021	Cd 238.802	Cd		0	0	ppb	10452.22	0	5.52	306.38	2.93	+	1	1	1	+	3	0	0	0	10290.99	10805.54	10260.12
bkp 3_2	Sample	10/23/2021	Pb 405.781	Pb		2.01	2.01	ppb	4923.97	0	1.24	144.33	2.93	+	1	1	1	+	3	2	2.04	1.99	4848.02	5090.42	4833.48
bkp 3_2	Sample	10/23/2021	Y 360.073	Y		1.11	1.11	Ratio	5782.76	0.01	0.52	21.93	0.38	+	1	1	1	+	3	1.11	1.12	1.11	5778.38	5806.54	5763.35
bkp 3_2	Sample	10/23/2021	Y 371.029	Y		1.13	1.13	Ratio	11973.66	0.01	0.51	18.06	0.15	+	1	1	1	+	3	1.14	1.13	1.13	11993.62	11968.91	11958.46
bkp 4_2	Sample	10/23/2021	Cd 238.802	Cd		0	0	ppb	2851.67	0	2.93	83.59	2.93	+	1	1	1	+	3	0	0	0	2807.68	2948.06	2799.26
bkp 4_2	Sample	10/23/2021	Pb 405.781	Pb																					

klp_9_2	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	0.4	0.4	ppb	952.93	0.01	1.24	27.93	2.93	1	1	1	1	0.4	0.41	0.4	938.22	965.13	935.41
klp_9_2	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	1.27	1.27	Ratio	6610.09	0.03	7.12	130.85	1.98	1	1	1	1	1.24	1.27	1.29	6468.80	6634.37	6727.09
klp_9_2	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.22	1.22	Ratio	12815.83	0.01	0.51	54.39	0.42	1	1	1	1	1.21	1.22	1.22	12751.32	12839.85	12850.31
klp_10_2	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	0	0	ppb	2851.67	0	2.93	83.59	2.93	1	1	1	1	0	0	0	2807.68	2948.06	2799.26
klp_10_2	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	-37.74	0	ppb	-37.74	0	1.24	1.11	-2.93	1	1	1	1	0	0	0	-37.15	-39.01	-37.04
klp_10_2	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	1.11	1.11	Ratio	5775.50	0.01	0.52	21.89	0.38	1	1	1	1	1.11	1.12	1.11	5769.13	5797.25	5754.13
klp_10_2	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.13	1.13	Ratio	11954.51	0.01	0.51	18.03	0.15	1	1	1	1	1.13	1.13	1.13	11974.43	11949.76	11939.33
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	0	0	ppm	0.37	0	0	35.65 > 100.00	0	1	1	1	1	0	0	0	-22.7616	+17.5488	41.42
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	0.05	0	ppm	0.05	0	0	7.67 > 100.00	0	1	1	1	1	0	0	0	-3.9168	-4.8288	8.89
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	0.98	0.98	Ratio	5101.89	0	0	26.74	0.52	1	1	1	1	0.99	1	1.02	5129.2906	5075.9062	5099.89
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	0.98	0.98	Ratio	10342.97	0	0	4.13	0.04	1	1	1	1	1	1	1	10344.4586	10338.2944	10346.14
Continuing C QC		10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	17.02	17.02	ppm	259898.47	0.33	1.93	4167.1	1.60	-	-	-	-	16.65	17.15	17.26	295164.7	261518.2	263012.52
Continuing C QC		10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	16.9	16.90	ppm	63494.00	0.07	0.42	275.76	0.43	-	-	-	-	16.97	16.83	16.91	63755.35	63205.79	63520.86
Continuing C QC		10/23/2021	1 V 360.073	V	2.24	2.24	Ratio	11652.89	0	0.21	23.94	0.21	-	-	-	-	1.24	1.24	1.25	11634.6	11643.64	11679.84
Continuing C QC		10/23/2021	1 V 371.029	V	2.12	2.12	Ratio	23425.59	0.02	0.86	192.29	0.86	-	-	-	-	1.11	1.12	1.15	23281.39	23351.89	23643.91
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	0	0	ppm	0.37	0	0	35.65 > 100.00	0	1	1	1	1	0	0	0	-22.7616	+17.5488	-41.42
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	0	0	ppm	0.05	0	0	7.67 > 100.00	0	1	1	1	1	0	0	0	-3.9168	-4.8288	8.89
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	0.98	0.98	Ratio	5101.89	0	0	26.74	0.52	1	1	1	1	0.98	0.98	0.98	5129.2906	5075.9062	5099.89
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	0.98	0.98	Ratio	10342.97	0	0	4.13	0.04	1	1	1	1	1	1	1	10344.4586	10338.2944	10346.14
tl 1	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	8.00	8	ppb	123254.55	0.25	3.08	3709	3.01	1	1	1	1	8.24	7.75	8.05	126856.9	119447.36	123459.36
tl 1	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	26.90	26.9	ppb	65660.68	0.83	3.08	2022.36	3.08	1	1	1	1	27.71	26.05	26.95	67624.89	63584.8	65772.36
tl 1	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	1.10	1.1	Ratio	5611.86	0.02	1.52	29.41	0.52	1	1	1	1	1.09	1.1	1.12	5642.22	5953.49	5609.88
tl 1	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.10	1.10	Ratio	11377.26	0	0	4.55	0.04	1	1	1	1	1.1	1.1	1.1	11378.9	11372.12	11380.76
tl 2	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	10.60	10.6	ppb	162414.46	0.33	3.08	4914.43	3.03	1	1	1	1	10.92	10.27	10.62	167187.58	157369.97	162665.84
tl 2	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	28.00	28	ppb	68347.26	0.86	3.08	2105.06	3.08	1	1	1	1	28.84	27.12	28.05	70391.79	65186.49	65663.51
tl 2	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	1.13	1.13	Ratio	5724.1	0.02	1.52	30	0.52	1	1	1	1	1.11	1.12	1.14	5755.06	5695.16	5722.08
tl 2	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.12	1.12	Ratio	11904.81	0	0	4.64	0.04	1	1	1	1	1.12	1.12	1.12	11606.48	11599.57	11608.37
tl 3	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	8.50	8.5	ppb	130785.3	0.26	3.08	3940.82	3.01	1	1	1	1	8.76	8.23	8.52	134612.8	126740.19	131002.92
tl 3	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	29.00	29	ppb	70789.61	0.89	3.08	2180.24	3.08	1	1	1	1	29.87	28.09	29.05	72907.15	68551.67	70910
tl 3	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	0.99	0.99	Ratio	5050.68	0.02	1.52	26.47	0.52	1	1	1	1	0.98	0.99	1.01	5078	5025.14	5048.89
tl 3	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	0.99	0.99	Ratio	10239.54	0	0	4.09	0.04	1	1	1	1	0.99	0.99	0.99	10241.01	10234.91	10242.68
tl 4	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	10.00	10	ppb	153377.56	0.31	3.08	4636.25	3.02	1	1	1	1	10.3	9.69	10.02	157880.5	148618.6	153633.58
tl 4	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	25.00	25	Ratio	61020.23	0.77	3.08	1879.51	3.08	1	1	1	1	25.75	24.21	25.05	62845.7	59090.97	61124.02
tl 4	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	1.02	1.02	Ratio	5202.2	0.02	1.52	27.27	0.52	1	1	1	1	1.01	1.02	1.04	5230.34	5175.9	5200.36
tl 4	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.02	1.02	ppb	10546.72	0	0	4.21	0.04	1	1	1	1	1.02	1.02	1.02	10546.24	10541.96	10549.96
tl 5	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	11.00	11	ppb	168439.07	0.34	3.08	5099.88	3.03	1	1	1	1	11.33	10.65	11.02	173392.30	163204.21	168720.69
tl 5	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	28.06	28.06	Ratio	84893.8	0.86	3.08	2109.57	3.08	1	1	1	1	28.9	27.18	28.11	70542.71	66328.4	68610.3
tl 5	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	1.03	1.03	Ratio	5233.41	0.02	1.52	27.43	0.52	1	1	1	1	1.02	1.03	1.05	5261.72	5206.95	5231.56
tl 5	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.03	1.03	ppb	10610	0	0	4.24	0.04	1	1	1	1	1.03	1.03	1.03	10611.53	10605.21	10613.26
tl 6	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	11.00	11	ppb	168439.07	0.34	3.08	5099.88	3.03	1	1	1	1	11.33	10.65	11.02	173392.30	163204.21	168720.69
tl 6	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	30.00	30	Ratio	73231.95	0.92	3.08	2255.42	3.08	1	1	1	1	30.9	29.06	30.05	75422.51	70916.84	73356.5
tl 6	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	0.98	0.98	ppb	4971.74	0.01	1.52	26.06	0.52	1	1	1	1	0.96	0.97	0.99	4996.63	4946.6	4969.98
tl 6	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	0.97	0.97	ppb	10079.5	0	0	4.03	0.04	1	1	1	1	0.97	0.97	0.97	10080.96	10074.95	10082.6
tl 7	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	11.20	11.2	Ratio	171451.37	0.34	3.08	5192.61	3.03	1	1	1	1	11.54	10.85	11.22	176494.66	166121.33	171738.11
tl 7	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	30.20	30.2	Ratio	73720.42	0.93	3.08	2270.45	3.08	1	1	1	1	31.11	29.25	30.25	75925.59	71369.87	73648.8
tl 7	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	1.04	1.04	ppb	5270.04	0.02	1.52	27.62	0.52	1	1	1	1	1.02	1.03	1.05	5296.55	5243.4	5268.18
tl 7	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.03	1.03	ppb	10684.27	0	0	4.27	0.04	1	1	1	1	1.03	1.03	1.03	10685.81	10679.45	10687.56
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	0	0	ppm	-0.04	0	0	3.56 > 100.00	0	1	1	1	1	0	0	0	2.28	1.75	-4.14
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 Pb 405.781	Pb	0	0	ppm	0	0	0	0.77 > 100.00	0	1	1	1	1	0	0	0	0.39	0.48	-0.89
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 V 360.073	V	0.1	0.1	Ratio	510.17	0	1.5	2.67	0.52	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	512.93	507.59	509.99
lmplaza	Sample	10/23/2021	1 V 371.029	V	1.7	1.7	Ratio	1054.3	0	0	0.41	0.04	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	1034.45	1033.83	1034.61
Continuing C QC		10/23/2021	1 Cd 238.802	Cd	1.7	1.7	ppm	25989.85	0.03	1.9	416.71	1.6	-	-	-	-	1.67	1.72	1.73	25516.47	26151.82	26

Label	Type	Date Time	Element	Element Lab	Flags	Unadjusted C	Concentratio	Unit	Intensity	Concentratio	Intensity	SD	Intensity	%R	Weight	Volume	Dilution	Internal Stan	Replicates	Concentratio	Concentratio	Concentratio	Intensity	Rep	Intensity	Rep	Intensity	Replicate
Blank	BLK	10/20/2021	1 Cd	238.802		0	0	ppm	0.39	-	-	37.13	> 100.00	-	-	-	-	3	0	0	0	-23.71	+18.28	43.15				
Blank	BLK	10/20/2021	1 Pb	405.781		0	0	ppm	0.05	-	-	7.99	> 100.00	-	-	-	-	3	0	0	0	+4.08	-5.03	9.26				
Blank	BLK	10/20/2021	1 Y	360.073		1	1	Ratio	5202.48	0	0.00	23.28	0.43	-	-	-	-	3	1	1	1	5233.97	5179.49	5203.97				
Blank	BLK	10/20/2021	1 Y	371.029		1	1	Ratio	10554.05	0	0.00	4.23	0.04	-	-	-	-	3	1	1	1	10555.57	10549.28	10557.29				
Standard 1	STD	10/20/2021	1 Cd	238.802		0.2	0.2	ppm	3678.97	-	-	21.14	0.57	-	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	3657.16	3680.37	3699.37				
Standard 1	STD	10/20/2021	1 Pb	405.781		0.2	0.2	ppm	503.54	-	-	9.3	1.85	-	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	498.08	498.26	514.27				
Standard 1	STD	10/20/2021	1 Y	360.073		0.99	0.99	Ratio	5148.62	0.01	1.42	73.17	1.42	-	-	-	-	3	1	1	1	0.97	5187.49	5194.15	5064.21			
Standard 1	STD	10/20/2021	1 Y	371.029		1.08	1.08	Ratio	11448.09	0.03	2.53	290.14	2.53	-	-	-	-	3	1.05	1.1	1.1	11113.37	11603.24	11627.66				
Standard 2	STD	10/20/2021	1 Cd	238.802		0.5	0.5	ppm	9074.61	-	-	230.57	2.4	-	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	8996.83	9105.56	9121.44				
Standard 2	STD	10/20/2021	1 Pb	405.781		0.5	0.5	ppm	1231.25	-	-	12.15	0.99	-	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	1217.01	1236.87	1239.88				
Standard 2	STD	10/20/2021	1 Y	360.073		0.99	0.99	Ratio	5135.56	0.01	0.51	26.02	0.51	-	-	-	-	3	0.99	0.98	0.98	5165.35	5117.31	5124.01				
Standard 2	STD	10/20/2021	1 Y	371.029		0.98	0.98	Ratio	10384.98	0.01	0.62	64.18	0.62	-	-	-	-	3	0.98	0.99	0.98	10384.98	10449.16	10320.8				
Standard 3	STD	10/20/2021	1 Cd	238.802		1	0.97	ppm	18451.57	-	-	737.41	4	-	-	-	-	3	0.97	0.97	0.97	17620.05	18708.6	19026.06				
Standard 3	STD	10/20/2021	1 Pb	405.781		1	0.96	ppm	2349.04	-	-	18.77	0.8	-	-	-	-	3	0.96	0.96	0.96	2329.98	2367.51	2349.64				
Standard 3	STD	10/20/2021	1 Y	360.073		1.08	1.08	Ratio	5623.54	0.01	0.99	55.75	0.99	-	-	-	-	3	1.07	1.08	1.09	5579.61	5604.35	5686.35				
Standard 3	STD	10/20/2021	1 Y	371.029		1.12	1.12	Ratio	11823.35	0	0.42	49.84	0.42	-	-	-	-	3	1.12	1.12	1.13	11793.18	11793.97	11879.9				
Standard 4	STD	10/20/2021	1 Cd	238.802		5	4.97	ppm	81644.16	-	-	2128.93	2.56	-	-	-	-	3	4.97	4.97	4.97	80986.62	81779.66	82166.41				
Standard 4	STD	10/20/2021	1 Pb	405.781		5	4.92	ppm	11287.49	-	-	50.36	0.45	-	-	-	-	3	4.92	4.92	4.92	11239.67	11311.11	11321.7				
Standard 4	STD	10/20/2021	1 Y	360.073		0.97	0.97	Ratio	5065.5	0.01	0.70	35.69	0.7	-	-	-	-	3	0.98	0.97	0.97	5099.36	5028.23	5068.9				
Standard 4	STD	10/20/2021	1 Y	371.029		0.97	0.97	Ratio	10288.82	0	0.24	24.29	0.24	-	-	-	-	3	0.98	0.97	0.97	10316.42	10279.36	10270.69				
Standard 5	STD	10/20/2021	1 Cd	238.802		10	9.98	ppm	167045.32	-	-	4071.21	2.44	-	-	-	-	3	10	10	10	162371.83	168942	169823.13				
Standard 5	STD	10/20/2021	1 Pb	405.781		10	9.87	ppm	24744.67	-	-	110.31	0.45	-	-	-	-	3	9.87	9.87	9.87	24617.28	24807.54	24809.12				
Standard 5	STD	10/20/2021	1 Y	360.073		1.06	1.06	Ratio	5504.49	0.04	4.03	231.58	4.03	-	-	-	-	3	1.01	1.07	1.09	5253.49	5587.02	5672.96				
Standard 5	STD	10/20/2021	1 Y	371.029		1.11	1.11	Ratio	11750.06	0.01	0.84	99	0.84	-	-	-	-	3	1.12	1.1	1.12	11784.59	11638.41	11827.16				
Standard 6	STD	10/20/2021	1 Cd	238.802		20	19.93	ppm	29991.13	-	-	8265.6	2.78	-	-	-	-	3	19.93	19.93	19.93	28954.29	300379.2	309820.28				
Standard 6	STD	10/20/2021	1 Pb	405.781		20	19.71	ppm	47924.46	-	-	197.37	0.41	-	-	-	-	3	19.71	19.71	19.71	47814.97	47640.04	48033.95				
Standard 6	STD	10/20/2021	1 Y	360.073		1.1	1.10	Ratio	5713.29	0	0.28	16.18	0.28	-	-	-	-	3	1.1	1.1	1.1	5733.16	5709.05	5699.66				
Standard 6	STD	10/20/2021	1 Y	371.029		1.14	1.14	Ratio	12038.09	0	0.35	42.55	0.35	-	-	-	-	3	1.14	1.14	1.14	12079.03	12041.13	11994.1				
limpieza	Sample	10/25/2021	1 Cd	238.802		0	0	ppm	-0.04	0	0	4.27778139	> 100.00	-	-	1	1	1	1	0	0	0	2.73	2.11	-4.97			
limpieza	Sample	10/25/2021	1 Pb	405.781		0	0	ppm	-0.01	0	0	0.92047395	> 100.00	-	-	1	1	1	1	0	0	0	0.47	0.58	-1.07			
limpieza	Sample	10/25/2021	1 Y	360.073		0.1	0.1	Ratio	510.17	0.0011547	1	2.67408368	0.52	1	1	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	512.93	507.59	509.99			
limpieza	Sample	10/25/2021	1 Y	371.029		0.1	0.1	Ratio	1034.3	1.700E-17	0	0.41323514	0.04	1	1	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	1034.45	1033.83	1034.61			
Continuing C	QC	10/25/2021	1 Cd	238.802		17.02	17.02	ppm	259896.47	0.33	1.93	4167.1	1.6	-	-	-	-	3	16.65	17.15	17.26	255164.7	261538.2	263012.52				
Continuing C	QC	10/25/2021	1 Pb	405.781		16.9	16.9	ppm	63494	0.07	0.42	275.76	0.43	-	-	-	-	3	16.97	16.83	16.91	63755.35	63205.75	63520.86				
Continuing C	QC	10/25/2021	1 Y	360.073		2.24	2.24	Ratio	11652.69	0	0.21	23.94	0.21	-	-	-	-	3	2.24	2.24	2.25	11634.6	11643.64	11679.94				
Continuing C	QC	10/25/2021	1 Y	371.029		2.12	2.12	Ratio	23425.59	0.02	0.86	192.29	0.86	-	-	-	-	3	2.11	2.12	2.15	23281.39	23351.49	23643.91				
ft 1	Sample	10/25/2021	1 Cd	238.802		8	8	ppb	123254.55	0.25	3.08	3709	3.01	1	1	1	1	1	8	8.24	7.75	8.01	126856.6	119447.8	123459.36			
ft 1	Sample	10/25/2021	1 Pb	405.781		25	25	ppb	61020.23	0.77	3.08	1879.51	3.08	1	1	1	1	1	3	25.75	24.21	25.05	62845.7	59091.9	61124.02			
ft 1	Sample	10/25/2021	1 Y	360.073		1.01	1.01	Ratio	5284.31	0.04	3.94	212.72	4.03	1	1	1	1	1	3	0.97	1.03	1.05	5043.25	5363.54	5446.04			
ft 1	Sample	10/25/2021	1 Y	371.029		1.07	1.07	Ratio	11280.05	0	1	95.04	0.84	1	1	1	1	1	3	1.08	1.06	1.08	11313.21	11171.87	11354.07			
ft 2	Sample	10/25/2021	1 Cd	238.802		9	9	ppb	138316.05	0.28	3.08	4171.63	3.02	1	1	1	1	1	3	9.27	8.71	9.02	143368.7	134032.99	138546.47			
ft 2	Sample	10/25/2021	1 Pb	405.781		28.02	28.02	ppb	68396.11	0.86	3.08	2106.56	3.08	1	1	1	1	1	3	28.86	27.14	28.07	70442.1	66233.80	68512.44			
ft 2	Sample	10/25/2021	1 Y	360.073		1.03	1.03	Ratio	5390.0	0.04	3.94	217	4.03	1	1	1	1	1	3	0.99	1.05	1.07	5144.22	5470.81	5554.96			
ft 2	Sample	10/25/2021	1 Y	371.029		1.09	1.09	Ratio	11505.65	0	1	96.94	0.84	1	1	1	1	1	3	1.1	1.08	1.1	11539.47	11396.33	11581.16			
ft 3	Sample	10/25/2021	1 Cd	238.802		10	10	ppb	153377.6	0.31	3.08	4636.25	3.02	1	1	1	1	1	3	10.3	9.685	10.018	157880.5	148618.6	153633.58			
ft 3	Sample	10/25/2021	1 Pb	405.781		25	25	ppb	61020.23	0.77	3.08	1879.51	3.08	1	1	1	1	1	3	25.75	24.21	25.05	62845.7	59090.97	61124			
ft 3	Sample	10/25/2021	1 Y	360.073		1.02	1.02	Ratio	5337.15	0.04	3.94	214.84	4.03	1	1	1	1	1	3	0.98	1.04	1.06	5093.78	5417.17	5500.5			
ft 3	Sample	10/25/2021</																										

Continuing C QC	10/25/2021 4 Pb 405.781	Pb	5	17.41	17.41 ppm	65398.82	0.07	0.4	284.04	0.4	-	-	-	3	17.48	17.33	17.42	65668.01	65101.96	65426.49
Continuing C QC	10/25/2021 4 Y 360.073	Y		2.31	2.31 Ratio	12002.27	0.01	0.3	24.66	0.2	-	-	-	3	2.31	2.31	2.32	11983.64	11992.95	12030.24
Continuing C QC	10/25/2021 4 Y 371.029	Y		2.19	2.19 Ratio	24128.36	0.02	1.0	198.05	0.8	-	-	-	3	2.17	2.18	2.21	23979.83	24052.03	24353.23
limpieza Sample	10/25/2021 4 Cd 238.802	Cd		0	0 ppm	-0.04	0	0	4.29 > 100.00		1	1	1	3	0	0	0	2.74	2.11	-4.98
limpieza Sample	10/25/2021 4 Pb 405.781	Pb		0	0 ppm	-0.01	0	0	0.92 > 100.00		1	1	1	3	0	0	0	0.47	0.58	-1.07
limpieza Sample	10/25/2021 4 Y 360.073	Y		0.1	0.1 Ratio	511.6	0	1.2	2.68	0.5	1	1	1	3	0.1	0.1	0.1	514.37	509.01	511.42
limpieza Sample	10/25/2021 4 Y 371.029	Y		0.1	0.1 Ratio	1037.19	0	0	0.41	0	1	1	1	3	0.1	0.1	0.1	1037.34	1036.72	1037.51
mrc cz120_1 Sample	10/25/2021 4 Cd 228.802	Cd		8.21	8.21 ppm	126417.46	0.25	3.1	3806.37	3.0	1	1	1	3	8.46	7.95	8.22	130114.38	122510.36	126627.66
mrc cz120_1 Sample	10/25/2021 4 Pb 405.781	Pb		1.02	1.02 ppm	2452.82	0.03	3.1	76.68	3.1	1	1	1	3	1.05	0.99	1.02	2527.29	2374.1	2457.05
mrc cz120_1 Sample	10/25/2021 4 Y 360.073	Y		1.77	1.77 Ratio	9222.57	0	1.8	155.64	1.7	1	1	1	3	1.75	1.76	1.81	9093.72	9178.5	9395.49
mrc cz120_1 Sample	10/25/2021 4 Y 371.029	Y		2.98	2.98 Ratio	31493.37	0.01	0.4	167.62	0.5	1	1	1	3	2.97	2.99	2.99	31299.83	31592.25	31588.03
mrc cz120_2 Sample	10/25/2021 4 Cd 228.802	Cd		7.08	7.08 ppm	109397.96	0.22	3.1	3282.47	3.0	1	1	1	3	7.29	6.86	7.09	112586.04	106028.62	109579.22
mrc cz120_2 Sample	10/25/2021 4 Pb 405.781	Pb		0.99	0.99 ppm	2379.54	0.03	3.1	74.43	3.1	1	1	1	3	1.02	0.96	0.99	2451.83	2303.15	2383.65
mrc cz120_2 Sample	10/25/2021 4 Y 360.073	Y		1.76	1.76 Ratio	9153.14	0.05	3	254.51	2.8	1	1	1	3	1.72	1.74	1.82	8965.21	9051.43	9442.78
mrc cz120_2 Sample	10/25/2021 4 Y 371.029	Y		2.96	2.96 Ratio	31253.02	0.01	0.3	109.78	0.4	1	1	1	3	2.96	2.95	2.97	31230.37	31156.33	31372.35
mrc cz120_3 Sample	10/25/2021 5 Cd 228.803	Cd		8.14	8.14 ppm	125363.16	0.25	3.1	3773.91	3.0	1	1	1	3	8.38	7.88	8.15	129028.55	121489.37	125571.56
mrc cz120_3 Sample	10/25/2021 5 Pb 405.782	Pb		1	1 ppm	2403.97	0.03	3.1	75.18	3.1	1	1	1	3	1.03	0.97	1	2476.99	2326.8	2408.12
mrc cz120_3 Sample	10/25/2021 5 Y 360.074	Y		1.78	1.78 Ratio	9244.67	0.05	3	257.06	2.8	1	1	1	3	1.74	1.76	1.84	9054.86	9141.94	9537.21
mrc cz120_3 Sample	10/25/2021 5 Y 371.030	Y		2.99	2.99 Ratio	31565.55	0.01	0.3	110.87	0.4	1	1	1	3	2.99	2.98	3.00	31542.67	31467.89	31686.07
mrc cz120_4 Sample	10/25/2021 5 Cd 228.804	Cd		8.52	8.52 ppm	131086.53	0.26	3.1	3950.09	3.0	1	1	1	3	8.78	8.25	8.54	134923.04	127031.9	131304.66
mrc cz120_4 Sample	10/25/2021 5 Pb 405.783	Pb		1.02	1.02 ppm	2452.82	0.03	3.1	76.68	3.1	1	1	1	3	1.05	0.99	1.02	2527.29	2374.1	2457.05
mrc cz120_4 Sample	10/25/2021 5 Y 360.075	Y		1.76	1.76 Ratio	9130.34	0.03	1.8	154.08	1.7	1	1	1	3	1.73	1.74	1.79	9002.78	9086.72	9301.54
mrc cz120_4 Sample	10/25/2021 5 Y 371.031	Y		2.95	2.95 Ratio	31178.44	0.01	0.4	165.95	0.5	1	1	1	3	2.94	2.96	2.96	30986.83	31276.33	31272.15
mrc cz120_5 Sample	10/25/2021 5 Cd 228.805	Cd		9.75	9.75 ppm	149612.18	0.3	3.1	4520.35	3.0	1	1	1	3	10.04	9.44	9.77	154002.55	144972.2	149861.8
mrc cz120_5 Sample	10/25/2021 5 Pb 405.784	Pb		1.05	1.05 ppm	2526.09	0.03	3.1	78.94	3.1	1	1	1	3	1.08	1.02	1.05	2602.76	2445.06	2530.44
mrc cz120_5 Sample	10/25/2021 5 Y 360.076	Y		1.77	1.77 Ratio	9204.12	0.0	1.8	155.33	1.7	1	1	1	3	1.75	1.76	1.81	9075.53	9160.14	9376.7
mrc cz120_5 Sample	10/25/2021 5 Y 371.032	Y		2.98	2.98 Ratio	31430.38	0.01	0.4	167.29	0.5	1	1	1	3	2.96	2.98	2.98	31237.23	31529.07	31524.85

Worksheet exported from: C:\Users\DELL\Documents\Agilent\MP Export\My Results\5400A\multi files 19-10-21 6.mps

Label	Type	Date Time	Element	Element Lab	Flags	Unadjusted C	Concentration	Unit	Intensity	Concentration	Concentration	Intensity SD	Intensity %R	Weight	Volume	Dilution	Internal Stan	Replicates	Concentration	Concentration	Concentration	Intensity Req	Intensity Req	Intensity Req	Rep Flags	Replica	Flags	Replica	Flags	Replicate 3
Blank	BLK	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		0	0	ppm	0.39	-	-	37.13	> 100.00	-	-	-	3	0	0	0	-23.71	-18.28	43.15							
Blank	BLK	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		0	0	ppm	0.05	-	-	7.99	> 100.00	-	-	-	3	0	0	0	-4.08	-5.03	9.26							
Blank	BLK	10/20/2021	Y 360.073	Y		1	1	Ratio	5202.48	0	0.00	23.28	0.43	-	-	-	3	1	1	1	5233.97	5179.49	5208.97							
Blank	BLK	10/20/2021	Y 371.029	Y		1	1	Ratio	10554.05	0	0.00	4.23	0.04	-	-	-	3	1	1	1	10555.57	10540.28	10557.29							
Standard 1	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		0.2	0.2	ppm	3678.97	-	-	21.14	0.57	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	3657.16	3680.37	3699.37							
Standard 1	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		0.2	0.2	ppm	503.54	-	-	9.3	1.85	-	-	-	3	0.2	0.2	0.2	498.08	498.26	514.27							
Standard 1	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		0.99	0.99	Ratio	5148.62	0.01	1.42	73.17	1.42	-	-	-	3	1	1	0.97	5187.49	5194.15	5064.21							
Standard 1	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.08	1.08	Ratio	11446.09	0.03	2.53	200.14	2.53	-	-	-	3	1.05	1.1	1.1	11113.37	11603.24	11627.66							
Standard 2	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		0.5	0.5	ppm	9074.61	-	-	230.57	2.4	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	8996.83	9195.55	9111.44							
Standard 2	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		0.5	0.5	ppm	1281.25	-	-	12.15	0.99	-	-	-	3	0.5	0.5	0.5	1217.01	1236.87	1236.88							
Standard 2	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		0.99	0.99	Ratio	5135.56	0.01	0.51	26.02	0.51	-	-	-	3	0.99	0.98	0.98	5165.35	5117.31	5124.01							
Standard 2	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		0.98	0.98	Ratio	10384.98	0.01	0.62	64.18	0.62	-	-	-	3	0.88	0.99	0.98	10384.98	10440.16	10320.8							
Standard 3	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		1	0.97	ppm	18451.57	-	-	737.47	4	-	-	-	3	0.97	0.97	0.97	17620.05	18708.6	19026.06							
Standard 3	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		1	0.96	ppm	2349.04	-	-	18.77	0.8	-	-	-	3	0.96	0.96	0.96	2329.88	2367.51	2349.64							
Standard 3	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		1.08	1.08	Ratio	5623.54	0.01	0.99	55.75	0.99	-	-	-	3	1.07	1.08	1.09	5579.01	5604.35	5686.35							
Standard 3	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.12	1.12	Ratio	11823.35	0	0.42	49.84	0.42	-	-	-	3	1.12	1.12	1.13	11793.18	11793.97	11879.9							
Standard 4	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		5	4.97	ppm	81644.16	-	-	1128.93	2.56	-	-	-	3	4.97	4.97	4.97	80986.61	81779.46	82166.41							
Standard 4	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		5	4.92	ppm	11287.49	-	-	50.36	0.45	-	-	-	3	4.92	4.92	4.92	11299.67	11311.11	11321.7							
Standard 4	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		0.97	0.97	Ratio	5065.5	0.01	0.70	35.69	0.7	-	-	-	3	0.98	0.97	0.97	5099.36	5028.23	5068.9							
Standard 4	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		0.97	0.97	Ratio	10288.82	0	0.24	24.29	0.24	-	-	-	3	0.98	0.97	0.97	10161.42	10179.36	10170.69							
Standard 5	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		10	9.98	ppm	167045.32	-	-	4073.21	2.44	-	-	-	3	10	10	10	16271.83	168961	169623.13							
Standard 5	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		10	9.87	ppm	34744.67	-	-	110.31	0.45	-	-	-	3	9.87	9.87	9.87	34617.28	34807.54	34809.13							
Standard 5	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		1.06	1.06	Ratio	5504.49	0.04	4.03	231.56	4.03	-	-	-	3	1.01	1.07	1.09	5253.49	5587.02	5672.96							
Standard 5	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.11	1.11	Ratio	11750.06	0.01	0.84	99	0.84	-	-	-	3	1.12	1.1	1.12	11784.59	11638.41	11827.16							
Standard 6	STD	10/20/2021	Cd 238.802	Cd		20	19.93	ppm	299914.13	-	-	8265.6	2.78	-	-	-	3	19.93	19.93	19.93	289542.9	300379.2	309820.28							
Standard 6	STD	10/20/2021	Pb 405.781	Pb		20	19.71	ppm	47924.46	-	-	197.37	0.41	-	-	-	3	19.71	19.71	19.71	47814.97	47640.04	48033.95							
Standard 6	STD	10/20/2021	Y 360.073	Y		1.1	1.10	Ratio	5713.29	0	0.28	16.18	0.28	-	-	-	3	1.1	1.1	1.1	5731.16	5709.05	5699.66							
Standard 6	STD	10/20/2021	Y 371.029	Y		1.14	1.14	Ratio	12038.09	0	0.35	42.55	0.35	-	-	-	3	1.14	1.14	1.14	12079.03	12041.13	11994.1							
lavado	Sample	10/26/2021	Cd 238.802	Cd		0	0	ppm	-0.04	0	0	4.27778139	> 100.00	-	1	1	1	1	0	0	0	-7.82	2.11	-4.97						
lavado	Sample	10/26/2021	Pb 405.781	Pb		0	0	ppm	-0.01	0	0	0.92047395	> 100.00	-	1	1	1	1	0	0	0	0.03	0.58	-1.07						
lavado	Sample	10/26/2021	Y 360.073	Y		0.1	0.1	Ratio	510.17	0.0011547	1	2.67408368	0.52	-	-	-	3	0.1	0.1	0.1	512.93	507.99	509.99							
lavado	Sample	10/26/2021	Y 371.029	Y		0.1	0.1	Ratio	1034.3	1.700E-17	0	0.41325514	0.04	-	-	-	3	0.1	0.1	0.1	1034.45	1033.83	1034.61							
Continuing C QC		10/26/2021	Cd 238.802	Cd	\$	17.02	17.02	ppm	299996.47	0.33	1.93	4167.1	1.6	-	-	-	3	16.65	17.15	17.26	25264.7	26151.8	26001.53							
Continuing C QC		10/26/2021	Pb 405.781	Pb	\$	16.9	16.9	ppm	63494	0.07	0.42	275.76	0.43	-	-	-	3	16.97	16.83	16.91	63305.35	63215.79	63538.86							
Continuing C QC		10/26/2021	Y 360.073	Y		2.2	2.2	Ratio	11653	0	0.21	23.94	0.21	-	-	-	3	1.92	2.02	2.25	11034.6	10643.64	11679.84							
Continuing C QC		10/26/2021	Y 371.029	Y		2.24	2.24	Ratio	11651.69	0	0.21	23.94	0.21	-	-	-	3	2.24	2.24	2.25	11634.6	11643.64	11079.84							
mrc cz120_1 Sample		10/26/2021	Cd 238.802	Cd		8.2	8.2	ppm	126266.85	0.25	3.1	3801.73	3	-	1	1	1	3	8.45	7.94	8.21	129599.26	122364.5	126476.79						
mrc cz120_1 Sample		10/26/2021	Pb 405.781	Pb		1	1	ppm	2403.97	0.03	3.1	75.18	3.13	-	1	1	1	3	1.03	0.97	1	2476.99	2326.8	2408.12						
mrc cz120_1 Sample		10/26/2021	Y 360.073	Y		1.77	1.77	Ratio	9222.57	0	1.8	155.64	1.7	-	1	1	1	3	1.75	1.76	1.81	9093.72	9178.5	9395.49						
mrc cz120_1 Sample		10/26/2021	Y 371.029	Y		2.98	2.98	Ratio	31493.37	0.01	0.4	167.62	0.5	-	1	1	1	3	2.97	2.99	2.99	31399.83	31592.25	31588.03						
mrc cz120_2 Sample		10/26/2021	Cd 238.802	Cd		7.08	7.08	ppm	109397.96	0.2	3.1	3282.47	3	-	1	1	1	3	7.29	6.86	7.09	112586.04	106028.62	109579.22						
mrc cz120_2 Sample		10/26/2021	Pb 405.781	Pb		0.98	0.98	ppm	2355.12	0.03	3.1	73.68	3.1	-	1	1	1	3	1.01	0.95	0.98	2426.68	2279.49	2359.19						
mrc cz120_2 Sample		10/26/2021	Y 360.073	Y		1.76	1.76	Ratio	9153.14	0.05	3	254.51	2.8	-	1	1	1	3	1.72	1.74	1.82	8965.21	9051.43	9444.78						
mrc cz120_2 Sample		10/26/2021	Y 371.029	Y		2.96	2.96	Ratio	31253.02	0.01	0.3	189.78	0.4	-	1	1	1	3	2.96	2.95	2.97	31330.37	31156.33	31372.35						
mrc cz120_3 Sample		10/26/2021	Cd 238.802	Cd		8.12	8.12	ppm	125061.93	0.25	3.1	3764.64	3	-	1	1	1	3	8.36	7.86	8.13									