



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERA

FACULTAD DE INGENIERIA

*CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LANTÁNIDOS Y SUS
IMPLICACIONES EN SISTEMAS GEOENERGÉTICOS*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**MAESTRA EN INGENIERÍA
ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES**

P R E S E N T A:

KARLA ALONDRA GALICIA ALANIS

Director de Tesis: Dr. Edgar R. Santoyo Gutiérrez

Temixco, Mor. Junio del 2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Verma Jaiswal Surendra Pal

Secretario: Dr. Santoyo Gutiérrez Edgar Rolando

Vocal: Dr. González Partida Eduardo

1^{er}. Suplente: Dr. Torres Alvarado Ignacio Salvador

2^{do}. Suplente: Dr. Armstrong-Altrin John S.

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía

TUTOR DE TESIS: Dr. Edgar R. Santoyo Gutiérrez

FIRMA

DEDICATORIA

Esta tesis está dedica a mis padres:

**Soledad Alanis
Alejandro Galicia**

Gracias por apoyarme siempre en todos mis proyectos, se que este no es solo un logro para mi, sino que para ustedes es aún mas importante. Los quiero muchísimo y son los mejores padres que me pudieron tocar.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar un enorme agradecimiento al **Dr. Edgar R. Santoyo Gutiérrez**. Gracias a la paciencia, apoyo y asesoramiento que siempre me brindó para la realización y conclusión de este proyecto de tesis. Asimismo, agradezco también a los demás miembros del jurado: **Dr. Eduardo González Partida, Dr. Ignacio Salvador Torres Alvarado, Dr. John S. Armstrong-Altrin**, y muy en especial al Dr. **Surendral P. Verma** por sus enseñanzas en el posgrado y su asesoría a lo largo del desarrollo del proyecto.

Agradezco a todo el personal académico y estudiantes de la Coordinación de Geoenergía y en forma especial a la M. en C. Mirna Guevara, M.C. Jorge Andaverde y a la M.C. Lorena Díaz González.

Agradezco también al Dr. Wilfrido Rivera Gómez Franco (Coordinador) y a la Coordinación del Posgrado en Ingeniería (Campo de Conocimiento de Energía), por el apoyo otorgado para realizar mi estancia de trabajo en el Museo Nacional de Ciencias Naturales en Madrid, España.

Se agradece también el apoyo logístico de la Coordinación de Docencia del CIE-UNAM y en especial a la Sra. Ma. Lourdes Araujo Carranza y a la Lic. Cristina Brito Bahena.

Deseo externar mi agradecimiento al Dr. Alfredo Aparicio Yagüe y al Quím. Roberto García, por todo el apoyo que me brindaron durante mi estancia, así como al Museo Nacional de Ciencias Naturales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid, España), por las facilidades brindadas en acceder sus laboratorios, infraestructura que fue fundamental para el desarrollo de este proyecto de tesis.

Agradezco el apoyo económico recibido, a través de las becas académicas que me fueron otorgadas, por parte del CONACYT y la DGEP-UNAM para la realización de este trabajo de tesis, así como para la estancia de trabajo en España.

Un gran agradecimiento para todos mis hermanos que siempre me han apoyado y han estado cuando los he necesitado. Gracias por ser parte de mi familia.

A mis amigas Montse, Tamara, Ale, Judith, y Caro que siempre me dieron palabras de aliento para seguir adelante. Y muy en especial a Fabián que siempre ha sido mi apoyo y ha estado conmigo en las buenas y en las malas.

También quiero agradecer a la **Sra. Guillermina Castelazo** y familia que me permitieron trabajar los fines de semana en su casa y quitarles momentos familiares.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 Generalidades de Energía Geotérmica. Conceptos Básicos y Escenario Mundial de Investigación y Desarrollo	
1.1 Generalidades.....	6
1.2 Origen de los Sistemas Geotérmicos.....	7
1.3 Aplicación de la Energía Geotérmica en la Producción de Electricidad.....	9
1.3.1 Escenario mundial de la energía geotérmica en la producción de electricidad.....	10
1.3.2 Situación actual en México.....	12
1.4 Usos Directos de la Energía Geotérmica.....	13
1.4.1 Situación actual de los usos directos de la energía geotérmica en México.....	14
CAPÍTULO 2 Geoquímica de Lantánidos en Sistemas Geotérmicos	
2.1 Introducción.....	16
2.2 Tierras Raras o Lantánidos (Propiedades fisicoquímicas y Abundancias).....	19
2.2.1 Agrupamiento y clasificación.....	19
2.2.2 Propiedades fisicoquímicas-orbitales y radios iónicos.....	20
2.2.3 Propiedades fisicoquímicas-números de coordinación y complejos.....	21
2.2.4 Propiedades fisicoquímicas-comportamiento redox.....	22
2.2.5 Abundancias de los LN's y el proceso de normalización a contritas.....	23
2.3 Geoquímica de REE en Sistemas Geotérmicos.....	25
2.4 Métodos de Detección y Cuantificación.....	29
2.5 Métodos de Separación.....	31
2.5.1 HPLC.....	32
2.5.2 IC.....	34
2.5.3 CE.....	35

CAPÍTULO 3 Conceptos Básicos de Estadística

3.1 Introducción.....	48
3.2 Conceptos Básicos de Estadística.....	49
3.2.1 Definición de estadística.....	49
3.2.2 Definición y clasificación de datos.....	49
3.2.3 Tipos de errores.....	50
3.3 Distribuciones Estadísticas.....	50
3.4 Medidas de Tendencia Central o Parámetros de Localización.....	52
3.4.1 Media.....	52
3.4.2 Mediana.....	52
3.4.1 Moda.....	53
3.5 Medidas de Dispersión o Parámetros de Escala.....	53
3.5.1 Desviación estándar.....	53
3.5.2 Coeficiente de variación.....	53
3.5.3 Desviación estándar relativa.....	54
3.5.4 Error estándar de la media.....	54
3.5.5 Límites de confianza de la media e intervalo de confianza de la media.....	54
3.5.6 Momentos de una distribución.....	55
3.6 Propagación de errores Aleatorios.....	56
3.7 Pruebas Estadísticas de Significancia F y t -student.....	57
3.7.1 Prueba F	58
3.7.2 Prueba de t -student.....	59
3.7.3 Prueba t -student cuando las varianzas son iguales.....	59
3.8 Análisis de Varianza (ANOVA).....	60

3.9 Regresión Lineal Ordinaria (RLO).....	62
3.10 Regresión Lineal Ponderada.....	64
3.11 Aplicación de la Estadística (“Geoquimiometría”) en el Proyecto de Tesis.....	67
CAPÍTULO 4 Conceptos Básicos de Electroforesis Capilar	
4.1 Introducción.....	69
4.2 Conceptos Básicos de Electroforesis Capilar (CE).....	70
4.2.1 Difusión.....	70
4.2.2 Transporte de calor.....	71
4.2.3 Movilidades electroforéticas.....	72
4.2.4 Flujo electroosmótico.....	73
4.3 Representación Básica de un Equipo de Electroforesis Capilar.....	77
4.3.1 Capilares (tipos, dimensiones y propiedades).....	78
4.3.2 Sistema de suministro de alto voltaje con acoplamiento de electrodos.....	83
4.3.3 Sistema de almacenamiento de electrolitos y muestras.....	83
4.3.4 Sistema de inyección.....	84
4.3.5 Sistema de enfriamiento.....	87
4.3.6 Sistema de detección.....	87
4.3.7 Sistema de adquisición de datos.....	91
4.4 Proceso Básico de Acondicionamiento y Operación de un Equipo CE.....	91
4.5 Métodos de Electroforesis Capilar (CE).....	92
4.6 Conclusión del Capítulo de Generalidades de CE.....	96
CAPÍTULO 5 Análisis Químico del Grupo de los Lantánidos por Electroforesis Capilar	
5.1 Introducción.....	97
5.2 Antecedentes.....	97

5.3 Conclusión.....	101
CAPÍTULO 6 Desarrollo de una nueva metodología para la determinación de lantánidos mediante la técnica de electroforesis capilar	
6.1 Introducción.....	107
6.2 Preparación de estándares Sintéticos Primarios de LN's.....	108
6.2.1 Estándar primario I: equipo, material y reactivos químicos empleados.....	109
6.2.2 Estándar primario II: equipo, material y reactivos químicos empleados.....	112
6.3 Evaluación y Selección de Electrolitos para la Separación de LN's.....	117
6.3.1 Preparación de estándares sintéticos secundarios de LN's (solución estándar de trabajo).....	117
6.3.2 Selección de electrolitos para la separación de detección de LN's.....	117
6.3.3 Resultados experimentales de la evaluación de electrolitos.....	121
6.4 Condiciones Óptimas de CE para la Separación y Detección de LN's.....	129
6.5 Desarrollo de Nueva Metodología Experimental Cuantitativa de CE.....	134
6.6 Preparación de Curvas de Calibración.....	134
6.6.1 Regresión lineal ordinaria (RLO) - Resultados de las curvas de calibración.....	142
6.6.2 Regresión lineal ponderada (RLP) – Resultados de las curvas de calibración.....	143
6.7 Patrón de Sensibilidad (LN'S).....	148
6.8 Estimación de Límites de Detección.....	153
6.9 Evaluación de la Precisión de la Técnica.....	154
6.10 Evaluación de la Exactitud de la Técnica.....	162
CONCLUSIONES	168
RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO	171
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173
ANEXO I Y II	A-1

Listado de Figuras

Figura 1.1	Modelo conceptual de un sistema geotérmico	7
Figura 1.2	Escenario mundial de energía geotérmica	11
Figura 1.3	Incremento en la capacidad mundial instalada	11
Figura 1.4	Localización de los campos geotérmicos y las principales manifestaciones de México	12
Figura 1.5	Producción de electricidad en México en 2005	13
Figura 1.6	Usos directos de la energía geotérmica	14
Figura 2.1	Arquitectura típica de un equipo de HPLC	32
Figura 2.2	Arquitectura típica de un equipo CE	35
Figura 3.1	Distribución normal de datos univariados	51
Figura 4.1	Representación esquemática del gradiente de temperatura dentro de un capilar	71
Figura 4.2	Esquema de un electroferograma que muestra el orden de migración debido al flujo electroosmótico y a las movilidades electroforéticas	73
Figura 4.3	Representación esquemática de la migración de cationes, aniones y analitos neutros dentro de un capilar debido a sus movilidades electroforéticas y corregida por efecto del flujo electroosmótico	74
Figura 4.4	Representación esquemática de la doble capa difusa de cationes y la creación del flujo electroosmótico	74
Figura 4.5	Representación esquemática de los flujos electroosmótico e hidrodinámico en el interior de un capilar	75
Figura 4.6	Representación del flujo electroosmótico invertido en un capilar con la polaridad del voltaje invertido	77
Figura 4.7	Componentes de un equipo de electroforesis capilar	78
Figura 4.8	Representación esquemática de un capilar neutro	79
Figura 4.9	Representación esquemática de un capilar positivo	80
Figura 4.10	Representación esquemática de una inyección hidrostática por gravedad	85

Figura 4.11	Representación esquemática de una inyección hidrostática por presión	85
Figura 4.12	Representación esquemática de una inyección hidrostática por vacío	86
Figura 4.13	Inyección electrocinética o electromigración	87
Figura 4.14	Clasificación de los diferentes métodos de electroforesis capilar de acuerdo a la naturaleza química del electrolito	92
Figura 6.1	Diagrama de flujo que esquematiza la metodología “geoquimiométrica” de preparación de los estándares I y II	111
Figura 6.2	Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN’s en soluciones sintéticas stock de 10 µg/mL: A-ligeros (La-Nd); B-intermedios (Sm-Tb) y C-pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [1]	123
Figura 6.3	Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN’s en soluciones sintéticas stock de 10 µg/mL: A-ligeros (La-Nd); B-intermedios (Sm-Tb) y C-pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [2]	125
Figura 6.4	Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN’s en soluciones sintéticas stock de 0.5 µg/mL (A) y 0.25 µg/mL (B), respectivamente, y usando el electrolito [2]	126
Figura 6.5	Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN’s en soluciones sintéticas stock de 10 µg/mL: A-ligeros (La-Nd) y B-intermedios (Sm-Tb), usando el electrolito [3]	127
Figura 6.5C	Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN’s en soluciones sintéticas stock de 10 µg/mL: C-pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [3]	128
Figura 6.6	Electroferograma experimental derivado de la separación del grupo completo de LN’s en soluciones stock de 4.8 mg/mL y usando el electrolito [3]	128
Figura 6.7	Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN’s en soluciones sintéticas stock de 10 µg/mL: A-ligeros (La-Nd) y B-intermedios (Sm-Tb), usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 25 °C	130
Figura 6.7C	Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN’s en soluciones sintéticas stock de 10 µg/mL: C-pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [4] y una temperatura de capilar de 25 °C	131
Figura 6.8	Electroferograma experimental derivado de la separación del grupo completo de LN’s en soluciones stock de 4.8 mg/mL y usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C	131

- Figura 6.9 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock de ~6.0 µg/mL usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C 133
- Figura 6.10 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock de ~6.0 µg/mL usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-8A] están reportadas en la Tabla 6.10 136
- Figura 6.11 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock (~5.5 µg/mL) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-7A] están reportadas en la Tabla 6.10 136
- Figura 6.12 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock (~4.8 µg/mL) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-6A] están reportadas en la Tabla 6.10 137
- Figura 6.13 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock (~4.0 µg/mL) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-5A] están reportadas en la Tabla 6.10 137
- Figura 6.14 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock (~3.6 µg/mL) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-4A] están reportadas en la Tabla 6.10 138
- Figura 6.15 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock (~3.0 µg/mL) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-4A] están reportadas en la Tabla 6.10 138
- Figura 6.16 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock (~2.4 µg/mL) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-4A] están reportadas en la Tabla 6.10 139
- Figura 6.17 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock (~1.5 µg/mL) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-4A] están reportadas en la Tabla 6.10 139

Figura 6.18	Representación esquemática del proceso de integración de picos para la obtención del área usando un electroferograma relacionado con la separación de LN's en la solución sintética de ~6.0 µg/mL (STD-8A) a una temperatura de capilar de 15 °C y empleando el electrolito [4]. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-8A] están reportadas en la Tabla 6.10	147
Figura 6.19	Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de $_{57}\text{La}$ - $_{58}\text{Ce}$ [A] y $_{59}\text{Pr}$ - $_{60}\text{Nd}$ [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP	149
Figura 6.20	Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de $_{61}\text{Pm}$ - $_{62}\text{Sm}$ [A] y $_{63}\text{Eu}$ - $_{64}\text{Gd}$ [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP. El comportamiento del elemento $_{61}\text{Pm}$ hipotético ($_{61}\text{Pm}$ es radioactivo y no se midió)	150
Figura 6.21	Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de $_{65}\text{Tb}$ - $_{66}\text{Dy}$ [A] y $_{67}\text{Ho}$ - $_{68}\text{Er}$ [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP	151
Figura 6.22	Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de $_{69}\text{Tm}$ - $_{70}\text{Yb}$ [A] y $_{71}\text{Lu}$ - $_{72}\text{Hf}$ (?) [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP. El $_{72}\text{Hf}$ es un comportamiento hipotético pero esperado (no se midió)	152
Figura 6.23	Comportamiento del patrón de límites de detección “non-par” (“odd-even”) de LN's obtenidos mediante curvas de calibración RLP (altura y área de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE)	157
Figura 6.24	Comportamiento del patrón de límites de detección “non-par” (“odd-even”) de LN's obtenidos mediante curvas de calibración RLO (altura y área de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE)	158
Figura 6.25	Representación esquemática de la reproducibilidad (precisión) obtenida con un estándar sintético de trabajo (STD-7A) inyectado 7 réplicas de un volumen de LN's equivalente a 43.675 nL	161
Figura 6.26	Comportamiento de la exactitud de la técnica CE en la caracterización cuantitativa de LN's usados datos electroforéticos de altura de pico y las curvas de calibración individual obtenidas mediante el ajuste datos experimentales con los modelos de regresión RLO y RLP	166
Figura 6.27	Comportamiento de la exactitud de la técnica CE en la caracterización cuantitativa de LN's usados datos electroforéticos de área de pico y las curvas de calibración individual obtenidas mediante el ajuste datos experimentales con los modelos de regresión RLO y RLO	167

Listado de Tablas

Tabla 1.1	Variación de la capacidad instalada de electricidad en el mundo a partir del aprovechamiento de recursos geotérmicos en el período 1995-2005	10
Tabla 2.1	Radios iónicos de especies geoquímicas importantes de las tierras raras	21
Tabla 2.2	Complejos que forman los lantánidos en solución	22
Tabla 2.3	Abundancias relativas de los lantánidos	24
Tabla 2.4	Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE	37
Tabla 2.5	Aplicación de la cromatografía iónica (IC) para la separación y cuantificación del grupo REE	45
Tabla 4.1	Detectores comúnmente empleados en la CE y algunos límites de detección generales reportados para analitos inorgánicos	91
Tabla 5.1	Aplicación de la electroforesis capilar para la separación y cuantificación del grupo de los lantánidos	102
Tabla 6.1	Datos obtenidos en las mediciones individuales de pesos producto de la adición volumétrica sucesiva de LN's con la metodología "geoquimiométrica" usada en la preparación del estándar primario I	113
Tabla 6.2	Pesos individuales de los LN's y peso total de LN's (La-Lu) en la mezcla sintética del estándar primario I	114
Tabla 6.3	Concentraciones individuales de LN's y concentración promedio de la mezcla sintética del estándar primario I	114
Tabla 6.4	Datos obtenidos en las mediciones individuales de pesos producto de la adición volumétrica sucesiva de LN's con la metodología "geoquimiométrica" usada en la preparación del estándar primario II	115
Tabla 6.5	Pesos individuales de los LN's y peso total de LN's (La-Lu) en la mezcla sintética del estándar primario II	116

Tabla 6.6	Concentraciones individuales de LN's y concentración promedio de la mezcla sintética del estándar primario II	116
Tabla 6.7	Composición química de LN's (La-Lu) en los 8 estándares sintéticos secundarios (soluciones estándar de trabajo) preparados a partir de diluciones variables en peso del estándar primario II usando agua demonizada como diluyente	119
Tabla 6.8	Características fisicoquímicas de electrolitos (BGE) evaluados en la separación y detección del grupo completo de LN's (La-Lu) usando estándares sintéticos secundarios (soluciones estándares de trabajo)	120
Tabla 6.9	Parámetros electroforéticos calculados a partir del electroferograma experimental (Fig. 6.9) derivado de la separación del grupo completo de LN's mediante el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Otras condiciones de operación están reportadas en la Tabla 6.8	133
Tabla 6.10	Cantidades de lantánidos inyectadas (pg) en forma hidrostática, considerando volúmenes de inyección constantes y equivalentes a 43.675 nL. Estas cantidades serán empleadas para las dos tipos de curvas de calibración de LN's usando Area versus Cantidad de LN's (pg) y Altura versus Cantidad de LN's (pg)	135
Tabla 6.11	Resultados de las respuestas de altura de pico obtenidas en las pruebas de calibración de LN's y comportamiento de los errores experimentales de las desviaciones estándar y el % RSD (errores heteroscedásticos)	140
Tabla 6.12	Resultados de las respuestas de área de pico obtenidas en las pruebas de calibración de LN's y comportamiento de los errores experimentales de las desviaciones estándar y el % RSD (errores heteroscedásticos)	141
Tabla 6.13	Resultados de las regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP) obtenidas de las respuestas individuales de altura de pico de los LN's separados mediante curvas de calibración de 8 niveles de concentración y 7 réplicas de cada inyección	145
Tabla 6.14	Resultados de las regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP) obtenidas de las respuestas individuales de área de pico de los LN's separados mediante curvas de calibración de 8 niveles de concentración y 7 réplicas de cada inyección	146
Tabla 6.15	Límites de detección y cuantificación calculados mediante curvas de calibración de altura de pico usando regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP). Los límites de detección (LOD) fueron estimados con el método conocido como 3s empleando 30 réplicas del estándar de más baja concentración (STD-1A)	155

Tabla 6.16	Límites de detección y cuantificación calculados mediante curvas de calibración de área de pico usando regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP). Los límites de detección (LOD) fueron estimados con el método conocido como 3s empleando 30 réplicas del estándar de más baja concentración (STD-1A)	156
Tabla 6.17	Resultados de precisión basados en 30 inyecciones del estándar sintético de LN'S (STD-1A; 43.675 nL). Se incluyen también los límites de detección (LOD). Los resultados de precisión de respuesta están referidos a la altura de pico y corresponden únicamente a curvas de calibración ajustadas por RLP	159
Tabla 6.18	Resultados de precisión basados en 30 inyecciones del estándar sintético de LN'S (STD-1A; 43.675 nL). Se incluyen también los límites de detección (LOD). Los resultados de precisión de respuesta están referidos al área de pico y corresponden únicamente a curvas de calibración ajustadas por RLP	160
Tabla 6.19	Resultados de exactitud (% desviación del valor real) obtenidos en la caracterización química de muestras sintéticas M-1, M-2 y M-3 mediante las curvas de calibración individual de lantánidos usando las respuestas de altura de pico. Las cantidades teóricas o reales de LN's en estas muestras son reportadas en picogramos.	164
Tabla 6.20	Resultados de exactitud (% desviación del valor real) obtenidos en la caracterización química de muestras sintéticas M-1, M-2 y M-3 mediante las curvas de calibración individual de lantánidos usando las respuestas de áreas de pico. Las cantidades teóricas o reales de LN's en estas muestras son reportadas en picogramos.	165

INTRODUCCIÓN

En muchos países del mundo, incluyendo México, existe actualmente un número muy grande de sistemas hidrotermales identificados, recursos geoenergéticos renovables que algunos de ellos ya son aprovechados para la producción de energía eléctrica y otros más, que presentan un panorama de explotación muy promisorio para ayudar a mitigar una posible crisis energética en el futuro (Hiriart & Gutiérrez-Negrín, 2003; Bertani, 2005; Gutierrez-Negrín & Quijano-León, 2005; Köse, 2005; Lund et al., 2005).

El potencial geoenergético de estos sistemas ha motivado que se lleven a cabo numerosas investigaciones encaminadas al estudio de la geoquímica de rocas y fluidos con el objeto de entender los procesos fisicoquímicos-termodinámicos que gobiernan en los yacimientos geotérmicos productores (Nicholson, 1993). Entre estos procesos destacan: (i) la estimación de las temperaturas de fondo de los sistemas geotérmicos (Verma & Santoyo, 1997; Pang & Reed, 1998); (ii) la solución de algunos problemas que afectan a la exploración y explotación de estos recursos geotérmicos (p. ej., incrustación, corrosión, identificación de zonas de recarga del yacimiento: Lichti & Wilson, 1999); (iii) el estudio de la interacción roca-fluido para la determinación de coeficientes de partición o transporte; (iv) en el estudio del impacto ambiental producido por el aprovechamiento de esta energía en la generación de energía eléctrica (Bargagli et al., 1997; Arnórsson, 2000); (v) la evaluación de la producción y recarga de fluidos en los yacimientos (p. ej., Nieva et al., 1987; Verma et al., 1989); entre otros.

La geoquímica de rocas y fluidos, como herramienta fundamental de exploración y explotación, se ha concentrado rutinariamente en la caracterización químico-cuantitativa de elementos mayores en rocas (Potts, 1987), y de las principales especies iónicas disueltas en los fluidos que circundan a las rocas (Torres et al., 1993). Estas herramientas, si bien han alcanzado una fase de desarrollo y madurez suficiente para llevar a cabo las tareas de exploración y explotación de los sistemas geotérmicos, todavía presentan algunas limitaciones relacionadas particularmente con el estudio de los elementos traza (p. ej., los elementos tierras raras o lantánidos) que también coexisten en estos sistemas. Investigaciones sobre la geoquímica de lantánidos en rocas y fluidos geotérmicos es una tarea científica compleja que requiere: (i) de la evaluación y disponibilidad de nuevas metodologías geoanalíticas confiables para su determinación; (ii) del conocimiento de los principales procesos de interacción agua-roca (geoquímicos y termodinámicos); y (iii) de los patrones de distribución y/o partición que siguen estos elementos en dichos sistemas geoenergéticos.

La geoquímica de los lantánidos en fluidos no ha obtenido aplicaciones importantes en el estudio de yacimientos geotérmicos debido precisamente a las limitaciones analíticas para determinar su composición en niveles traza de concentración (Santoyo et al., 2000; Verma et al., 2000; Santoyo & Verma, 2003; Santoyo et al., 2006). Este problema analítico explica el avance muy lento reflejado en la escasa literatura y por lo tanto, una aplicación poco explorada en estudios de este tipo hacia la geotermia. Sin embargo, es importante mencionar que empiezan a reportarse algunos trabajos en la literatura, en donde se puede observar una importante y promisoría aplicación de la geoquímica de lantánidos en el estudio de los yacimientos geotérmicos (p. ej., Lewis et al., 1997, 1998; Kühn et al., 1998; Terakado & Fujitani, 1998; Möller et al., 2003, 2004, Sanada et al. 2006). Seguramente, esta aplicación se incrementará una vez que se evalúen y se desarrollen nuevas técnicas geoanalíticas más confiables para su determinación, lo cual se convierte consecuentemente en un importante reto de investigación para la geoquímica analítica.

En este contexto, la evaluación y el desarrollo de nuevas técnicas para el análisis de lantánidos a niveles traza, tanto en roca como en fluidos, es limitada y se ve grandemente afectada por: (a) la disponibilidad de infraestructura analítica de reciente tecnología y de muy alto costo, como lo son por ejemplo, espectrómetros de masas con acoplamiento inductivo de fuente de plasma (“*inductively-coupled plasma-mass spectrometry*”, *ICP-MS*) o los espectrómetros de emisión atómica (“*inductively-coupled plasma-mass spectrometry*”, *ICP-AES* o *ICP-OES*); (b) los problemas de baja sensibilidad (y por ende, los límites de detección muy altos) exhibidos por técnicas de menor costo (p. ej., cromatografía de líquidos, electroforesis capilar, etc.); y (c) por los problemas de interferencia de matriz típicamente encontrados en los materiales geológicos y provocados por su naturaleza química muy compleja (Santoyo et al., 2000; Verma et al., 2002).

En forma concreta, la determinación de los lantánidos en los materiales geológicos (rocas y fluidos) requiere de técnicas geoanalíticas muy sensibles que permitan su detección en bajos niveles de concentración que van desde ppm (mg/kg) hasta ppt (ng/kg; Kühn et al., 1998). A la fecha, se han desarrollado una gran variedad de técnicas analíticas para la determinación de los lantánidos (ver por ejemplo las reseñas y compilaciones reportadas por: Kantipuly & Westland, 1988; Rao & Biju, 2000; Nash & Jensen, 2001; Verma et al., 2002 y Verma & Santoyo, 2006). No obstante el importante avance mostrado en el desarrollo de estas técnicas analíticas (sobre todo las basadas en espectrometría de masas, p. ej., *ICP-MS* o *ICP-AES*), la aplicación generalizada de éstas ha sido limitada, sobre todo en países en vías de desarrollo, en donde las inversiones económicas para la compra de equipo instrumental muy costoso representa un serio problema o limitación (Verma et al., 2000).

De hecho, la mayoría de las técnicas instrumentales desarrolladas presentan la desventaja de ser herramientas analíticas de muy alto costo, debido a los excesivos gastos asociados con la inversión, calibración y operación de estos equipos.

Ante esta problemática, la necesidad de disponer técnicas confiables (exactas, precisas, rápidas y de menor costo), con estos fines de aplicación, todavía persiste y se mantiene vigente como un reto analítico por alcanzar (Verma et al., 2000; Santoyo & Verma, 2003; Verma et al., 2006). Esta necesidad ha motivado a científicos de todo el mundo a continuar investigando y desarrollando nuevas metodologías analíticas, de bajo costo, que permitan llevar a cabo esta importante tarea científica. En este escenario, los métodos analíticos de separación han mostrado ser técnicas alternativas adecuadas al ofrecer una buena sensibilidad (en cuanto a la disposición de límites de detección apropiados), y sobretodo, ser herramientas de muy bajo costo como para utilizarse confiablemente en la determinación de los lantánidos en una amplia variedad de matrices. Entre estas técnicas destacan: la cromatografía de líquidos, conocida mejor por su acrónimo en inglés HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*); la cromatografía iónica, con acrónimo IC (*Ion Chromatography*); y la electroforesis capilar, con acrónimo CE (Capillary Electrophoresis): Verma & Santoyo, 2006).

Atendiendo a esta introducción, en el presente trabajo de tesis se llevó cabo un proyecto de investigación encaminado a la evaluación y desarrollo de una nueva metodología basada en la técnica de electroforesis capilar (CE) para la determinación de la composición de lantánidos en estándares sintéticos.

Específicamente, los objetivos propuestos del proyecto de tesis de maestría fueron:

- (i) Preparar nuevos materiales geoquímicos sintéticos de lantánidos a partir de estándares internacionales certificados y usando conceptos de Geoquimiometría para el transporte de errores, la determinación de la incertidumbre en la concentración de los estándares y a partir de esto, garantizar la calidad de los datos en los trabajos experimentales;
- (ii) Evaluar la técnica de electroforesis capilar para buscar su aplicación en la separación y detección del grupo completo de lantánidos en estándares sintéticos;
- (iii) Desarrollar nuevas metodologías óptimas y calibradas de electroforesis capilar para la determinación de lantánidos mediante una detección UV-Vis, incluyendo la determinación de los límites de detección, así como la aplicación de la regresión lineal ponderada para la construcción de las curvas de calibración respectivas y la determinación de la precisión y exactitud de los análisis químicos;

- (iv) Demostrar o comprobar la hipótesis sobre la existencia de un patrón sistemático de “zig-zag” en las sensibilidades y límites de detección de los lantánidos observado y descubierto por primera vez en el mundo por el grupo de Geoenergía del CIE-UNAM, y finalmente;
- (v) Aplicar las metodologías geoquimiométricas desarrolladas a la caracterización químico-cuantitativa de lantánidos en muestras de estándares sintéticos mediante la técnica de electroforesis capilar.

Justificación del Proyecto de Investigación

En México, a la fecha, no existen antecedentes sobre estudios relacionados con la detección y evaluación del comportamiento de los lantánidos en fluidos de los sistemas geotérmicos. Evidentemente y tal como se mencionó, esto es debido a la falta de metodologías analíticas confiables y de alta sensibilidad que permitan separar estos elementos en muestras de fluidos geotérmicos y alcanzar los límites de detección requeridos en los niveles de concentración que se presentan naturalmente en estos sistemas geotérmicos. La determinación de estos elementos es fundamental para toda investigación sobre el estudio del comportamiento y distribución de estos elementos traza en fluidos de sistemas geotérmicos. De hecho, esta investigación servirá como punto de partida para evaluar el uso de la geoquímica de elementos traza (en especial los lantánidos) en fluidos de sistemas geoenergéticos.

Estructura del proyecto de tesis

Este trabajo de tesis incluye una introducción, seis capítulos sobre conceptos, desarrollo metodológico del proyecto de investigación, resultados e interpretación, conclusiones y una sección sobre referencias bibliográficas al estado del arte. En la introducción, se describen los antecedentes de la tesis, en la cual se plantea claramente el problema y los objetivos que se esperan obtener del proyecto de investigación, su justificación y la estructura de la tesis de maestría.

En el Capítulo 1 se presentan generalidades sobre la energía geotérmica, que incluyen el origen de esta energía renovable, los diferentes tipos de sistemas geotérmicos que se explotan para la generación de energía eléctrica y para usos directos, y finalmente, el escenario mundial de desarrollo, con un particular énfasis en presentar la situación actual de México en el renglón geoenergético.

En el Capítulo 2 se describen las propiedades fisicoquímicas de los lantánidos y algunos estudios preliminares sobre la geoquímica y el comportamiento de estos elementos traza en los sistemas geotérmicos. Adicionalmente, se presenta una revisión en el estado del arte sobre estudios de geoquímica analítica orientados a la caracterización química de los lantánidos.

En el Capítulo 3 se presentan conceptos básicos de la estadística, específicamente sobre metodologías geoquimiométricas usadas para llevar a cabo correctamente el análisis de datos geoquímicos, así como una aplicación de éstas en el desarrollo de una nueva metodología analítica de electroforesis capilar para el análisis de lantánidos en estándares sintéticos.

En el Capítulo 4 se describen conceptos básicos sobre la técnica de electroforesis capilar, conjuntamente con una revisión en el estado del arte sobre el desarrollo de este tipo de metodologías para el análisis de lantánidos en una amplia variedad de matrices químicas.

En el Capítulo 5 se describe la evaluación y el desarrollo de una nueva metodología geoanalítica para la determinación de lantánidos, la cual incluye la selección de electrolitos y el establecimiento de los principales parámetros de operación de los análisis, así como los resultados encontrados en la separación y detección de los lantánidos. Asimismo, se hace un énfasis particular en las técnicas geoquimiométricas de preparación de los estándares, la preparación de curvas de calibración que incluyan la evaluación de los errores asociados a las mediciones realizadas, la cuantificación de los límites de detección y la determinación de la precisión y exactitud asociada con la técnica desarrollada.

En el Capítulo 6 se presentan algunos resultados relacionados con la aplicación de la nueva metodología desarrollada para el análisis de algunos materiales geológicos sintéticos. Finalmente, en la sección de conclusiones se resumen los principales resultados obtenidos del trabajo de investigación y los trabajos científicos que se han derivado de esta investigación (a publicarse en revistas internacionales), así como algunas recomendaciones para trabajo futuro en esta promisoriosa línea de investigación.

CAPÍTULO 1

Generalidades de Energía Geotérmica

Conceptos Básicos y Escenario Actual de Investigación y Desarrollo

1.1 Generalidades

La palabra geotermia proviene de los vocablos griegos “Geos”= Tierra y “Termos”= Calor, de ahí que sea definida como la energía térmica o calor natural que proviene del interior de la Tierra. Como ciencia se refiere al estudio y utilización de la energía térmica que transportada a través de la roca y/o fluidos, se desplaza del interior de la corteza terrestre hacia los niveles superficiales de la misma, dando origen a los sistemas geotérmicos (Goff & Janik, 1999; Kutscher, 2000; Verma & Santoyo, 2000).

La energía geotérmica es inmensa y considerada como una fuente de energía casi inagotable debido a las temperaturas encontradas en el núcleo (~5000°C a ~6370 km) y al flujo de calor continuo que existe desde el centro de la Tierra hacia sus estratos superiores. Esto se refleja generalmente, en gradientes geotérmicos que pueden estar en el intervalo de ~30°C/km (Verma & Santoyo, 2000), hasta de ~125°C/km (Saito et al., 1998; Saito & Sakuma, 2000). Estas características térmicas la ubican en la actualidad como una de las fuentes renovables de energía de mayor importancia y madurez tecnológica para satisfacer en el futuro la demanda creciente de energía (Hammons, 2004; Bertani, 2005; Köse, 2005; Lund et al., 2005).

Hasta ahora, la utilización de esta energía ha estado limitada a regiones con condiciones térmicas, geológicas y geohidrológicas favorables para su aprovechamiento, que deben su existencia principalmente a la presencia de una fuente primaria de calor o intrusión magmática en proceso de enfriamiento (ver Fig. 1.1). Este material magmático asciende del interior de la Tierra a través de fracturas o fallas en la corteza, el cual, al no poder llegar hasta la superficie, tiende acumularse debajo de ésta (a profundidades entre los 5 y 10 km) para calentar grandes regiones de roca y los depósitos de fluido (agua o salmuera) acumulado en ellas, dando origen a los sistemas geotérmicos.

1.2 Origen de los Sistemas Geotérmicos

Un sistema geotérmico es concebido como un yacimiento o reservorio el cual consiste de vapor originado por la ebullición de agua presente en horizontes de roca profunda, que asciende a través de fracturas hasta zonas cercanas a la superficie, donde se condensa y se drena en fase líquida a través de la roca matriz siguiendo un patrón de flujo a contracorriente (White et al., 1971; Santoyo, 1991). Atendiendo a este modelo conceptual típico, un sistema geotérmico está básicamente constituido por 3 elementos principales: (i) una fuente primaria de calor o intrusión magmática; (ii) un reservorio o yacimiento (receptor de calor) con rocas permeables dentro de las cuales circula el fluido geotérmico (con una recarga posible de origen meteórico, marino, fósil o magmático), el cual deberá localizarse a una profundidad que haga económica su extracción mediante pozos perforados; y (iii) una capa sello o cobertura impermeable sobre el yacimiento que impida la pérdida de calor por escape de los fluidos hacia la superficie, y disminuya la mezcla de aguas frías superficiales con el fluido geotérmico (Fig. 1.1). La composición química del fluido geotérmico está caracterizada por agua (fase líquida o vapor, dependiendo de sus condiciones de presión y temperatura), iones o sales (elementos mayores, tales como: aniones y cationes; y elementos traza entre los cuales destacan las tierras raras o lantánidos y los elementos metálicos) y gases (CO_2 , H_2S , NH_3 , He , H_2 , N_2 , Ar , CH_4 , ^{222}Rn y algunas trazas de hidrocarburos; Ellis & Mahon, 1964; Santoyo et al., 1991; Nicholson, 1993; Arnórsson, 2000).

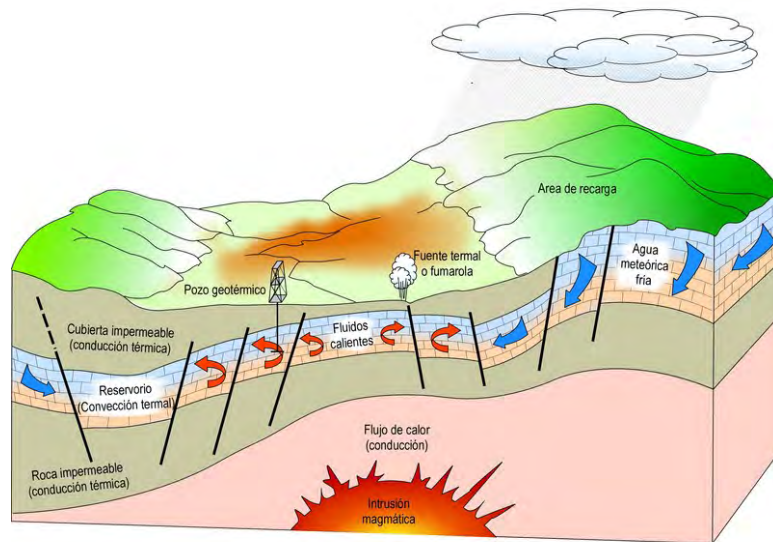


Fig. 1.1 Modelo conceptual de un sistema geotérmico (Modificado de: International Geothermal Association, 2006)

A la fecha se han detectado 5 tipos de sistemas geotérmicos: (a) hidrotermales; (b) roca seca caliente; (c) geopresurizados; (d) marinos y (e) magmáticos; siendo los hidrotermales los más explotados comercialmente para fines de generación de energía eléctrica y de usos directos; Ellis & Mahon, 1977; Wholetz, 1992, Goff & Janik, 1999; Dippipo, 2005.

(a) Sistemas Hidrotermales. Este tipo de sistemas se pueden clasificar a su vez en:

- (1) Vapor dominante. Sistemas de alta entalpía, generalmente de vapor seco [p. ej., Los Geysers en Estados Unidos (Hodgson, 1999) y Larderello en Italia (Hammons, 2004); por citar algunos].
- (2) Líquido dominante- Sistemas de alta entalpía. Caracterizados por fluidos o salmueras con temperaturas entre los 200 y 350° C [p. ej., Cerro Prieto en México (Gutierrez-Negrín & Quijano-León, 2005), Wairakei en Nueva Zelanda (White & Hunt, 2005), y Tiwi en Filipinas (Xu et al., 2004); por citar algunos].
- (3) Líquido dominante- Sistemas de baja entalpía. Tipificados por salmueras calientes con temperaturas entre los 100 y 200° C (p. ej., Heber en EUA y Yangbajin en China (Lund et al., 2005); por citar algunos).

(b) Sistemas de Roca Seca Caliente. Estos sistemas se caracterizan por regiones de roca con alto contenido de calor pero que no cuentan con suficiente fluido para facilitar su extracción. El aprovechamiento de éstos requiere de la perforación de pozos muy profundos (hasta de 5 km) y de la inyección de fluido para la extracción de su energía, razones por las cuales son poco explotados (Tenzer, 2001). Sin embargo, ante una posible crisis energética (debido a un inminente agotamiento de las reservas del petróleo), éstos podrían contribuir a la solución de este problema. Se ha estimado que la energía almacenada en estos sistemas equivale a más de 500 veces la energía de los yacimientos de gas y de petróleo del mundo, lo que habla de un importante recurso disponible (Baria et al., 2000; Kaieda et al., 2000; Kutscher, 2000; Wan et al., 2005).

(c) Sistemas geopresurizados. Sistemas que contienen agua y metano a alta presión (~700 bar) y una mediana temperatura (150°C), características que han limitado su aplicación en la industria de generación geotermoeléctrica. Aún no han sido explotados comercialmente (Barbier, 1997; Kutscher, 2000).

(d) Sistemas marinos. Sistemas de alta entalpía existentes en el fondo del mar a profundidades de ~ 2600 m, y manifestados como chimeneas hidrotermales con temperaturas medidas hasta de 350° C (Mercado, 1990; 1993; Suárez, 2000; Valsami-Jones et al., 2005). A pesar de su existencia, estos sistemas han sido poco estudiados y por tanto, no han sido explotados a la fecha.

(e) Sistema magmáticos. Sistemas de roca fundida existentes en aparatos volcánicos activos o a gran profundidad en zonas de debilidad cortical. Posiblemente el atractivo más importante de este recurso sean las muy altas temperaturas encontradas (≥ 800 °C; Hammersley & DePaolo, 2006). En la actualidad no se explotan comercialmente por no disponer de una tecnología apropiada, ni de los materiales capaces de soportar las altas temperaturas, con excepción en Hawaii.

1.3 Aplicación de la Energía Geotérmica en la Producción de Electricidad

Indudablemente, uno de los usos más importantes de la energía geotérmica es la producción de electricidad. Dentro de este escenario, la explotación de esta energía es posible cuando se tienen reservorios (depósitos de fluido) con condiciones óptimas de temperatura (> 200 °C), profundidad (< 3.5 km), recarga de fluido y zonas de mediana a muy alta permeabilidad y porosidad, entre otras condiciones (Verma & Santoyo, 2000). El aprovechamiento de esta energía finalmente se logra cuando se transporta eficientemente el fluido endógeno (vapor o mezcla de agua-vapor) hacia la superficie (a través de pozos perforados) y cuando se logra extraer y convertir la mayor parte de su energía térmica en energía mecánica y posteriormente en energía eléctrica. Generalmente, los procesos de conversión se logran obtener a través de plantas de vapor, “flasheo” de vapor y de ciclo binario (Barbier, 1997, 2002; Gawlik & Kutscher, 2000; Köse, 2005). En las plantas de vapor seco el vapor es extraído de los pozos y llevado directamente a la turbina. Las plantas de “flasheo” o de separación de vapor, son aplicables a yacimientos de líquido dominante en donde los pozos producen una mezcla de agua-vapor, que requiere por ende un proceso de separación para la obtención de vapor y su transporte final hacia los sistemas de turbogeneración (Goff & Janik, 1999; DiPippo, 2005). Finalmente, las plantas de ciclo binario son apropiadas para la explotación de los yacimientos geotérmicos de líquido dominante de baja o mediana entalpía. En estas plantas, el calor que se obtiene del fluido geotérmico se transmite mediante el intercambio de calor a un fluido de trabajo secundario con un menor punto de ebullición (refrigerante). El fluido de trabajo se expande en una turbina, se condensa y se recalienta en otro ciclo termodinámico (Gawlik & Hassani, 1998; Köse, 2005).

1.3.1 Escenario mundial de la energía geotérmica en la producción de electricidad

Hoy en día, muchos países desarrollados y otros en vías de desarrollo han experimentado incrementos significativos en su capacidad instalada de generación de energía eléctrica a partir del aprovechamiento de los recursos geotérmicos (Fig. 1.2). Según datos reportados en la literatura, los incrementos promedios mundiales experimentados en este renglón energético, durante los períodos 1980-1985, 1985-1990, 1990-1995, 1995-2000 y 2000-2005, exhibieron valores del 22.6%, 22.4%, 17.2%, 16.7% y 13.0%, respectivamente (Hutter, 2001; Bertani, 2005). Estos porcentajes claramente evidencian el acelerado crecimiento en el uso de esta fuente energética con fines de generación (Fig. 1.3).

Datos actualizados de las capacidades instaladas y las tasas de crecimiento observadas en la generación de electricidad de 24 países en el período 2000-2005 son mostrados en la Tabla 1.1. Como puede observarse, la capacidad actual de producción geotermoléctrica instalada a nivel mundial es de ~ 8933 MW_e (Bertani, 2005). Datos reportados por el mismo autor indican que la contribución de la geotermia en la producción mundial de electricidad (56786 GWh/año) es aproximadamente el 0.4 % de la producción mundial neta de electricidad (15.8 millones de GWh/año).

Tabla 1.1 Variación de la capacidad instalada de electricidad en el mundo a partir del aprovechamiento de recursos geotérmicos en el período 1995-20005 (modificada de: Bertani, 2005).

País	1995 (MW _e)	2000 (MW _e)	2005* (MW _e)	Producción anual de energía** (GWh/año)
Estado Unidos (EUA)	2,817	2,228	2,564	17,917
Filipinas	1,227	1,909	1,930	9,253
México	753	755	953	6,282
Indonesia	310	589	797	6,085
Italia	632	785	791	5,340
Japón	414	547	535	3,467
Nueva Zelanda	286	437	435	2,774
Islandia	50	170	202	1,483
Costa Rica	55	143	163	1,145
El Salvador	105	161	151	967
Kenia	45	45	129	1,088
Rusia	11	23	79	85
Nicaragua	70	70	77	271
Guatemala	0	33	33	212
China	29	29	28	96
Turquía	20	20	20	105
Portugal	5	16	16	90
Francia	4.2	4.2	15	102
Etiopía	0	7.3	7.3	0
Papua Nueva Guinea	0	0	6	17
Austria	0	0	1.2	3.2
Tailandia	0.3	0.3	0.3	1.8
Australia	0.2	0.2	0.2	0.5
Alemania	0	0	0.2	1.5
TOTAL	6,833	7,972	8,933	56,786

*Datos referidos al inicio del 2005; ** datos compilados al 2003.

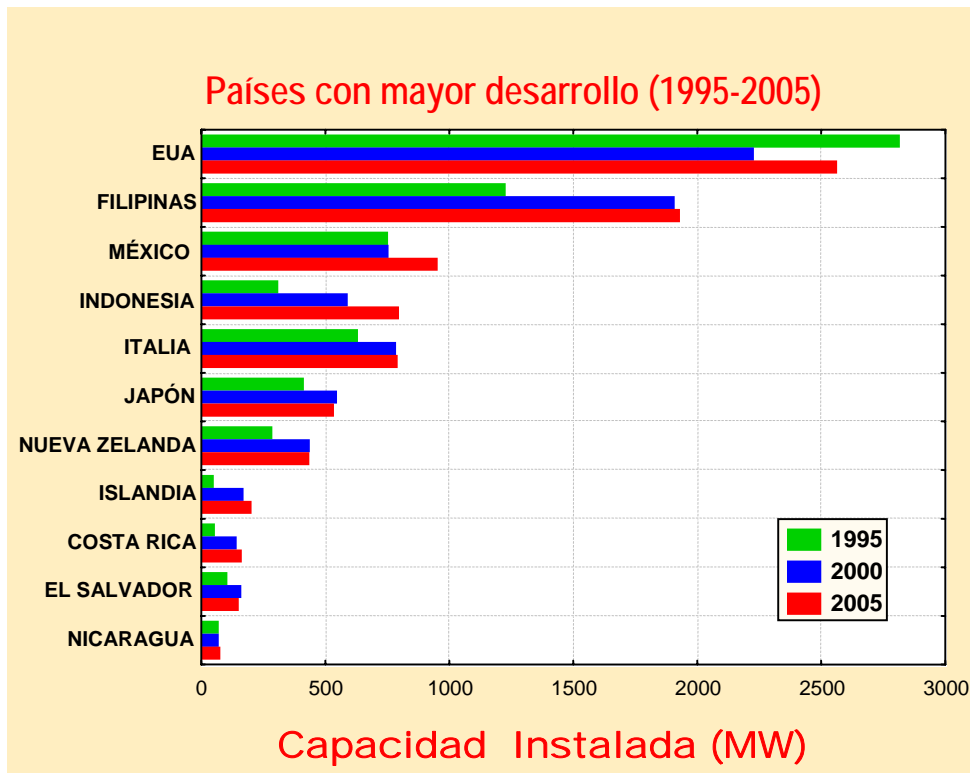


Fig. 1.2 Escenario mundial de energía geotérmica (Datos compilados de: Bertani, 2005).

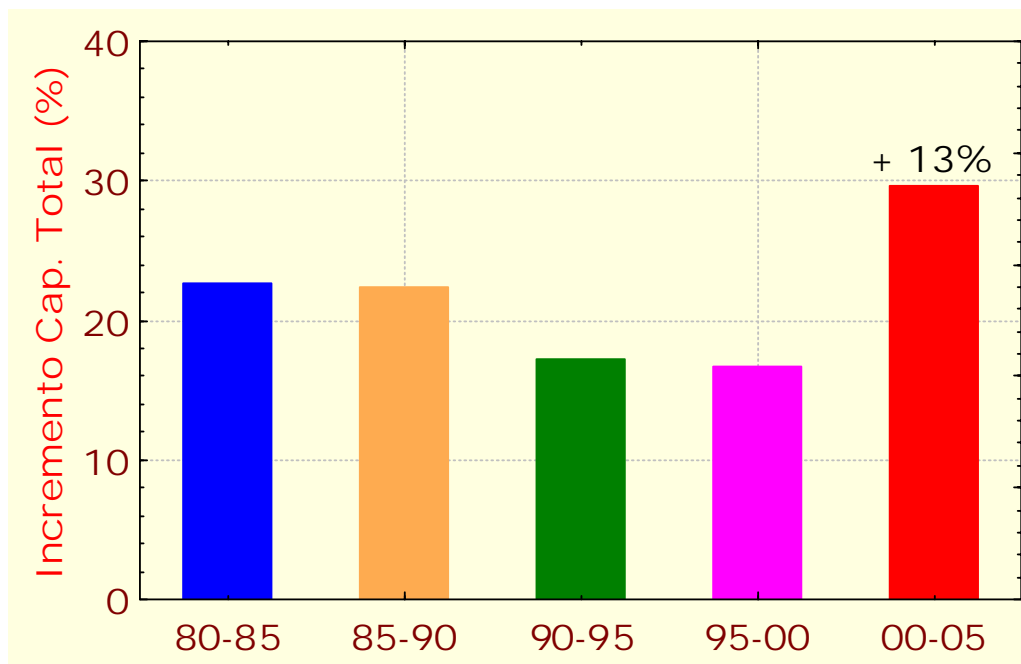


Fig. 1.3 Incremento en la capacidad mundial instalada (Datos compilados de: Bertani, 2005).

1.3.2 Situación actual en México

México cuenta con un potencial geoenergético inmenso ya que ha sido favorecido por la naturaleza por la presencia de más de 300 focos termales (Fig. 1.4), identificados a lo largo de su territorio por la Comisión Federal de Electricidad, CFE (Quijano-León & Gutiérrez-Negrín, 2000), estos focos termales han sido causados por el vulcanismo y la tectónica. La explotación comercial de la energía geotérmica con fines de generación eléctrica se inició a finales de 1959 en Pathé, Hidalgo, con una producción de ~ 3.5 MW (Gutiérrez-Negrín et al., 2000). Actualmente, México cuenta con una capacidad instalada 953 MW_e, lo cual le permite ocupar el tercer lugar a nivel mundial en este renglón geoenergético (ver Tabla 1.1). Estos índices de producción los ha logrado a través de la explotación de los campos geotérmicos de: Cerro Prieto, en Baja California (720 MW_e); Los Azufres, en Michoacán (188 MW_e); Los Humeros, en los límites de Puebla y Veracruz (35 MW_e), y Las Tres Vírgenes, en Baja California Sur (10 MW_e; Gutiérrez-Negrín & Quijano-León, 2005; Bertani, 2005). Esta producción de energía eléctrica representa aproximadamente el 2% de la capacidad total instalada (45,872 MW_e) en México, como puede observarse en la Fig. 1.5 (CFE, 2005). Los datos de producción obtenidos a la fecha indican que la capacidad instalada será incrementada en el 2010, teniendo como meta alcanzar una producción de 1,078 MW_e, (esto es un 13.1 % más de la capacidad actual), a través de la instalación de 125 MW_e adicionales. Dentro de esta cifra cabría destacar la reincorporación a la generación por parte del campo geotérmico La Primavera, en Jalisco (Gutiérrez-Negrín & Quijano-León, 2005).



Fig. 1.4 Localización de los campos geotérmicos y las principales manifestaciones termales de México.

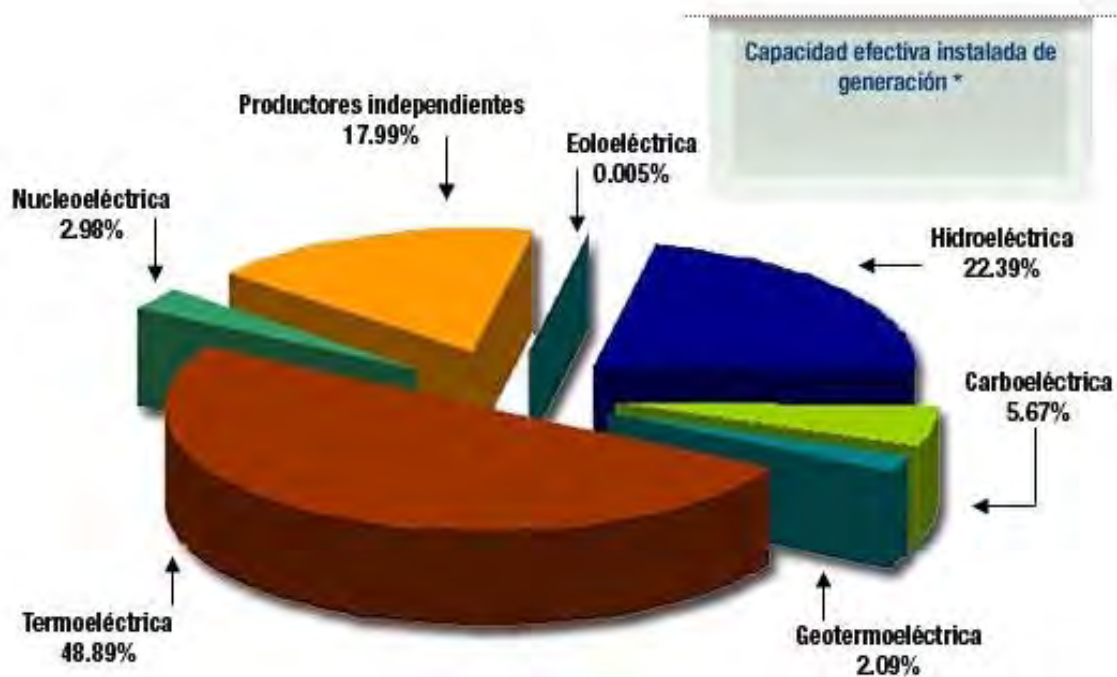


Fig. 1.5 Producción de electricidad en México en 2005 (Datos reportados por CFE, 2005).

1.4 Usos Directos de la Energía Geotérmica

A pesar de que la aplicación principal de la energía geotérmica ha sido la producción de electricidad, en algunos países (p. ej., USA, Islandia, entre otros) se ha experimentado otro tipo de aplicaciones conocidas como usos directos con importantes contribuciones al ahorro de energéticos de estos países (Lund & Boyd, 2001; Dickson & Fanelli, 2005; Lund et al., 2005). Básicamente, las aplicaciones se caracterizan por aprovechar al máximo la energía térmica contenida en los fluidos de desecho, o simplemente en explotar los recursos geotérmicos de baja entalpía (<200 °C). Entre las aplicaciones más importantes destacan: (i) las bombas de calor para la purificación de efluentes (con temperatura del fluido de 100-200 °C); (ii) el calentamiento de espacios o viviendas (50-100 °C); (iii) el calentamiento de invernaderos (50-100 °C); (iv) la acuicultura (hasta de 35 °C); (v) la agricultura (producción de productos fertilizantes: 100-180 °C); (vi) los procesos industriales (empaquetado de alimentos, obtención de azúcar, fabricación de papel, productos químicos; 100-180 °C); (vii) los baños termales medicinales y con fines turísticos (hasta de 50 °C); y (viii) la producción de aire acondicionado por absorción (100-180 °C).

Según datos reportados por Lund et al. (2005), la capacidad total instalada para usos directos alcanzó los 28,268 MWt, dentro de los cuales destaca la producida a través de bombas de calor (las cuales se utilizan para calentar o enfriar viviendas y edificios; Hepbasli & Akdemir, 2004). Asimismo, según estos mismos autores, la energía geotérmica actualmente utilizada en usos directos es del orden de 273,372 TJ/año, ~143% y ~43% mayor a la empleada en 1995 y 2000, respectivamente (Fig. 1.6). Esta cantidad de energía es equivalente a un ahorro anual de combustibles fósiles de ~ 170 millones de barriles de petróleo (25.4 millones de toneladas) y una disminución de ~ 24 millones de toneladas de emisiones de carbón hacia la atmósfera.

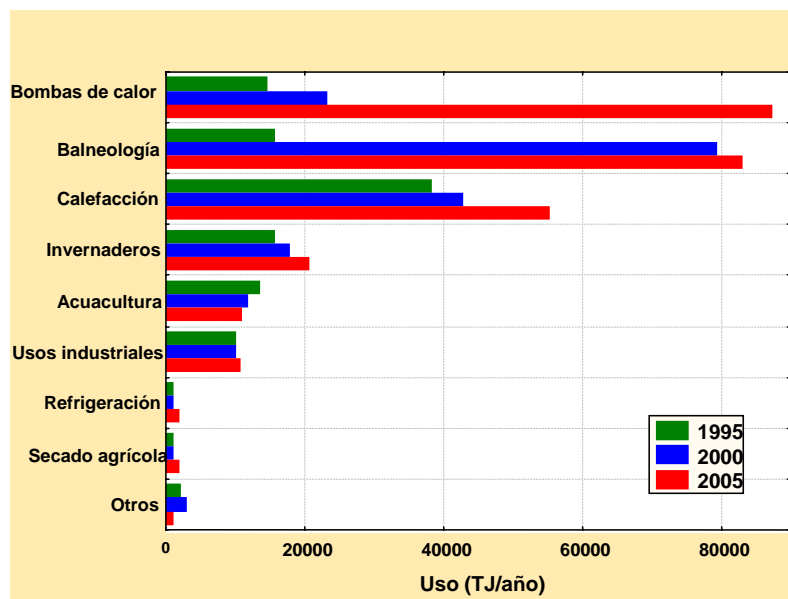


Fig. 1.6 Usos directos de la energía geotérmica.

1.4.1 Situación actual de los usos directos de la energía geotérmica en México

En México, la energía geotérmica generalmente se utiliza para producir electricidad, con sólo algunos casos aislados de usos directos, los cuales han sido reportados en algunos proyectos piloto efectuados en los yacimientos de Los Azufres y Los Humeros (Gutiérrez-Negrín & Quijano-León, 2005). Existen muchos lugares donde el agua termal es utilizada para fines de recreación (balnearios) o tratamientos medicinales. De hecho, la balneología se encuentra distribuida en más de 160 lugares hidrotermales localizados en 19 estados de la República Mexicana y constituye ~99.6% de los usos directos censados actualmente de la energía geotérmica (1913 TJ/año). Las bombas de calor geotérmicas aún no se han desarrollado en México, pero se espera que en un futuro sea una de las principales aplicaciones, como lo permite prever el crecimiento experimentado en los USA (31,239 TJ/año; Lund et al., 2005).

Considerando el desarrollo mundial de la energía geotérmica y los diferentes resultados tecnológicos alcanzados a la fecha, podemos resumir en este capítulo que esta energía ha mostrado una buena madurez tecnológica, tanto en la generación de energía eléctrica, como en los usos directos. La energía geotérmica ha impactado sensiblemente en los programas de ahorro de energía (o de combustibles fósiles) en los países que explotan sus recursos. Sin embargo, es importante resaltar que existen todavía necesidades de estudios (geoquímicos, geológicos y geofísicos) y herramientas más efectivas para la exploración y explotación que puedan garantizar la correcta identificación de nuevos sitios geotérmicos, así como la detección de las zonas productoras de este recurso. Aunado a esto, se requieren soluciones a problemas aún no resueltos en la industria geotérmica (p. ej. los problemas de incrustación y corrosión en equipo y materiales de conducción), que impiden a ésta alcanzar un estándar altamente competitivo, particularmente en lo que se refiere al abatimiento de costos de producción (exploración y explotación de sus recursos).

En este contexto de necesidades científicas de la geotermia y específicamente dentro de los estudios geoquímicos requeridos, se ubica el desarrollo de nuevas metodologías analíticas para la cuantificación confiable de algunos elementos traza presentes en los procesos de interacción roca-fluido (p. ej. Lantánidos; Buchmeiser, 2001; Santoyo & Verma, 2003; Santoyo et al., 2006). Tal y como se mencionó en la introducción, la geoquímica de elementos traza requiere la disponibilidad de técnicas confiables para determinar correcta y confiablemente los elementos traza presentes en los sistemas roca-fluido, actividad que es considerada de suma complejidad debido a la naturaleza química y a los bajos niveles de concentración presentes en las matrices geotérmicas, con lo cual se justifica plenamente la realización del presente trabajo de investigación.

CAPÍTULO 2

Geoquímica de Lantánidos en Sistemas Geotérmicos

2.1 Introducción

Los elementos traza son aquellos elementos que se encuentran presentes en los minerales en cantidades muy pequeñas y por ende no se incluyen en su fórmula química (Marshall & Fairbridge, 1998). Estos elementos tienen una composición química o disponibilidad en la corteza terrestre < 0.1 % en peso (Brownlow, 1979). Los elementos traza que comúnmente se utilizan en estudios de ciencias de la Tierra, incluyen principalmente a el grupo de las tierras raras o lantánidos (La, Ce, Nd, Pr, Gd, Dy, Er, Yb, Eu, Ho, Tb, Tm y Lu), Y, Nb, Ba, Sr, Zr, Cr, V, Rb, Zn, Ni, Cu, Co, Nb, Li, Sc, Ga, Pb, Th, Hf, U, Ta, Cs, Zr, entre otros (Rollinson, 1993; Wedephol, 1995; Santoyo et al., 2000b). El análisis químico y el comportamiento de la composición de los elementos traza ha tenido una fuerte aplicación en procesos geológicos relacionados principalmente con estudios geoquímico-cuantitativos de rocas, entre los cuales se pueden citar, por ejemplo, estudios de la génesis y evolución de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias (Ionov et al., 2006; Sandeman, 2006; Schulz et al., 2006).

En las últimas décadas, ha crecido significativamente el interés de estudiar la geoquímica de algunos elementos traza, especialmente la del grupo de tierras raras o lantánidos, en donde la medición de los fraccionamientos de dichos elementos es muy importante para dilucidar la génesis de las rocas o minerales, los mecanismos de fraccionamiento, la historia geoquímica de las rocas alteradas, y las condiciones físico-químicas bajo las cuales imperó el proceso de interacción roca-fluido (Ling & Liu, 2002; Möller, 2002). El uso de la geoquímica de tierras raras, como trazadores naturales, ha sido esencial para entender y explicar la naturaleza y origen de los procesos que ocurren en los sistemas geológicos (Verma, 1991a, 1991b; Verma et al., 2000; Chaillou et al., 2006). Existen otras aplicaciones secundarias en donde la composición de estos elementos y sus propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas y ópticas tienen implicaciones en otros campos científicos y tecnológicos, entre los cuales destaca el desarrollo e innovación de materiales superconductores (Gettar et al., 1999; Rao & Biju, 2000; Buchmeiser, 2001), así como los estudios ambientales asociados con la industria nuclear y la agricultura, en donde se necesita conocer las movilidades químicas de las tierras raras y los procesos de interacción roca-fluido para poder controlar la disposición de los desechos en el subsuelo (Wood et al., 1997; Hu et al., 2002; Tyler, 2004).

En el contexto de aplicaciones geológicas, la determinación experimental de las abundancias de lantánidos en problemas petrogenéticos, se ha enfocado al estudio evolutivo de las rocas ígneas, donde los procesos de fusión parcial de materiales en el manto o la corteza, la cristalización fraccionada, y/o la mezcla de magmas, están íntimamente involucrados (Cullers & Graf, 1984; Haskin, 1984; Henderson, 1984). Según Frey (1984), en estos estudios se han comparado las abundancias de lantánidos (determinadas experimentalmente) con las calculadas teóricamente a través del modelado geoquímico de procesos petrogenéticos, lo cual ha permitido delimitar el número de hipótesis posibles sobre la génesis de rocas o grupos de minerales.

La integración de la geoquímica de elementos traza junto con la de los elementos mayores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ó FeO , MnO , MgO , CaO , NaO , K_2O , P_2O_5 , entre otros) ha generado también importantes contribuciones para conocer la composición de la corteza terrestre, resultados que a su vez han apoyado la dilucidación de varias teorías sobre su probable origen (Taylor & McLennan, 1985; Wedephol, 1995; Xu et al., 2005; Bédard, 2006). Otras investigaciones recientes han sido encaminadas al estudio y evolución del manto y de los sistemas magmáticos (Lindsay et al., 2005; Özdemir et al., 2005). La geoquímica de los elementos traza ha sido, por tanto, reconocida como una valiosa herramienta para evaluar la evolución de los sistemas geológicos, tanto actuales (activos) como pasados (fósiles).

La geoquímica de elementos traza ha sido también empleada en trabajos experimentales de interacción roca-fluido para estudiar los mecanismos de transporte, el comportamiento y la distribución de estos elementos bajo diferentes condiciones de presión y temperatura, con el objeto de determinar los coeficientes de partición, tanto en rocas como en los fluidos que circundan a éstas (p. ej., Dia, 2000; Brunsmann et al., 2001; Ling & Liu, 2002; Frei et al., 2004; Newton & Manning, 2005). Sin embargo, las implicaciones de los elementos traza en procesos de interacción presentes en sistemas geotérmicos han sido poco estudiadas, lo cual se ha visto reflejado en la escasa literatura reportada a la fecha (p. ej. Lewis et al., 1995, 1997, 1998). Esta limitación se debe principalmente: (i) a las dificultades de muestreo y representatividad que se tienen para estudiar estos fenómenos en muestras naturales; (ii) a la escasez de métodos analíticos de preconcentración y separación de elementos para su determinación confiable; y (iii) a los problemas que se presentan con las técnicas analíticas disponibles para alcanzar límites de detección apropiados que permitan la identificación y cuantificación confiable de estos elementos traza.

En relación al punto (i), es importante citar que las dificultades que se presentan en el estudio de la distribución de los lantánidos en procesos de interacción roca-fluido, se deben principalmente a la recolección de muestras (de roca y fluido) representativas de los sistemas geológicos profundos a las

condiciones de presión y temperatura que típicamente existen en los sistemas geotérmicos (Möller, 2002).

Aún más, los cambios de presión y temperatura que presentan los fluidos durante su ascenso también influyen en la composición original de los fluidos profundos. La formación de minerales metaestables, complejos químicos, depósitos y la ocurrencia de procesos de intercambio iónico son también función de la velocidad de flujo con la cual ascienden los fluidos. A esto se unen otras variables como el tiempo de residencia en los acuíferos y las condiciones petrológicamente heterogéneas que dominan en los sistemas geológicos (Möller, 2002).

Con respecto a los puntos (ii) y (iii), relacionados con el pre-tratamiento y preconcentración de muestras (Cassidy, 1988; Verma, 1991b; Fritz et al., 1996; Hennebruder et al., 2005; Pasinli et al., 2005), la detección y obtención de bajos límites de detección (Yan et al., 1999; Verma & Santoyo, 2003, 2005; Santoyo et al., 2006), y la cuantificación a través de la preparación curvas de calibración con estándares (Buchmeiser et al., 2000; Buchmeiser, 2001; Santoyo et al., 2003, 2006; Verma & Santoyo, 2006), se ha observado que los problemas analíticos involucrados con estas tareas se deben principalmente a que las propiedades fisicoquímicas que exhiben estos elementos son muy similares.

Estas características fisicoquímicas hacen que la determinación individual de los lantánidos (en materiales geológicos o estándares sintéticos de rocas y fluidos) sea concebida como una tarea analítica tediosa y complicada por el gran número de interferencias químicas que existen en estas matrices y que generalmente son originadas por la presencia de los elementos mayores en la muestra. Esto último ha provocado que en el campo de la geoquímica analítica se reconozca actualmente que el desarrollo de nuevos métodos analíticos, constituye un reto científico muy importante por alcanzar.

Adicionalmente, el desarrollo de estas nuevas técnicas analíticas debe reunir las características de ser altamente sensibles (para una mejor determinación de los límites de detección), ser eficientes (en cuanto a la separación individual de los lantánidos), rápidas, precisas, exactas y sobretodo, de bajo costo. El desarrollo también debe considerar el uso de métodos estadísticos más adecuados para llevar a cabo la construcción de curvas de calibración con transporte de errores analíticos, aplicando íntegramente los métodos geoquimiométricos propuestos recientemente por Verma (2005), con el objeto de cuantificar correctamente la concentración de lantánidos, no sólo en muestras geológicas (rocas y fluidos) sino también en una amplia variedad de matrices químicas.

Por esta razón, en el presente trabajo de investigación se decidió desarrollar una nueva metodología analítica utilizando la técnica novedosa de electroforesis capilar (CE por el acrónimo derivado de su nombre en inglés “Capillary Electrophoresis”), método que por sus resultados recientes y su número creciente de aplicaciones a la fecha, ha mostrado preliminarmente ser una buena herramienta analítica

para la separación de los lantánidos (Day et al., 2000, Verma et al., 2000; Ozkekin & Bedia-Erim, 2001; Hirokawa et al., 2001; Timerbaev, 2002; Janos, 2003; Okamoto & Hitokawa, 2003; Liu et al., 2004; Saito & Hocino, 2004; Sonke & Salters, 2004; Sun, 2004; Ambard et al., 2005). La investigación a desarrollar permitirá evaluar la factibilidad de usar la técnica para la obtención de una buena sensibilidad (en cuanto a límites de detección), y sobretodo, buscar proponer, la aplicación de la CE como una herramienta confiable para la medición cuantitativa de lantánidos en materiales geológicos (sintéticos o naturales).

En este objetivo particular, la investigación ayuda a mejorar significativamente los trabajos cualitativos previos desarrollados en CE para la separación y determinación de lantánidos, así como demostrar su aplicación en un análisis cuantitativo de su capacidad analítica.

2.2 Tierras Raras o Lantánidos (Propiedades fisicoquímicas y Abundancias)

2.2.1 Agrupamiento y clasificación

En 1968, la Unión Internacional para la Química Pura y Aplicada, conocida mejor en la literatura de química analítica como “International Union for Pure and Applied Chemistry” (IUPAC) recomendó que el término “tierras raras” (REE por su acrónimo internacional derivado de “Rare Earth Elements”) debería referir a los elementos escandio (Sc), itrio (Y) y a los lantánidos (La-Lu). No obstante, existen algunos trabajos reportados en la literatura geoquímica, en donde se cita a los lantánidos e Y con el acrónimo REY (p. ej., Möller, 2002). La inclusión de los elementos Y y Sc se debe a que éstos presentan un comportamiento similar a los lantánidos, especialmente el Y con los lantánidos Dy-Ho (Henderson, 1984; Buchmeiser et al., 2000; Verma et al., 2002; Santoyo et al., 2006). En el presente trabajo, el termino REE será usado como lo sugiere la IUPAC, mientras que el termino lantánidos (LN's) será empleado para hacer referencia al grupo de los 14 elementos La-Lu.

Los LN's son miembros de la tabla periódica con números atómicos del 57 al 71, que nombrados por orden son: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm*, radioactivo), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). Todos los LN's son trivalentes (+III), excepto el Ce que también forma compuestos con valencia +IV y el Eu +II (Henderson, 1984). Debido a la similitud en su comportamiento químico, estos elementos pueden fraccionarse parcialmente, uno del otro, a través de procesos petrológicos y mineralógicos. Según Henderson (1984), la amplia variedad de tipos y tamaños de cationes de coordinación poliédrica presentes en los minerales que forman a las rocas proporciona el mecanismo de fraccionamiento químico.

Los LN's suelen clasificarse en tres subgrupos de 5 elementos: (i) La-Nd (número y masa atómica baja) con el nombre de LN's ligeros, excluyendo al elemento radioactivo Pm; (ii) Sm-Dy con el nombre de LN's intermedios; y (iii) Ho-Lu (número y masa atómica grandes) con el nombre de LN's pesados (Santoyo et al., 2006); aunque es también importante señalar que algunos autores los refieren en sólo dos grandes grupos: LN's ligeros, La-Eu y LN's pesados, Gd-Lu (Tyler, 2004).

2.2.2 Propiedades fisicoquímicas–orbitales y radios iónicos

El elemento La en su estado basal presenta una configuración electrónica en su último orbital de $5d^1 6s^2$, pero el siguiente elemento, que es el Ce, tiene un electrón en la subcapa $4f$. Los elementos siguientes tienen electrones entrando a la subcapa $4f$, mientras que para el Y la subcapa $4f$ está completa. Los electrones $4f$ están resguardados por los ocho electrones en las subcapas $5s^2$ y $5p^6$, es por esto que no presentan muchas interacciones químicas. Por lo tanto, cualquier diferencia en el número de electrones de la subcapa $4f$ no repercute en el comportamiento químico ni en el campo de enlace (Henderson, 1984).

Los LN's son altamente electropositivos (cationes) y por lo general presentan enlaces de tipo iónico, y muy raramente de tipo covalente. La secuencia general de ionización en los LN's se debe a la eliminación de los dos electrones $6s$, seguido a la de un electrón $5d$ ó $4f$, electrones que tienen una energía relativamente parecida al electrón $6s$. Un electrón $4f$ podría ser el cuarto electrón a eliminarse, sin embargo, la energía de ionización requerida es muy alta, lo cual provoca que la valencia $4+$ no sea común en estos elementos. De hecho, en la química y geoquímica casi todos los LN's presentan una valencia $3+$. Las excepciones son el Eu, el cual presenta una valencia de $2+$, y el Ce, con valencia de $4+$. La proporción de diferentes estados de valencia de iones pueden depender de la composición, presión y temperatura del sistema químico.

Los LN's se caracterizan por presentar radios iónicos muy largos, valencias altas, y tienden a separarse de otros iones metálicos (III). En la serie Y-La-Ac (Ac: actínidos), se observa un incremento en el radio iónico que va desde 0.9 \AA (Y^{3+}) a 1.03 \AA (La^{3+}) y de ahí hasta 1.12 \AA (Ac^{3+}), pero debido a la contracción lantánida (esto es, el descenso en radio que ocurre a través de la serie de LN's; Demitras et al., 1973), el llenado sistemático del orbital f sucede cuando se vacían los orbitales $5d$, $6s$ y $6p$ (Vander Slius & Nugent, 1974; Baes & Mesmer, 1976; Jorgeson, 1988). Por esta característica química, el radio iónico de los LN's disminuye del La^{3+} (1.032 \AA) a Lu^{3+} (0.861 \AA) con un número de coordinación 6 (CN6; ver Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Radio iónicos de especies geoquímicas importantes de las tierras raras (compilados de Shannon, 1976).

Ion	Radio	
	CN6	CN8
Sc ³⁺	0.745	0.870
Y ³⁺	0.900	1.019
La ³⁺	1.032	1.160
Ce ³⁺	1.011	1.143
Ce ⁴⁺	0.870	0.970
Pr ³⁺	0.990	1.126
Nd ³⁺	0.983	1.109
Sm ³⁺	0.958	1.079
Eu ³⁺	0.947	1.066
Eu ²⁺	1.170	1.250
Gd ³⁺	0.938	1.053
Tb ³⁺	0.933	1.040
Dy ³⁺	0.911	1.027
Ho ³⁺	0.901	1.015
Er ³⁺	0.890	1.004
Tm ³⁺	0.880	0.994
Yb ³⁺	0.868	0.985
Lu ³⁺	0.861	0.977

2.2.3 Propiedades fisicoquímicas-números de coordinación y complejos

Thompson (1979) señaló que la geometría de los LN's es esencialmente esférica y que forman complejos muy parecidos a los iones alcalinos y alcalinotérreos. Además, los LN's y el Y se encuentran normalmente en sólidos con número de coordinación 8 (CN8), mientras que el Sc presenta CN6. Sin embargo, los LN's y el Y, tienden a ligar moléculas de agua, en donde los complejos que forman son comúnmente del tipo $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (Lipin & McKay, 1989).

Los LN's tienden a estar presentes en cualquier parte como grupo, en lugar de estar individualmente o en agrupaciones parciales de elementos. Estos elementos son litófilos, por lo que se concentran más en silicatos que en metales o fases de sulfuros cuando estos coexisten (Marshall & Fairbridge, 1998). Los LN's también suelen dispersarse dado que están presentes en niveles traza en muchos minerales y raramente se encuentran en altas concentraciones. Moeller & Vicentin (1965) y Cantrell & Byrne (1987) compilaron y agruparon los principales tipos de complejos dominantes de los LN's trivalentes (ver Tabla 2.2), aunque pueden existir pequeñas diferencias aún dentro de cada tipo de estos complejos. Habenschuss & Spedding (1984) establecieron el número de coordinación (CN) de las moléculas de agua con relación a la esfera interna de la mayoría de LN's, indicando CN9 para La³⁺ a Nd³⁺ y Eu³⁺ y un CN8 para Gd³⁺ y el grupo Tb³⁺ - Lu³⁺. Esta característica química en el CN de las moléculas de agua podría tener importantes implicaciones en el comportamiento de los LN's en fluidos.

Los controles dominantes del comportamiento geoquímico de los LN's son: su tamaño (radio iónico), la volatilidad, su comportamiento de óxido-reducción (redox) y su comportamiento "complejante" (capacidad de formar complejos). Un control adicional sugerido es el efecto "tetrad" (resultado del incremento de estabilidad en los orbitales debido al llenado en un 1/4, 1/2 y 3/4 partes de la sub capa 4f), efecto que no ha sido totalmente entendido ni documentado según McLennan (1994).

Tabla 2.2 Complejos que forman los lantánidos en solución (compilados de Lipin & McKay, 1989).

Ligantes inorgánicos	Ligantes orgánicos
LnX^{2+} (X= F, Cl, Br, I)	$Ln(C_2H_3O_2)_n^{(3-n)+}$ (n=1-3)
LnX_2^+ (X= Cl, Br)	$Ln(HOCH_2COO)_n^{(3-n)+}$ (n= 1-4)
$LnClO_4^{2+}$	$Ln(EDTA)^-$
$LnNO_3^{2+}$	$Ln(NTA)_n^{(3-n)+}$ (n= 1,2)
$Ln(P_2O_7)_n^{(3-4n)+}$ (n= 1,2)	$Ln(HEDTA)(IMDA)^{2-}$
$Ln(SO_4)^+$	$Ln(HEDTA)(OH)^-$
$Ln(SO_4)_2^-$	$Ln(b - diketone)_n^{(3-n)+}$ (n= 1-3)
$Ln(CO_3)^+$	$Ln(PDC)_n^{(3-2n)+}$ (n= 1-3)
$Ln(CO_3)_2^-$	$Ln(NO_3)_3$

2.2.4 Propiedades fisicoquímicas-comportamiento redox. Una reacción redox implica la transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se oxida cuando pierde electrones, y se reduce cuando gana electrones (Harris, 1992).

La determinación de las condiciones redox en sistemas geológicos sirven para poder medir los coeficientes M^{2+}/M^{3+} o M^{3+}/M^{4+} . Esto es posible si se conocen las condiciones de presión y temperatura, así como la composición de los mismos. La mayor atención se dirige a la proporción Eu^{2+}/Eu^{3+} que sirve como indicador de la fugacidad del oxígeno durante la formación de minerales (Towell et al., 1965; Philpotts, 1970; Drake, 1975). La similitud entre los radios iónicos del Sr^{2+} y el Eu^{2+} podría ser responsable del comportamiento casi idéntico de partición de ambos iones en sistemas rocosos (Philpotts, 1970). Esta similitud se puede utilizar para calcular el coeficiente Eu^{2+}/Eu^{3+} , y por lo tanto, calcular la fugacidad del oxígeno en sistemas donde la partición del Eu^{2+} es muy diferente del Eu^{3+} , por ejemplo, entre silicatos y feldespatos (plagioclasas).

2.2.5 Abundancias de los LN's y el proceso de normalización a condritas

La estimación de la composición del sistema solar con base a la concentración de elementos en condritas carbonáceas (un tipo de meteoritos) y en estrellas jóvenes, proporciona datos sobre las abundancias relativas de los LN's (Henderson, 1984). Algunos datos que han sido compilados sobre sus abundancias en el sistema solar (Cameron, 1973) y en la atmósfera solar (Ross & Aller, 1976) son mostrados en la Tabla 2.3.

A pesar de este conocimiento, no es sorprendente encontrar en la literatura que la determinación de las abundancias de los LN's en la Tierra (referidos a su composición total, "bulk Earth") sea una tarea difícil que requiera tomar en cuenta las diferentes proporciones de los componentes que se agregaron al formarse la Tierra, o bien, la cantidad de material disponible que pudiera ser representativo de las partes internas del planeta.

Ganapathy & Anders (1974) asumieron que la formación de los planetas puede ser entendida a través de un proceso de formación de las condritas utilizando secuencias teóricas de condensación de los gases nebulares. Concluyeron que los primeros materiales condensados de la nebulosa solar son los únicos contribuyentes de los LN's en la corteza terrestre. Sin embargo, Smith (1977) propuso contribuciones de la hidrósfera, atmósfera, corteza, manto y el núcleo para la obtención de las abundancias en la mayoría de los elementos, incluyendo los LN's (Tabla 2.3).

En el caso de los LN's, ambas estimaciones presentan un error estadístico significativo debido a: (i) problemas secuenciales de condensación en estos elementos; (ii) las diferentes proporciones de LN's presentes en condritas; y (iii) a los materiales que pueden ser probablemente representativos de las primeras condensaciones (Boynton, 1984). Estas fuentes de error hacen que los datos reportados en la Tabla 2.3 deban ser considerados como un valor aproximado.

Resumiendo, la geoquímica de LN's, el conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas y la abundancia de éstos es un campo científico sumamente extenso que requeriría de un análisis mayor, por lo que, en caso de que se requiera obtener información más detallada a la presentada en esta sección, se recomienda consultar directamente los trabajos reportados en literatura básica especializada (p. ej., Henderson, 1984; Gschneidner et al., 2005).

Tabla 2.3 Abundancias relativas de los lantánidos.

Elemento	Atmósfera Solar ^a	Sistema solar ^b	Composición total de la Tierra ^c	Composición total de la Tierra ^d	Corteza ^e
La	0.302	0.445	0.480	0.780	30
Ce	0.794	1.180	1.280	2.200	60
Pr	0.102	0.149	0.162	N. D.	8.2
Nd	0.380	0.780	0.870	1.200	28
Sm	0.120	0.226	0.260	0.220	6
Eu	0.010	0.085	0.100	0.066	1.2
Gd	0.295	0.297	0.370	0.350	5.4
Tb	N. D.	0.055	0.067	N. D.	0.9
Dy	0.257	0.360	0.450	0.210	3
Ho	N. D.	0.079	0.101	N. D.	1.2
Er	0.130	0.225	0.290	0.093	2.8
Tm	0.041	0.034	0.044	N. D.	0.48
Yb	0.200	0.216	0.290	N. D.	3
Lu	0.130	0.036	0.049	0.015	0.5

^aDatos compilados de Ross & Aller (1976), normalizados a Si = 10⁶ átomos.

^bCameron (1973), normalizados a Si = 10⁶ átomos.

^cGanapathy & Anders (1974), unidades: ppm (µg/g).

^dSmith (1977), unidades ppm (µg/g).

^eTaylor (1964), unidades ppm (µg/g).

N. D. Datos no disponibles.

2.3 Geoquímica de REE en Sistemas Geotérmicos

Como se ha mencionado a lo largo de este capítulo, los LN's es un grupo muy importante en el campo de ciencias de la Tierra. Particularmente, el estudio de su comportamiento en fluidos geotérmicos ha mostrado tener algunas implicaciones importantes como trazador natural, tanto en la exploración de los recursos geotérmicos, como en los procesos de interacción roca-fluido dominantes en estos sistemas.

Las REE suelen ser relativamente inmóviles durante las reacciones roca-fluido, aunque algunos estudios muestran que éstas pueden mobilizarse en procesos hidrotermales y metasomáticos (Humphris, 1984; Kikawada, 2001). No obstante de que se tienen estos antecedentes sobre su distribución, se ha reconocido también que los mecanismos responsables de su fraccionamiento y transporte pueden ser específicos de los sistemas hidrotermales en donde se encuentran (Möller et al., 2004). La aplicación de la determinación y seguimiento geoquímico de las REE y elementos traza en fluidos hidrotermales ha sido preliminarmente explorada en procesos de alteración hidrotermal asociada con sistemas geotérmicos activos de alta temperatura (p. ej., Bonnet et al., 2005; Dini et al., 2005). Se sabe que la concentración absoluta de lantánidos es muy variable en las rocas y minerales, así como la abundancia de cada lantánido en cualquier otra muestra geológica, esto debido al efecto Oddo-Harkins (odd-even; Verma & Santoyo, 2005).

Las primeras investigaciones sobre la geoquímica acuosa hidrotermal de las REE y de algunos elementos mayores y traza (p. ej., SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- , Al^{3+} , F^- , Fe^{2+} y Fe^{3+}) fueron realizadas por Michard et al. (1983); Michard & Albaréde (1986) y Michard (1989). Estos autores determinaron el contenido de algunas REE (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er y Yb) en fluidos hidrotermales producidos en ambientes geológicos continentales (campos geotérmicos) y en fluidos hidrotermales de origen submarino. Los resultados obtenidos indicaron que ambos tipos de fluidos hidrotermales muestran concentraciones muy bajas de REE, 5×10^2 a 10^6 veces menos concentradas que las composiciones de REE encontradas en muestras de rocas extraídas del mismo yacimiento. Las concentraciones mayores de REE fueron encontradas normalmente en fluidos ácidos (un intervalo de pH entre 1 y 5), independientemente del tipo de roca y de la temperatura que existe en los sistemas. Anomalías positivas de Eu han sido generalmente encontradas en estos sistemas y han sido asociadas a fluidos hidrotermales de tipo clorurado y de alta temperatura. En estos primeros estudios, la influencia de los complejos aniónicos de SO_4^{2-} , HCO_3^- , o F^- han mostrado tener efectos importantes sobre el transporte que tienen las REE desde la roca hacia el fluido circulante.

Sanjuan et al. (1988) determinaron la composición de aguas geotérmicas carbonatadas (ricas en CO₂), y evaluaron la influencia de Fe y Al sobre el transporte de las REE. Estos autores sugieren que la composición de Al en este tipo de aguas hidrotermales reflejan equilibrio con algunos minerales, tales como la kaolinita. En cuanto al contenido de REE en aguas carbonatadas, se observó un enriquecimiento en HREE, sobretodo en muestras colectadas a baja temperatura.

Kikawada et al. (1993) sugirieron que fluidos hidrotermales ácidos con altas concentraciones de Al³⁺ y Fe³⁺ podrían estar correlacionados con una concentración significativa de REE. Este comportamiento fue inferido a partir de los resultados de la composición de Sm, el cual mantuvo una proporción sistemática aproximada de 8×10^{-6} veces la suma de la concentración molar del Al y Fe presente en los fluidos.

Lewis et al. (1997 y 1998) realizaron varios estudios en donde evaluaron la composición de las REE en rocas alteradas y sin alterar, y en fluidos producidos en la zona hidrotermal de Yellowstone National Park en California (USA). Los resultados que obtuvieron en dicho estudio sugirieron que las concentraciones y abundancias relativas de REE en los fluidos dependen de: (i) la abundancia y distribución de REE presente en las rocas; (ii) la estabilidad de las fases minerales primarias y secundarias con respecto a la temperatura; y así como (iii) a la geoquímica de los fluidos que circulan en el sistema hidrotermal. Asimismo, confirmaron que las REE son abundantes en ambientes ácidos y que su transporte puede ser gobernado por procesos de intercambio iónico o adsorción. Cuando la concentración de las REE fue examinada con respecto al pH del fluido y la composición de Al coloidal, SO₄²⁻ y F⁻, se encontraron buenas correlaciones sistemáticas.

La mayoría de los estudios disponibles en la literatura coinciden en indicar que bajo condiciones geotérmicas de presión y temperatura, numerosas de reacciones químicas pueden acompañar el fraccionamiento de las REE (Lewis et al., 1998; Banks et al., 1999). La interacción roca-fluido parece inducir procesos relativos de enriquecimiento de las tierras raras más pesadas (Gd-Lu) con anomalías de Ce y Eu (Banks et al., 1999).

La importancia de usar la geoquímica acuosa de las REY como trazadores naturales en la prospección de campos geotérmicos también fue propuesta por van Middlesworth & Wood (1998). Sus estudios mostraron que el contenido de las REY en fluidos fluctúa en un factor de 10^{-6} a 10^{-1} veces los valores obtenidos para condritas. Bajo estas condiciones, la concentración de estos elementos tiende a ser mayor en condiciones de alta temperatura, pH's ácidos, y cuando se tienen relaciones muy bajas de roca-fluido.

Al analizar los patrones normalizados de REE (a condritas) se encontraron enriquecimientos en LREE con anomalías variables de Eu. Estos autores proponen también estudios orientados al desarrollo de metodologías analíticas mejoradas para poder determinar confiablemente el contenido de las REE en niveles traza.

Fulignati et al (1999) reportan en su trabajo, un estudio del comportamiento de REE en diferentes tipos de alteración hidrotermal de un sistema magmático activo, localizado en la isla Vulcano, Italia. Encontraron que en alteraciones silíceas, todos los elementos del grupo REE presentan bajas concentraciones; en alteraciones argílicas, las REE ligeras son casi inmóviles mientras que las REE pesadas presentan muy bajas concentraciones; en alteraciones argílicas, fílicas y propílicas intermedias, los patrones de REE son casi iguales comparados con sus equivalentes en la roca fresca. Concluyen que el comportamiento de las REE en el sistema geotérmico está controlado por el pH, la disponibilidad en el fluido de iones complejantes (principalmente SO_4^{2-} y F^-) y a la presencia de minerales secundarios capaces de aceptar REE en sus estructuras químicas.

Druschel & Rosenberg (2001) realizaron estudios geoquímicos, petrológicos en rocas graníticas y estructurales en algunos sistemas geotérmicos de Idaho (USA). Con el fin de dilucidar el origen de dichos sistemas, los autores analizaron elementos traza, REE y utilizaron el programa SOLVEQ para modelar el equilibrio químico existente entre el fluido y la roca dominante, encontrando que este estado de equilibrio existe a profundidades mayores, lo cual provoca que el fluido ascienda rápidamente hacia la superficie.

Shannon et al (2001) reportan algunos datos del contenido de las REE en una amplia variedad de fluidos producidos en zonas geotérmicas de Nueva Zelanda. Un estudio preliminar sobre la especiación química de las REE bajo condiciones hidrotermales fue abordado someramente. Sus resultados indican que la concentración total de las REE en fluidos puede variar en el intervalo de 10^{-7} a 10^0 veces la concentración en condritas. El pH del fluido sigue siendo un factor dominante sobre la composición de las REE, la cual suele ser mayor para fluidos ácidos en comparación con aguas neutras. Los patrones de las REE parecen exhibir un comportamiento similar al equivalente a las rocas del yacimiento. Estos investigadores reconocen que la distribución de estos elementos traza constituye una herramienta potencial que debe usarse en la exploración y explotación de recursos geotérmicos y que, por lo tanto, deben ser sujeta de un amplio y detallado estudio.

Bach et al. (2003) condujeron un estudio sobre la química de fluidos y el grado de complejamiento de las REE en anhidritas del sistema hidrotermal submarino de Pacmanus, en Papua New Guinea. Los autores reportaron que la variación observada en la concentración de REE de rocas y fluidos hidrotermales muestreados a través del proyecto de perforación de pozos profundos en el área Pacmanus, se debe a una alimentación profunda de elementos volátiles magmáticos (HF, SO₂) y al “grado de complejamiento” (formación de complejos) presente de las REE en los fluidos. Los cálculos de especiación en las REE sugieren que el incremento de la concentración de fluoruros y sulfatos afecta el grado de complejamiento de las REE. La ausencia de anomalías de Eu sugiere una mayor oxidación en estos fluidos.

Möller et al. (2003) reportaron un estudio sobre la partición de las REE y algunos elementos mayores presentes en las fases líquida, vapor y en las rocas del campo geotérmico de Larderello, Italia. Los autores presentan concentraciones de REE en fluidos de alta entalpía procedentes de pozos geotérmicos, las cuales se encuentran en el intervalo de 0.1 a 10 pmol/kg. La ausencia de anomalías de Eu apunta a una temperatura menor a 250 °C en la región. Con los resultados de la distribución de las REE dilucidan el equilibrio que existe entre el fluido y la roca del sitio geotérmico.

Sasaki et al. (2003) determinaron características geoquímicas del sitio geotérmico de Kakkonda (Japón) a través de estudios de catodoluminiscencia y de REE en muestras de venas de anhidrita (depositadas durante el enfriamiento de salmueras magmáticas) colectadas y derivadas de muestras de granito. En estos estudios realizaron una investigación para elucidar la evolución espacial, temporal y genética de los fluidos en el sistema geotérmico Kakkonda. Los resultados de las concentraciones de REE mostraron patrones muy diferentes de concentración en las fracturas encontradas en el sistema geotérmico. Asimismo, pudieron inferir el origen de los fluidos geotérmicos y diferentes patrones de normalización de las REE con anomalías positivas de Eu. La diferencia en los patrones de REE observados pareció estar afectado por el grado diferente de alteración hidrotermal observado en las rocas del yacimiento y la contribución de fluidos profundos de origen magmático.

Wood & Shannon (2003) determinaron las concentraciones de REE en aguas geotérmicas colectadas en Oregon (USA). Todos los fluidos muestreados fueron ligeramente alcalinos, y dominados por aguas cloruradas sódicas y bicarbonatadas. Los niveles de concentración en que están presentes las REE fluctúan en un intervalo dado por un factor de $< 10^{-6}$ a 10^{-3} veces la concentración de REE en condritas. La mayoría de los fluidos exhibieron un enriquecimiento de LN's ligeros, con una muy ligera anomalía de Eu.

Estos investigadores establecen que el comportamiento de las REE en fluidos geotérmicos es un importante indicador de las interacciones roca-fluido y lo proponen como una herramienta promisoría y potencial para la exploración de sitios geotérmicos.

Möller et al (2004) determinaron hidrogeoquímicamente el origen de los fluidos a partir de la composición de REE y las relaciones isotópicas de Pb en aguas de manantiales y pozos geotérmicos del campo de Anatolia en Turquía. Los autores reportaron que el comportamiento de las REE y Pb en aguas carbonatadas está controlado predominantemente por esquistos de mica Palaeozoica. A partir de estos resultados infirieron que las aguas profundas pueden manifestarse en la superficie en dos formas: (i) a través de un ascenso rápido de fluidos que provienen de pozos que podrían formar precipitados de sílice o carbonatos a temperaturas de 200°C; o (ii) ascender lentamente a través de manantiales hidrotermales enriquecidos en Ca^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} , con descargas superficiales a una temperatura de hasta 100 °C como fumarolas o manantiales calientes.

Bonnet et al (2005) realizaron estudios químicos de alteración hidrotermal en el área geológica de La Romaine (Canadá). En las zonas de mayor alteración asociadas con condiciones de alta temperatura encontraron fluidos muy ácidos o neutros, en donde los LN's pesados e intermedios y el Zr presentan una mayor movilidad en el sistema geotérmico debido a la presencia de fluidos enriquecidos con fluoruros.

2.3 Métodos de Detección y Cuantificación

El desarrollo y la aplicación de técnicas mejoradas de análisis para la caracterización químico-cuantitativa de materiales geológicos han sido identificados por numerosos investigadores como una tarea de investigación de fundamental importancia para las geociencias (Elchuk & Cassidy, 1979; Potts, 1987; Foret et al., 1990; Santoyo et al., 1991; Nicholson, 1993; Na et al., 1995; Potts, 1997, 1998; Macka et al., 1998; Mao et al., 1998; Channer et al., 1999; Tsuyoshi & Akib, 2000; Verma et al., 2000; Raut et al., 2002; Verma et al., 2002; Haley & Klinkhammer, 2003; Tsakanika et al., 2004; Sun 2004; Dybczynski & Kulisa 2005; Santoyo et al., 2006).

Es importante señalar que en el caso de la determinación de elementos iónicos y metálicos, se han desarrollado técnicas analíticas que facilitan su detección a nivel traza (mg/kg a ng/kg), pero con la desventaja del alto costo de análisis, debido a la calibración y operación, así como la muy alta inversión que representa la disposición de instrumentos de alta tecnología (ICP-MS, TIMS, ICP-AES, ICP-OES).

En el caso de las REE, la situación analítica es aún más compleja, ya que existen múltiples problemas, tanto de separación o extracción de este grupo de elementos, como de interferencia en los mismos análisis (Klinkhammer et al., 1994; Yan et al., 1999; Raut et al., 2002; Tsakanika, et al., 2004; Dybczynski & Kulisa 2005; Verma & Santoyo, 2006).

Tal y como se mencionó en la sección 2.1, los métodos de separación analítica deben mostrar ser rápidos, precisos, exactos, y preferentemente, de bajo costo (sobre todo para países en vías de desarrollo) para determinar lantánidos en una extensa variedad de matrices. Las técnicas disponibles han sido agrupadas por Verma et al. (2002) en la siguiente forma:

1. Espectrometría de masas (EM).
2. Métodos nucleares (NM).
3. Espectrometría de emisión (ES).
4. Métodos de separación (SM).

Dentro de esta agrupación destacan, por ejemplo, ID-MS (isotope dilution mass spectrometry; Michard et al., 1983; Michard and Albarède, 1986; Rao & Biju, 2000; Perna et al., 2002), ICP-MS (Klinkhammer et al., 1994; Lewis, et al., 1997, 1998; Verma et al., 2002; Verma & Santoyo, 2003 y 2005), ICP-AES (Pasinli, 2005; Premadas & Srivastava, 2002) NAA (neutron activation analysis; Honda et al., 1989; D'Angelo et al., 2001; Witkowska et al., 2005), SSMS (spark source mass spectrometry; Jochum, 2001; Raczek et al., 2001), XRF (X-Ray fluorescent; Nakayama & Nakamura, 2005; Sitko et al., 2005) y SI-MS (secondary ion mass spectrometry; Whitehouse, 2004; Hahn et al., 2005).

Es importante mencionar que XRF, AAS, la absorción atómica y colorimetría clásica son métodos que no se recomiendan para la determinación de las REE, a menos que se lleve a cabo una preconcentración de la muestra y una adecuada calibración del sistema analítico instrumental.

Como parte principal de este trabajo de investigación sólo se describirán en la siguiente sección los métodos de separación (los cuales sirven para aislar o purificar determinados elementos de la muestra a analizar), ya que están siendo ampliamente evaluadas con la firme intención de poder ser aplicadas como herramientas geoanalíticas alternas, y sobre todo económicas, para determinar la composición de elementos traza en muestras de diferente naturaleza geológica.

2.4 Métodos de Separación

Los métodos de separación más comunes son: (i) Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC, acrónimo derivado de su nombre en inglés *High Performance Liquid Chromatography*); (ii) Cromatografía de Iones (IC, acrónimo derivado de *Ion Chromatography*); y (iii) Electroforesis Capilar (CE, acrónimo derivado de *Capillary Electrophoresis*). Según Haddad (1997), la capacidad analítica de estas técnicas de separación ha sido extensa y exitosamente aplicadas en la determinación de una amplia variedad de componentes iónicos inorgánicos (aniones, 71% y cationes, 12%) y metálicos (14%; algunos de estos trabajos reportados por Santoyo et al., 1990; Fritz et al., 1996; Sarzanini, 1999; Temisier-Karolak et al., 1999; Santoyo et al., 2000a).

En contraste, su aplicación en estudios sobre la separación y detección del grupo REE ha sido significativamente menor (~ 3%; Haddad, 1990, 1997). Esta limitada aplicabilidad se ha atribuido principalmente al problema que representa analizar elementos con una similitud en sus radios iónicos (Foret et al., 1990). Otro problema de aplicación está relacionado con las concentraciones de REE típicamente presentes en diferentes tipos de matrices. Por ejemplo, en rocas volcánicas las relaciones de concentración Y/Dy e Y/Tb fluctúan de 4 a 50 ó más, mientras que las relaciones Sm/Eu y Gd/Eu oscilan aproximadamente entre 1 y 20 (Govindaraju, 1994). Dados estos problemas de interferencia, hoy en día, numerosas metodologías tanto de IC, HPLC como CE están siendo desarrolladas para su uso en las geociencias.

La mayoría de los datos reportados en la literatura analítica ubican a la HPLC e IC junto con una separación gradiente y una detección UV, como las metodologías más eficientes para la separación del grupo total de las REE en una amplia variedad de muestras (p.ej., Elchuck & Cassidy 1979; Mazzucotelli et al., 1985; Heberling et al., 1987; Cassidy, 1988; Verma, 1991b; Lu et al., 1997).

Es importante señalar que las condiciones óptimas de estas metodologías cromatográficas, en términos de los tiempos de análisis, de la resolución eficiente del grupo total de REE y de su aplicación en el análisis de muestras geológicas, no han sido alcanzadas todavía y por lo tanto, constituyen un reto analítico motivo de un amplio estudio.

2.4.1 HPLC. Esta técnica de separación es caracterizada por una cromatografía de alta presión proporcionada por una bomba de alta presión (entre 13.78 a 34.45 MPa) que permite el transporte de la

fase móvil (o eluente) y las muestras a través de la fase estacionaria (o columna) en condiciones de flujo o presión constante.

La separación ocurre en el interior de la columna a través de procesos de interacción (adsorción o intercambio iónico) entre la fase móvil, la muestra y la fase estacionaria. La columna de separación tiene usualmente una longitud que puede oscilar entre los 5 y 25 cm, además se caracteriza interiormente por tener un tamaño de partícula empacada en el intervalo de 3 a 10 μm . Ambos parámetros de la columna afectan la eficiencia de la HPLC en la separación de componentes o analitos, la cual es usualmente evaluada a través de la simetría y resolución de los picos obtenidos durante la separación y de la reproducibilidad en los tiempos de retención. Un equipo de HPLC está normalmente constituido por: (a) un sistema de uno o varios reservorios para almacenamiento de un eluente (separación isocrática) o varios eluentes (separación gradiente); (b) un inyector (manual o automático); (c) una bomba de alta presión para promover el flujo de eluente; (d) un sistema de columnas (pre-columna y columna de separación); (e) uno o varios detectores; y (f) un sistema de adquisición de datos para registro de los cromatogramas de separación y de las áreas o alturas de los picos eluidos (Fig. 2.1).

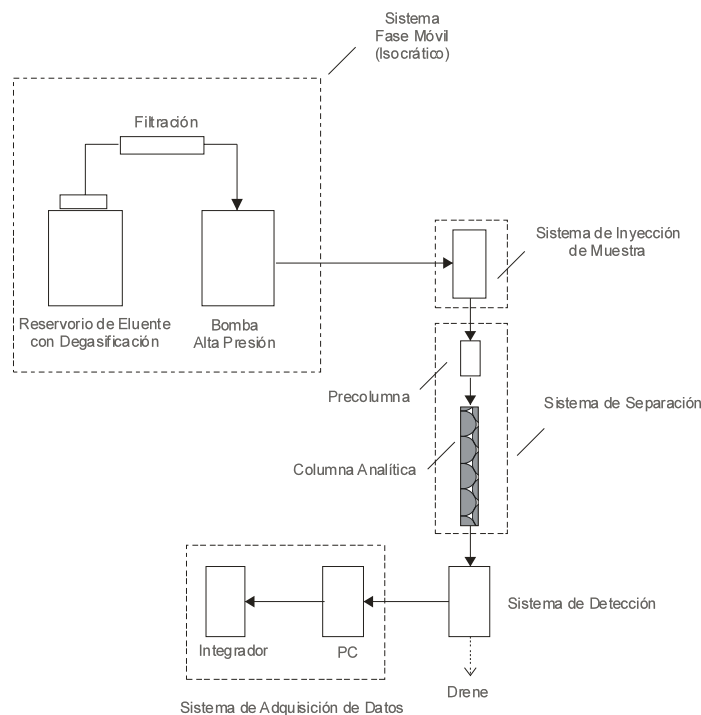


Fig. 2.1 Arquitectura típica de un equipo de HPLC (modificado de: Verma & Santoyo, 2006)

Entre los sistemas de detección comúnmente empleados en la HPLC destacan principalmente los detectores de absorción: ultravioleta-visible (UV-Vis), arreglo de diodos (DAD) y fluorescencia. Recientemente, el acoplamiento de espectrómetros de masas (ICP-MS o ICP-AES) ha mostrado una importante aplicación. Los resultados de la separación y detección cromatográfica se evalúan mediante el sistema de adquisición de datos y usando los cromatogramas de salida, donde la posición o tiempo de retención de los picos máximos nos indica cualitativamente el ión presente y su área nos proporciona cuantitativamente la cantidad o concentración del ión presente en la muestra.

Aplicación de la HPLC en el análisis de REE. Las primeras investigaciones sobre la aplicación de la HPLC para detectar composiciones de REE en muestras de origen geológico fueron realizadas por Elchuck & Cassidy (1979) y Mazzucotelli et al. (1985), quienes lograron parcialmente medir algunos elementos del grupo REE mediante una detección indirecta de espectrometría UV.

Cassidy (1988) continuó con esta investigación a través del desarrollo de un procedimiento mejorado para la cuantificación de la composición de estos elementos en el intervalo de concentración de nanogramos (ng). Este procedimiento cromatográfico fue sujeto de un amplio estudio por Verma (1991a, 1991b), quien logró optimizarlo y llevarlo a la práctica para la separación completa de 13 elementos del grupo de los LN's (excepto Dy) y su determinación cuantitativa, en una amplia variedad de muestras de roca y minerales usando estándares internacionales de referencia geoquímica. El mejoramiento de este procedimiento fue llevado a cabo mediante una separación previa del grupo REE en la roca matriz, acompañada de una técnica de separación gradiente del eluente ácido 2-hidroxi-isobutírico (HIBA) seguido por una reacción de derivatización post-columna (PCR) con 2,7-bis(0-arsenofenil)azo-1,8, dihidroxi-naftaleno-3, 6-ácido sulfónico (Arsenazo III). A partir de estas investigaciones, numerosos trabajos sobre aspectos mejorados de la separación de REE por HPLC han sido reportados en la literatura (ver Tabla 2.4 recientemente compilada por Verma & Santoyo, 2006). Esta tabla presenta cronológicamente los trabajos más importantes que se han derivado sobre esta línea de investigación, y en donde se proporciona, a manera de resumen, las condiciones generales y óptimas de las metodologías HPLC propuestas por algunos investigadores. En la Tabla 2.4 se resalta información referente al: tipo de matriz analizada, tipo de columna empleada, las características del eluente usado (composición, pH y flujo) y al detector usado, tipo de separación cromatográfica (isocrática o gradiente), así como un breve resumen de los principales resultados obtenidos, en términos del tiempo de elución y la separación de los LN's.

2.4.2 IC. La cromatografía de iones (IC) es una variante de la HPLC que cuenta con una arquitectura similar a la mostrada en la Fig. 2.1. Las únicas diferencias existentes entre la HPLC e IC radican en el proceso de separación y las presiones de trabajo que son utilizadas para establecer el flujo de la fase móvil (hasta 13.78 MPa para la IC). La IC es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico las cuales empaacan las columnas.

Cuando una muestra iónica es bombeada a través de estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes interacciones iónicas con la fase estacionaria de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (que puede ser de tipo conductimétrico, amperométrico, UV-Vis, o algunos de espectrometría de masas) donde se registra la señal obtenida con respecto al tiempo de retención. Al igual que en la HPLC, los resultados de la separación y detección se obtienen a través de la interpretación de los cromatogramas, en donde la posición o tiempo de retención de los picos máximos nos indica cualitativamente el ión presente y su área nos proporciona cuantitativamente la cantidad o concentración del ión presente en la muestra.

Aplicación de la IC en el análisis de REE. Heberling et al. (1987) realizaron las primeras aplicaciones de la IC para el análisis de soluciones sintéticas de LN's con concentraciones similares de cada elemento. En estos estudios los investigadores usaron un detector UV-Vis a 520 nm y una separación gradiente mediante el uso de varios eluentes orgánicos (HIBA, oxalato de sodio y PDCA), con los cuales lograron obtener una separación completa de los LN's en 22 min. En estos estudios, las matrices analizadas fueron también afectadas por interferencias con metales de transición para evaluar la separación de ambos grupos de elementos. Los autores reportan una separación eficiente y total de ambos grupos en 40 min, donde los metales de transición fueron eluidos en los primeros 17 min, y los LN's en los 23 min. restantes. Estos resultados fueron sujeto de un mayor análisis por Le Roex & Watkins (1990) y Watkins & Le Roex (1992) quienes aplicaron, por primera vez, la IC al análisis de materiales geológicos (rocas y materiales de referencia), en donde lograron obtener una separación de La-Yb en ~40 min, con algunos problemas de línea base y de co-elución (Ho-Y).

A partir de estas investigaciones, numerosos trabajos sobre la separación de REE por IC han sido también reportados en la literatura (Tabla 2.5, compilada y modificada de Verma & Santoyo, 2006). En esta tabla, se presenta también, en forma resumida, las condiciones generales y óptimas de las metodologías IC desarrolladas, resaltando información referente a tipo de matriz analizada, tipo columna empleada, eluente usado (composición, pH y flujo) y detector usado, tipo de separación (isocrática o gradiente) y los principales resultados obtenidos, en términos del tiempo de elución y la separación eficiente de los LN's.

2.4.3 CE. Esta técnica se basa en las diferentes movilidades o velocidades de migración de partículas cargadas debido a la acción de un campo eléctrico que provee una fuente de voltaje. La CE es una técnica de separación muy similar a la HPLC e IC, aunque existen algunas diferencias importantes, entre las cuales destacan: (i) que la fase estacionaria es un capilar (de sílice fundida o teflón que puede tener diferentes longitudes, que va generalmente de 100 mm a 1 m con diámetros internos que van de 2 a 200 μm); (ii) que la fase móvil es un electrolito (o buffer que sirve para mantener el pH a través de la separación), el cual es transportado a través del capilar mediante una fuente de voltaje, que en este caso sustituye a la bomba de alta presión de la HPLC e IC); (iii) que la inyección de la muestra es automática y puede ser en dos formas diferentes: hidrostática (por gravedad, por diferencia de presión o al aplicar vacío), electrocinética o electromigración (aplicación de un campo eléctrico). El proceso de separación por electroforesis capilar, consiste en introducir en un capilar una mezcla de diferentes componentes químicos (cargados o neutros), los cuales serán separados bajo la influencia de un campo eléctrico ejercido por una fuente de voltaje y mediante dos electrodos (cátodo y ánodo; Fig. 2.2). La migración diferencial dentro de zonas discretas se debe a diferencias en las diferentes movilidades electroforéticas que exhiben los iones, y que están vinculadas con la relación carga/masa y a la conformación de los analitos. Los detectores que se utilizan normalmente son espectrofotométricos, electroquímicos, espectrométricos y sistemas acoplados con espectrometría de masas. Los resultados de la separación y detección se obtienen a través de la interpretación de los electroferogramas, en donde la posición o tiempo de migración de los picos nos indica cualitativamente el ión presente y su área nos proporciona cuantitativamente la cantidad o concentración del ión presente en la muestra. La descripción de las arquitecturas típicas de los sistemas CE será revisada en detalle en el Capítulo 4, esto último debido a que, como se mencionó en la introducción, la CE será evaluada en este trabajo de tesis para el análisis de LN's en muestras geológicas (sintéticas y naturales).

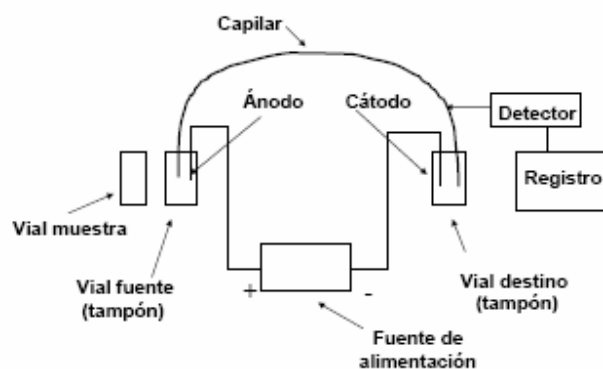


Fig. 2.2 Arquitectura típica de un equipo CE.

Aplicación de la CE en el análisis de REE. Métodos cuantitativos basados en la aplicación de la CE para separar y detectar REE han sido escasamente reportados en la literatura mundial. Una de las primeras aplicaciones de la técnica CE para determinar la composición de las REE apareció en 1990, cuando Foret et al. desarrollaron un procedimiento de electroforesis capilar de zona (CZE) usando un sistema de detección indirecta de absorbancia mediante un detector UV con un electrolito de transporte de HIBA (como ión complejante) y creatinina (como co-ión absorbente UV). En estos estudios, Foret y colaboradores lograron una separación casi completa de 14 elementos del grupo en menos de 5 minutos (tiempo considerablemente menor que los obtenidos en la mayoría de estudios experimentales realizados con las técnicas de IC y HPLC).

Estos resultados, si bien fueron considerados como exitosos y promisorios, presentan la limitación de que fueron obtenidos para soluciones estándar conteniendo abundancias químicas homogéneas con una concentración de 0.5 mM para todos los LN's, lo cual tiene serias desventajas para su aplicación a muestras geológicas al considerar relaciones de elementos equivalentes a la unidad, inexistentes en muestras naturales de materiales geológicos.

A partir de estos resultados experimentales, un número importante de trabajos sobre la separación de LN's mediante CE ha sido continuamente reportado en la literatura. Detalles de estas aplicaciones son reportados ampliamente en el Capítulo 4 de este trabajo, en donde además se discutirá los principios básicos de la separación CE, las arquitecturas de CE más comúnmente empleadas en las separaciones de componentes inorgánicos (incluyendo LN's), y los principales parámetros de operación.

Tabla 2.4 Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Análito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu (cantidades similares; 100 ng)	Solución sintética (preparadas a partir de soluciones stock, Spex)	---	---	RP-HPLC	(i) Nucleosil SCX (5- μ m, 100 mm x 4 mm, Rainin) (ii) Aminex A-5 (13- μ m, 100 mm x 4 mm, Bio-Rad) (iii) Partisil-10 SCX (N.R., 250 mm x 4 mm, Whatman)	(i) HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.018 mol l ⁻¹ , final: 0.070 mol l ⁻¹), pH 4.6, flujo 0.8 ml min ⁻¹ ; (ii) HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.17 mol l ⁻¹ , final: 1.00 mol l ⁻¹), pH 4.6, flujo 0.8 ml min ⁻¹ ; y (iii) HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.005 mol l ⁻¹ , final: 0.10 mol l ⁻¹), pH 4.6, flujo 1.3 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Tracor, 600 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo I (1.3x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹), flujo N.R.)	Separación parcial en (i) ~17 min; (ii) ~26 min; y (iii) ~24 min.	Elchuk & Cassidy (1979)
La-Lu (cantidades similares; 4 μ g)	Solución sintética (óxidos de REE); mineral de monazita;	Digestión con HNO ₃ +H ₂ O ₂ +HF+HClO ₄	Separación de Th utilizando el método hexamina o urea	RP-HPLC	Columnas de acero inoxidable empacadas en el laboratorio (250 mm x 4.6 mm)	0.04 M – 0.48 M HIBA, pH 4.4 con NH ₄ OH, flujo 1.0 ml/min; (i) solución sintética- gradiente lineal, elución por 30 min; (ii) sol. sintética- gradiente exponencial por 40 min; (iii) monazita – lineal por 43 min; y (iv) óxidos – diferentes condiciones de molalidad de HIBA y gradientes	Espectrofotometría (UV-Vis, después de una reacción post-columna con Arsenazo III)	Separación parcial de Lu-La (casi todos los picos traslapados) en (i) 30 min; (ii) 40 min; (iii) 43 min; y (iv) Separación parcial en el intervalo 30-40 min debido a problemas de sensibilidad.	Hwang et al. (1981)
La-Lu (cantidades: 2 μ g, excepto Pr 3 μ g)	Soluciones sintéticas (preparadas a partir de óxidos, 99.95% de pureza)	---	---	RP-HPLC	Columna de vidrio de pared delgada (20- μ m, 350 mm x 2.0 mm, Benson Co)	(i) Etilendiamina y tartrato (isocrática, ambas 0.002 mol l ⁻¹), pH 4.5, flujo 0.85 ml min ⁻¹ ; (ii) Etilendiamina (0.004 mol l ⁻¹) y HIBA (isocrática, 0.003 mol l ⁻¹), pH 4.5, flujo N.R.	Electroquímica (Detector conductivimétrico, Wescan)	(i) Separación incompleta de Lu-La en 33 min, problemas de co-elution de Lu-Yb-Tm-Er y Ho-Dy-Tb-Gd-Eu-Sm; (ii) Separación parcial de Lu-Tb, con algunos problemas en la cola.	Sevenich and Fritz (1983)
La-Lu, Y (cantidades N.R.)	Soluciones sintéticas; material de referencia (roca)	Digestión con HF+ HNO ₃ + HClO ₄	---	RP-HPLC	IEX-210SC (250 mm x 4.0 mm, Toyosoda, 50 °C)	0.4 M – 1.0 M lactato de amonio, pH 4.22, elución "stepwise" 0.4 M lactato de amonio por 8 min, 0.6 M por 10 min, 1.0 M por 22 min	ICP-AES	Separación completa de Lu-La en 40 min.	Yoshida et al. (1983)
La-Lu (cantidades similares; 0.05 μ g)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Spex); combustible nuclear	Disolución HNO ₃ -HF	con Intercambio aniónico para separación de grupo	RP-HPLC	Supelcosil LC-18 (5 μ m, 150 mm x 4.6 mm, Supelco)	(i) HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente lineal, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ , final 0.40 mol l ⁻¹), pH 4.6, flujo 2.0 ml min ⁻¹ (ii) mismas condiciones a excepción de HIBA con 0.0005 mol l ⁻¹ OS (inicial: 0.03 mol l ⁻¹ , final 0.30 mol l ⁻¹)	Espectrofotometría (UV-Vis, Tracor, 653 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.5x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹), flujo 1.5 ml min ⁻¹)	(i) Separación completa de Lu-La en ~8 min; (ii) Detección de Sm-La en ~12 min en muestras de combustible nuclear irradiado.	Knight et al. (1984)
La-Nd (cantidades diferentes; 40-200 μ g)	Solución sintética (preparada con sales cloruradas)	---	---	RP-HPLC	Zorbax SIL (6 μ m, 150 mm x 4.6 mm, Dupont, 30 °C)	Li-tartrato (isocrática, 8x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹), pH 4.5, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Detector conductivimétrico (Wescan)	Separación parcial de Nd-La en ~15 min.	Smith and Pietrzyk (1984)
La-Lu, (cantidades similares; 0.2 μ g)	Solución sintética	---	---	RP-HPLC	Nucleosil SA (10 μ m, 300 mm x 4.0 mm)	Acido 2-metiláctico (gradiente lineal, inicial: 0.01 mol l ⁻¹ , final: 0.04 mol l ⁻¹), pH 4.6, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Spectra Physics, 600 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.0x10 ⁻³ mol l ⁻¹), flujo N.R.)	Separación de Lu-La en ~26 min.	Wang et al. (1984)

Tabla 2.4 (Cont. 1). Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Análito (cantidad inyectada, μg)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu, Y (cantidades similares; 10 μg)	Solución sintética (óxidos >99.9%, Wako); material de referencia (roca); mineral	Digestión con $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF} + \text{HClO}_4$; fusión alcalina	---	RP-HPLC	Acero inoxidable IEX-210SC (250 mm x 4.0 mm, Toyosoda, 50 °C)	Lactato de amonio (elución "stepwise": 0.4 mol l ⁻¹ por 8 min, 0.6 mol l ⁻¹ por 10 min, 1.0 mol l ⁻¹ por 22 min), pH 4.22, flujo 1.4 ml min ⁻¹	ICP-AES (varios proveedores)	Separación completa de Lu-La en 40 min (auxiliada por el sistema ICP-AES).	Yoshida and Haraguchi (1984)
La-Lu, Y (cantidades diferentes; 0.875-17.5 μg)	Solución sintética (preparada con óxidos); material de referencia (roca)	Digestión con HF-HClO ₄	Intercambio catiónico para separación de grupo	RP-HPLC	Acero inoxidable intercambio catiónico Partisil PXS 12/25SCX (dimensiones N.R., Whatman)	HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.03 mol l ⁻¹ , final 0.07 mol l ⁻¹), pH 4.6 con NaOH, flujo 1.2 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis Perkin Elmer, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR (0.05 mg l ⁻¹ in 2 mol l ⁻¹ NH ₄ OH y 1 mol l ⁻¹ acetato de amonio), flujo N.R.)	En muestras de solución sintética, separación parcial en ~18 min, co-elución de Dy-Y; en muestra de roca (NIM-L) detección de Sm, Nd, Ce, y La y co-elución de Dy-Y y Nd-Pr.	Mazzucotelli et al. (1985)
La-Lu (cantidades similares; 0.2 μg)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Alpha; o por óxidos metálicos, Fluka); arena de monazita; fertilizantes	Digestión con HNO ₃ -HCl (monadita) y con acetato o borax (fertilizante)	8-Q y APDC adición y separación de grupo usando una columna iónica Sep-Pak C-18 (Waters)	RP-HPLC	Columna empacada en el laboratorio Servachrome Si-100 (5 μm , 150 mm x 4.6 mm, Serva)	HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.02 mol l ⁻¹ , final 0.20 mol l ⁻¹), pH 4.7 con NH ₄ OH, flujo 1.5 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Siemens, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR (0.0002 mol l ⁻¹ , 2 mol l ⁻¹ NH ₄ OH y 1 mol l ⁻¹ acetato de amonio), flujo 1.0 ml min ⁻¹)	(i) En muestras de solución sintética, separación parcial de Yb-Nd, Ce, y La en ~20 min.; (ii) En muestras de monadita, detección incompleta de Gd-Sm, Ce, y La, y co-elución de Dy-Y y Nd-Pr; (iii) En muestras de fertilizante, detección de Yb-Er y Gd-La, con problemas en la cola y co-elución de Dy-Y.	Tielrooy et al. (1985)
La-Lu, Y, Th, U (cantidades similares; ~0.025 μg de La-Lu; ~0.5 μg de Y, Th, y U)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Spex); uranio	Extracción de solventes y digestión con HNO ₃ +HClO ₄	---	RP-HPLC	Supelcosil C-18 (5 μm , 150 mm x 4.6 mm, Supelco)	HIBA con 0.03 mol l ⁻¹ OS y 7.5% v/v metanol (gradiente lineal por 10 min, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ , final 0.40 mol l ⁻¹ , constante durante 5 min), pH 4.2 con NH ₄ OH, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Kratos, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.2 mol l ⁻¹) y ácido acético (0.5 mol l ⁻¹), flujo 1.2 ml min ⁻¹)	En muestras de solución sintética, separación completa de Lu-La, con separación parcial de Y-Dy y U-Er en ~16 min; detección y problemas de co-elución con Th-Tm, U-Er, e Y-Dy en muestras de uranio.	Barkley et al. (1986)
La-Lu (cantidades diferentes; 0.001-0.012 μg para Lu, 0.03-0.3 μg para Ce)	Solución sintética (metales de Ames); material de referencia (roca)	Digestión con HNO ₃ -HF-HClO ₄	Intercambio catiónico para separación de grupo	RP-HPLC	Supelcosil C18 (5 μm , 250 mm x 4.6 mm, Supelco)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente lineal, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ , final: 0.5 mol l ⁻¹), pH 3.8 con NH ₄ OH, flujo 1.5 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Spectra Physics, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (0.01 g l ⁻¹) y ácido acético glacial (solución de 60 ml en 1000 ml), flujo 0.7 ml min ⁻¹	Separación completa en ~12 min; co-elución de Dy-Y en muestras de roca.	Cassidy (1988)

Tabla 2.4 (Cont. 2). Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Analito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu (cantidades similares; 0.5 µg)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Hicol, o bien óxidos); óxido Pr, óxido Nd, fosfatos naturales	---	---	RP-HPLC	Sulfopropyl Si-100 (5 µm, 150 mm x 4.6 mm, Serva)	HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.02 mol l ⁻¹ , final: 0.20 mol l ⁻¹), flujo 1.5 ml min ⁻¹	ICP-AES (Jarrell Ash)	Separación completa en ~22 min (auxiliada por el sistema ICP-AES); En muestras de óxidos, detección de Gd a La; todos los LN's en fosfatos (no mencionan co-elución de Y-Dy).	Tielrooy et al. (1988)
La-Dy (cantidades similares; 0.2 µg)	Solución sintética (preparada con soluciones stock Spectrosol)	---	---	RP-HPLC	CS5 intercambio iónico (tamaño de partícula N.R., 250 mm x 4.6 mm, Dionex)	Ácido láctico (isocrática, 0.1 mol l ⁻¹), pH 3.5, flujo 0.8 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (Detector de fluorescencia, Spectrovision, después de una reacción de quimio-luminiscencia con peróxido de luminol)	Separación de solo tres LN's (Pr-La) en ~20 min, co-elución de Gd-Dy y Sm-Nd.	Jones et al. (1990)
La-Lu (cantidades diferentes; 0.002-0.43 µg)	Solución sintética (preparada con metales de alta pureza); material de referencia (roca)	Digestión con HNO ₃ -HF-HCl-HClO ₄	Intercambio catiónico para separación de grupo	RP-HPLC	Nucleosil C18 (5-µm, 125 mm x 4.6 mm, Supelco)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente lineal, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ , final: 0.5 mol l ⁻¹); pH 3.8 con NH ₄ OH, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Kratos, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (0.1 mol l ⁻¹ in 1.0 mol l ⁻¹ hidróxido de amonio y 1.0 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo 0.7 ml min ⁻¹)	Separación completa en ~18 min; co-elución de Dy-Y para la roca.	Verma (1991a, 1991b)
La-Eu, Y, U, (cantidades similares; 0.1 µg), Ca (8 µg), ¹⁴⁷ Pm (651.3 Bq mg ⁻¹)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Spex de LN's, Y y U); estándar de ¹⁴⁷ Pm (Amersham); muestras de orina	Acidificación con HNO ₃	Intercambio catiónico para separación de grupo	RP-HPLC	Columna fase-reversa C ₁₈ (5-µm, 150 mm x 4.6 mm, Supelco)	HIBA con OS (gradiente, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ HIBA y 0.0075 mol l ⁻¹ OS; final: 0.25 mol l ⁻¹ HIBA y 0.01 mol l ⁻¹ OS); pH 4.6 con NH ₄ OH, flujo 1.5 ml min ⁻¹	(i) Para la solución sintética, espectrofotometría (UV-Vis, Waters, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III); (ii) ¹⁴⁷ Pm en muestras de orina se determinó con un sistema líquido de centelleo (Fisher-Beckman), y ¹⁴¹ Ce con espectrofotometría-γ (EG&G Ortec)	Separación completa de U-Ca (Eu-La) en ~15 min; en la muestra irradiada de orina, la fracción Pm-Ce se recolectó manualmente mediante una válvula de desvío en el período 7-10 min, después de la inyección.	Elchuk et al. (1992)
La-Lu, U (cantidades similares; ~0.03 µg de La-Lu en ~2500 µg de U)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Spex); estándar de U (NBL); combustible de uranio	N.R.	---	RP-HPLC acoplado con una columna de intercambio iónico	Supelcosil LC-18 (5 µm, 150 mm x 4.6 mm, Supelco) equilibrado con 2.5x10 ⁻⁴ M C ₂₀ SO ₄ en 25% acetónitrilo-agua; y Supelcosil LC-18 (10 µm, 100 mm x 21.2 mm, Supelco)	Para separación de grupo on-line, HIBA (Isocrática 0.025 mol l ⁻¹ por 0-9 min); y para separación de LN's, HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.025 mol l ⁻¹ , final: 0.25 mol l ⁻¹ por más de 20 min), pH 3.8, flujo 1.5 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Shimadzu, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.5x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹), 0.02 mol l ⁻¹ urea, y 0.24 mol l ⁻¹ HNO ₃ , flujo 0.5 ml min ⁻¹)	Separación de Yb-La en ~33 min en muestras de solución sintética; detección de impurezas de Dy, Eu y Sm en muestras de combustible (U). En muestras de U dopadas con Cu y Ca, problemas de co-elución entre Tm-Cu.	Lucy et al. (1993)

Tabla 2.4 (Cont. 3). Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Analito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu, Y (cantidades diferentes; 0.25- 1 µg)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Technolab); fosfatos naturales	N.R.	---	RP-HPLC	(i) Supelcosil LC-SCX (250 mm x 4.6 mm, Supelco) (ii) Nucleosil SA10 (250 mm x 4.6 mm, Macherey-Nagel) solo para aplicación	(i) HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.04 mol l ⁻¹ en 5 min., intermedio: 0.08 mol l ⁻¹ , como final: 0.30 mol l ⁻¹ en 15 min), pH 4.2, flujo 1.0 ml min ⁻¹ (ii) HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.04 mol l ⁻¹ , final: 0.30 mol l ⁻¹ en 15 min), pH 4.2, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Spectra Physics, (i) 530 nm, después de una reacción post-columna con PAR (2.0x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ en 3.0 mol l ⁻¹ hidróxido de amonio y 1.0 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo 0.7 ml min ⁻¹ ; (ii) 658 nm después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.0x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹) y 0.5 mol l ⁻¹ ácido acético, flujo 0.7 ml min ⁻¹)	Separación de La-Lu en ~18 min para ambos métodos de detección; co-elución de Y-Dy.	Al-Shawi and Dahl (1994)
La-Lu, Y (cantidades diferentes; 0.00045-0.260 µg)	Solución sintética (preparada con óxidos puros, Johnson Matthey); material de referencia (roca)	Digestión con HNO ₃ -HF- HClO ₄	Intercambio catiónico para separación de grupo	RP-HPLC	Novapak C18 (150 mm x 3.9 mm, Waters)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente lineal, inicial: 0.07 mol l ⁻¹ , final: 0.40 mol l ⁻¹), pH 3.8, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Waters, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR (0.05 mg l ⁻¹ en 2 mol l ⁻¹ NH ₄ OH y 1 mol l ⁻¹ ácido acético, flujo 0.5 ml min ⁻¹)	Para muestras de solución sintética, separación en ~20 min co-elución de Y-Dy, interferencia en Eu. Mismos problemas en la roca.	Moraes and Shihomatsu (1994)
La-Lu, Y (cantidades N.R.)	Solución sintética (preparada con soluciones stock Kanto); material de referencia (roca)	Digestión con HF- HNO ₃ -HClO ₄	Intercambio catiónico para separación de grupo	RP-HPLC	RCM C18 (5 µm, 100 mm x 8.0 mm, Resolve)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ , final 0.40 mol l ⁻¹), pH (N.R.), flujo 2.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.5x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹), flujo 1.0 ml min ⁻¹)	Separación de La-Lu en ~22 min, co-elución de Y-Dy.	Na et al. (1995)
La-Lu, Y, Sc (concentraciones molares similares; 0.001 mol l ⁻¹)	Solución sintética (preparada con óxidos de "Chinese Science Academy")	---	---	RP-HPLC	Acero inoxidable (30 µm, 500 mm x 4.0 mm, Dupont Zipax, 30°C)	HIBA 0.035 mol l ⁻¹ , tres soluciones con NH ₄ OH y pH: (A) 4.5, (B) 3.5 y (C) 7.0 (gradiente complejo, A:B 40:60 por 5 min, 50:50 por 10 min, 80:20 por 7 min; A:C 20:80 por 8 min, 10:90 por 7 min; 0:100 por 83 min), flujo 0.5 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Shimadzu, 665 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (0.009 %, pH 2.5), flujo 0.5 ml min ⁻¹)	Separación de La-Lu, incluyendo Y y Sc en ~110 min. Problemas en la línea de base con Lu-Yb, Gd-Eu, y Nd-Pr.	Wang et al. (1995)

Tabla 2.4 (Cont. 4). Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Análito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu, U, Th (cantidades similares; 0.5 µg)	Solución sintética (preparada con soluciones mezcladas Spex y Aldrich; solución stock para Nd); combustible de uranio	HF-HNO ₃ bajo presión	---	RP-HPLC	Ionpac CS10 (8.5 µm, 250 mm x 4.0 mm, Dionex)	HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.04 mol l ⁻¹ , final: 0.26 mol l ⁻¹ ; pH (N.R.), flujo 1.0 ml min ⁻¹ ; Para la elución de U, HCl (isocrática, 1.0 mol l ⁻¹ por 0.1 min) a las mismas condiciones de flujo	(i) Espectrofotometría (UV-Vis, Dionex, 650 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (3.0x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹), flujo 0.5 ml min ⁻¹); (ii) ICP-MS acoplado con HPLC usando una bomba peristáltica y una válvula	Separación de La-Lu en ~27 min; co-elución de Sm-Th.	Rollin et al. (1996)
La-Lu (cantidades similares; 0.50 µg)	Solución similares (preparada con óxidos de alta pureza, Aldrich)	---	---	RP-HPLC	C18 (150 mm x 4.6 mm, 30 °C)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente, inicial 0.05 mol l ⁻¹ , final 0.24 mol l ⁻¹ , pH 3.8, flujo 1.0 ml min ⁻¹)	Espectrofotometría (UV-Vis, Perkin Elmer, 618 nm, después de una reacción post-columna con XO (i) sin CPC; (ii) con CPC (2.4 x10 ⁻³ mol l ⁻¹), flujo N.R.)	Separación completa de La-Lu en ~17 min en ambos casos y una mejorada sensibilidad con CPC.	Gautier et al. (1997)
Pr-Tb	Solución sintética; mineral (monazite)	Extracción de solventes	---	RP-HPLC	Nova-Pac C18 (150 mm x 3.9 mm, Waters)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ LS (gradiente, inicial 0.01 mol l ⁻¹ , final 0.40 mol l ⁻¹), pH 3.8 con hidróxido de amonio, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Waters, 535 nm, después de una reacción post-columna con PAR (0.05 mg l ⁻¹ en 2 mol l ⁻¹ hidróxido de amonio y 1 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo N.R.)	Separación de Pr-Tb en ~20 min.	Moraes et al. (1997)
La-Lu (cantidades similares)	Solución sintética; aleación de LN's	Aqua regia	---	RP-HPLC	C18 (250 mm x 4.6 mm, 30°C)	0.05-0.24 M HIBA (gradiente, inicial 0.05 M, final 0.24 M; pH 3.8, flujo 1.0 ml min ⁻¹)	Espectrofotometría (UV-Vis, después de una reacción post-columna con: (i) EBT a 512 nm; (ii) XO y CPC a 618 nm)	Separación de La-Lu, en ~30 min, para ambos casos: (i) mayor ruido en la línea de base y pobre sensibilidad; (ii) mayor sensibilidad.	Geltar et al. (1999)
La-Lu, Y (cantidades similares; ~0.08 µg)	Solución sintética (preparada con óxidos 99.9%, Shin-Etsu Kagaku o soluciones stock); óxidos de LN's	Disolución con HNO ₃	---	RP-HPLC	ODS (5 µm, 250 mm x 4.6 mm, GL Sciences, Japan, 25°C y 50°C)	Elución "stepwise": 15% 0.10 mol l ⁻¹ HIBA y 85% 0.01 mol l ⁻¹ ácido glicólico por 15 min; seguida por 0.1 mol l ⁻¹ HIBA por 15 min, 0.5 mol l ⁻¹ HIBA por 40 min, temperatura: (i) 25°C; y (ii) 50°C; (iii) 10% 0.10 mol l ⁻¹ HIBA y 90% 0.01 mol l ⁻¹ ácido glicólico o 20 min; seguida por 0.1 mol l ⁻¹ HIBA por 15 min, 0.5 mol l ⁻¹ HIBA por 35 min, temperatura de 50°C. La concentración de HIBA usa 0.01 mol l ⁻¹ OS y pH 4.0, y los flujos de eluentes de 1.0 ml min ⁻¹ para (i)-(ii) y 1.2 ml min ⁻¹ para (iii).	Espectrofotómetro (UV-Vis, Shimadzu, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (0.20 g l ⁻¹), flujo 0.2 ml min ⁻¹)	(i) Separación de Lu-Dy, Y, Tb, Sm-La (no se resolvió Eu-Gd) en ~65 min; (ii) separación completa de La-Lu e Y en ~70 min; (iii) separación de Lu-Ho, Dy, Y, Tb, Sm-La (no se resolvió Eu-Gd) en ~70 min.	Wu et al. (1999)

Tabla 2.4 (Cont. 5). Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Analito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu, Y (cantidades similares; ~0.1 µg)	Solución sintética; material de referencia (roca)	Fusión con LiBO ₂ y disolución en 0.5 N HNO ₃	No se hizo separación de grupo pero se hizo una preconcentración on-line usando un polímero (SPE)	RP-ion-pair-HPLC	XDB-C18 (250 mm x 4.6 mm, HP Eclipse)	0.10-0.40 M HIBA (0.01 M OS, pH 3.8), elución gradiente 10% to 100% 0.40M HIBA por 30 min.	Espectrofotómetro (UV-Vis, después de una reacción post-columna con (i) PAR, 520 nm; (ii) Arsenazo III, 658 nm); (iii) ICP-OES	Separación de Lu-La, con picos no resueltos de Y y Dy.	Buchmeiser et al. (2000)
La-Lu (cantidades similares)	Solución sintética	---	---	RP-HPLC	Columna de sílica gel (modificado covalente), (150 mm x 3.0 mm, Grace-Davidson, 25°C)	0.08 M HIBA con SDS, pH 5.0, 0.75 ml/min, isocrática.	Espectrofotometría (UV-Vis, 660 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III)	Separación de Lu-Tb en 15 min, sin información de Gd-La.	Garcia-Valls et al. (2001)
Nd-Gd (cantidades diferentes; ~5.8-203 µg)	Solución sintética; arena de monazita	Extracción con solvente orgánico y disolución parcial con HCl	---	RP-HPLC	Nova-pac C-18, (150 mm x 3.9 mm, Waters)	0.01-0.40 M HIBA (0.01 M OS, pH 3.8 con NaOH; flujo 1.0 ml/min), gradiente lineal de 0.01 M a 0.40 M HIBA en 30 min.	Espectrofotometría (UV-Vis, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR, con flujo 0.5 ml/min)	Separación de Gd-Nd en 18 min.	Miranda Jr. et al. (2002)
La-Lu (cantidades similares; ~0.2 µg)	Solución sintética	---	---	RP-HPLC	Supelcosil LC18 (150 mm x 4.6 mm, Supelco, 25°C)	(i) 0.07-0.30 M ácido láctico; (ii) 0.07-0.5 M HIBA; (iii) 0.07-0.60 M α-H-α-MBA; y (iv) 0.05-0.10 M HIBA y 0.0-0.30 M α-H-α-MBA Todos con (0.003 M OS, pH 4.0; flujo 1.0 ml/min), gradiente lineal en (i) 10 min; (ii) 10 min; (iii) 11 min; y (iv) gradiente múltiple complejo 0.05 a 0.10 M HIBA y 0.0-0.03 M -H- -MBA en 2 min, 0.10 to 0.0 M HIBA en 1.5 min y 0.03-0.22 M -H- -MBA en 3.5 min, 0.22-0.28 M -H- -MBA en 9.5 min.	Espectrofotometría (Arreglo de diodos, 645 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III, flujo 0.3 ml min ⁻¹)	(i) Separación de Lu-La, con traslape de picos de Gd, Eu y Sm, en 9.5 min. (ii) Separación completa de Lu-La, en 9.5 min. (iii) Separación completa de Lu-La, en 11.5 min. (iv) Separación completa de Lu-La, en 11 min.	Raut et al. (2002)
La-Lu, (cantidades similares; 0.5 µg)	Soluciones sintéticas; combustible nuclear	---	---	RP-HPLC	C18 (250 mm x 4.0 mm, Merck)	(i) Gradiente: HIBA (inicial 0.07 M final 0.30 M), pH 3.5 con NH ₄ OH, flujo 1.5 ml/min (ii) Isocrática: 0.15 M HIBA (pH 3.0 con NH ₄ OH), flujo 1.0 ml/min;	Espectrofotometría (UV-Vis, 655 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III, 2.0 ml min ⁻¹)	(i) En muestras de soluciones sintéticas, separación de Lu-La, con traslape de picos de Lu y Yb, en 21 min. (ii) En muestras de combustible nuclear, separación de Sm-La en 25 min.	Sivaraman et al. (2002)

Tabla 2.4 (Cont. 6). Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Análito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu, Y (cantidades N.R.)	Soluciones sintéticas (preparadas con soluciones stock Wako pure Chemical Industry), material de referencia (roca)	Disolución con HF-HNO ₃	Separación de grupo	RP-HPLC	IC R-621 (Shodex, 40°C)	Gradiente: HIBA (inicial 0.10 M final 1.0 M), pH 4.0 con NaOH, flujo 1.0 ml min ⁻¹ .	Espectrofotometría (UV-Vis, 655 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III 0.018% m/v, 0.8 ml min ⁻¹)	Separación completa de Lu e Y en 30 min.	Ishikawa et al. (2003)
La-Lu, Sc, Y (cantidades similares; 0.1 µg)	Soluciones sintéticas; óxido de Nd	Disolución con HNO ₃	---	RP-HPLC	C ₁₈ (octadecyl silane) (50 °C)	0.7 M ácido láctico, con 0.01 M laurilsulfonato de sodio, pH 2.9, flujo 1.0 ml min ⁻¹	(i) Espectrofotometría (UV-Vis, 655 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III, 0.5 ml min ⁻¹) (ii) ICP-SFMS	Separación completa (no se muestra el cromatograma); no se reportan tiempos de elución.	Pedreira et al. (2003)
La-Lu (cantidades diferentes)	Soluciones sintéticas	---	---	RP-HPLC	Nucleosil C18 (5-µm, 125 mm x 4.6 mm, Supelco)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente lineal, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ , final: 0.5 mol l ⁻¹); pH 3.8 con NH ₄ OH, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Kratos, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (0.1 mol l ⁻¹ en 1.0 mol l ⁻¹ hidróxido de amonio y 1.0 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo 0.5 ml min ⁻¹)	Separación completa en ~16 min; co-elución de Dy-Y para las muestras de roca.	Santoyo and Verma (2003)
a-Lu, Th, U (cantidades N.R.)	Soluciones sintéticas; material de referencia (roca)	Disolución con HF-HNO ₃ en horno de microondas	Separación de grupo	RP-HPLC	C18 (100 mm x 4.6 mm, Merck)	Sistema cuaternario A-0.05 M HIBA (pH 5.5), B-0.30 M HIBA (pH 5.5), C-H ₂ O, D-0.6 M HIBA (pH 2.0); flujo 1.0 ml min ⁻¹ ; elución gradiente de A a B en 5 min; gradiente dual B a C 0.30-0 M en 5 min y simultáneamente C a D en 5 min, D por 1 min.	Espectrofotometría (Arreglo de diodos, 650 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III)	Separación completa de Lu, Th y U en 11 min.	Raut et al. (2004)
La-Lu, Y, Sc, Fe (cantidades similares; ~0.08 µg, 0.2 µg, ó 0.4 µg)	Soluciones sintéticas; lodo	Digestión con 0.6 M HNO ₃	Separación de grupo	RP-HPLC	C18 (150 mm x 4.6 mm, Vydak)	0.06-0.40 M HIBA (0.01 M OS, pH 3.7 con NH ₄ OH), flujo 1.0 ml min ⁻¹ ; elución gradiente inicial 100:0 (A:B HIBA); 85:15 en 10 min; 25:75 en 5 min; 0:100 en 5 min.	Espectrofotometría (UV-Vis, 520 nm, después de una reacción post-columna con (i) PAR); (ii) ICP-AES	Separación completa de Lu, Sc y Fe, con traslape de picos de Y y Dy en 20 min.	Tsakanika et al. (2004)

Tabla 2.4 (Cont. 7). Aplicación de la cromatografía (HPLC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Análito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu, Sc, Y (cantidades diferentes; ~0.5-5 µg)	Soluciones sintéticas (preparadas con óxidos de alta pureza)	---	---	RP-HPLC	Ionpac CS-3 (Dionex, (i) 25 °C y 65 °C; y (ii) 25 °C y 70 °C)	(i) Isocrática: 0.080 M HIBA (pH 4.0 with NH ₄ OH), flujo 1.0 ml min ⁻¹ ; (ii) gradiente combinado isocrático-lineal 0.056 M HIBA por 13 min, 0.056-0.160 M HIBA por 47 min; 0.160-0.30 por 25 min; 0.30 M por 15 min.	Espectrofotometría (UV-Vis, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR (0.7 ml min ⁻¹))	(i) 25 °C separación parcial de Sc, Lu-Ho, co-elución de Y-Dy, y Tb en 100 min; 65 °C separación de los mismos LN's en 250 min; (ii) 25 °C separación de Sc, Lu-La, excepto la co-elución de Y-Dy, en 85 min; 25 °C separación completa de Sc, Y y Lu-La en 95 min.	Dybczynski and Kulisa (2005)
La-Lu (cantidades diferentes, 0.002-0.43 µg)	Soluciones sintéticas (preparadas con metales de alta pureza); material de referencia (roca)	Digestión con HNO ₃ -HF-HCl-HClO ₄	Intercambio catiónico para separación de grupo	RP-HPLC	Nucleosil C18 (5-µm, 125 mm x 4.6 mm, Supelco)	HIBA con 0.01 mol l ⁻¹ OS (gradiente lineal, inicial: 0.05 mol l ⁻¹ , final: 0.5 mol l ⁻¹); pH 3.8 con NH ₄ OH, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Kratos, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (0.1 mol l ⁻¹ en 1.0 mol l ⁻¹ hidróxido de amonio y 1.0 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo 0.7 ml min ⁻¹)	Separación completa en ~18 min; co-elución de Dy-Y en muestras de roca.	Santoyo et al. (2006)

Tabla 2.5 Aplicación de la cromatografía iónica (IC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Analito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu (cantidades similares; 0.35 ó 0.5 µg; diferentes 0.1-7 µg), Fe, Zn, Co, Ni, Cu, y Mn (cantidades diferentes de 0.05-0.2 µg)	Soluciones sintéticas	---	---	(i) RP-HPIC (ii) HPIC (iii) HPIC	(i) HPIC-CS3 (Dionex) (ii) HPIC-CS5 (Dionex) (iii) HPIC-CS5 (Dionex)	(i) HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.056 mol l ⁻¹ , final: 0.28 mol l ⁻¹). (ii) Oxalato y ácido diglicólico (gradiente lineal, inicial 0.08 mol l ⁻¹ oxalato, final 0.026 mol l ⁻¹ oxalato + 0.023 mol l ⁻¹ ácido diglicólico) (iii) Mezcla compleja de (0.006 mol l ⁻¹ PDCA+0.050 mol l ⁻¹ acetato de sodio +0.050 mol l ⁻¹ ácido acético)+H ₂ O+(0.1 mol l ⁻¹ ácido oxálico +0.19 mol l ⁻¹ LiOH)+(0.1 mol l ⁻¹ ácido diglicólico +0.19 mol l ⁻¹ LiOH) (100:0:0 por 12 min, 0:100:0:0 por 5 min, 0:40:60:0 por 4 min, después de 21 min gradiente lineal por 9 min, inicial 0:20:80:0; final 0:51:26:23), flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Dionex, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR, 0.0002 mol l ⁻¹ en 3 mol l ⁻¹ NH ₄ OH 1 mol l ⁻¹ ácido acético)	(i) Separación parcial de Lu-La en ~22 min.; (ii) Separación parcial de los metales y La-Yb en ~40 min.; y (iii) Separación incompleta de La-Yb en ~20 min., con problemas en la línea de base y co-elución.	Heberling et al. (1987)
La-Lu (cantidades diferentes; 0.0025 Lu - 0.25 µg La)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Aldrich); material de referencia (roca)	Digestión con HF-HClO ₄	Intercambio catiónico para separación de grupo	HPIC	HPIC-CS5 (Dionex)	Mismas condiciones de eluente que en (ii) y (iii) de Heberling et al. (1987)	Espectrofotometría (UV-Vis, Dionex, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR (0.0002 mol l ⁻¹ en 3.0 mol l ⁻¹ NH ₄ OH y 1.0 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo 0.7 ml min ⁻¹)	(ii) Separación de La-Yb en ~18 min. (problema de detección con Lu); (iii) Separación parcial de La-Yb en ~40 min. Para muestras de rocas, co-elución de Ho-Y.	Le Roex and Watkins (1990)
La-Lu, Y (cantidades similares; 0.05 µg y 500 µg)	Soluciones sintéticas (preparadas con óxidos, Specpure), material de referencia (REE)	(N.R.)	---	HPIC	Supelcosil LC18 (5-µm, 150 mm x 4.6 mm, Supelco)	(i) Ácido oxálico y TBAOH (isocrática, ambos 0.002 mol l ⁻¹), pH 4.6, flujo 1.0 ml min ⁻¹ (ii) Ácido oxálico: 0.005 mol l ⁻¹ y TBAOH: 0.0025 mol l ⁻¹ (isocrático), pH 4.6, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Spectra Physics, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.5x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹) y ácido acético (1.0 mol l ⁻¹), flujo 1.0 ml min ⁻¹)	(i) Separación de La-Lu en ~30 min.; co-elución de Tb-Y; problemas en la línea de base; (ii) Separación de La-Lu en ~30 min. con problemas en la línea de base.	Jones et al. 1991

Tabla 2.5 (Cont. 1) Aplicación de la cromatografía iónica (IC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Analito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu (cantidades similares; 0.5 µg)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Kanto)	---	---	RP-HPIC	Excepak ICS-C15 125 mm x 4.9 mm, Yokogawa, 40 °C)	(i) Ácido láctico (gradiente lineal, inicial: 0.075 mol l ⁻¹ intermediario: 0.10 mol l ⁻¹ durante 0-12 min, final: 0.25 mol l ⁻¹ durante 12-40 min), flujo 1.0 ml min ⁻¹ ; (ii) HIBA (gradiente lineal, inicial: 0.04 mol l ⁻¹ , intermediario: 0.06 mol l ⁻¹ durante 1-15 min, final: 0.18 mol l ⁻¹ durante 15-35 min), flujo 1.0 ml min ⁻¹ ; y (iii) HIBA a las mismas condiciones que (ii)	(i) Espectrofotometría (UV-Vis, Yokogawa, después de una reacción post-columna con PAR (conc. N.R.), flujo 1.0 ml min ⁻¹); (ii) Mismas condiciones que (i); (iii) ICP-MS (Yokogawa) utilizando un selectivo monitoreo de ión después de una separación cromatográfica de iones.	(i) Separación en ~42 min., con co-elución de Gd-Eu; (ii) Separación completa en ~40 min.; (iii) Mismos resultados que en (ii).	Kawabata et al. (1991)
La-Lu (cantidades diferentes)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Aldrich); material de referencia (carbón)	Digestión en microondas	Intercambio catiónico para separación de grupo	HPIC	HPIC-CS5 (Dionex) y HPIC-CG5 (Dionex) para preconcentración	Mezcla compleja: H ₂ O + (0.006 mol l ⁻¹ PDCA+0.05 mol l ⁻¹ NaOAc + 0.05 mol l ⁻¹ HOAc) + (0.1 mol l ⁻¹ Ácido oxálico +0.19 mol l ⁻¹ LiOH) + (0.1 mol l ⁻¹ Ácido diglicólico+ 0.19 mol l ⁻¹ LiOH) [para REE después de 17 min: elución stepwise 40:0:60:0 por 4 min; gradiente lineal por 9 min: inicial 20:0:80:0, final 51:0:26:23; y proporciones finales continuas por 10 min]; flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, Dionex, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR)	No se reporta el cromatograma para la solución sintética; separación de La-Yb en 40 min. en las muestras de carbón, problemas de co-elución en Ho-Y y Yb-Lu.	Watkins et al. (1995)
La-Lu (cantidades similares; 0.25 µg)	Soluciones sintéticas (preparadas con soluciones stock, Kanto)	---	---	HPIC	Columna empacada en el laboratorio con NTA gel synthesised de GMA gel (150 mm x 4.6 mm, Hitachi, 40°C)	(i) HNO ₃ (gradiente lineal, inicial: 0.020 mol l ⁻¹ , final: 0.080 mol l ⁻¹ en 25 min), flujo 1.0 ml min ⁻¹ (ii) HNO ₃ (gradiente lineal, inicial: 0.016 mol l ⁻¹ , final: 0.080 mol l ⁻¹ en 15 min), flujo 1.0 ml min ⁻¹	(i) Espectrofotometría (UV-Vis, 660 nm, después de una reacción post-columna con chloro-phosphonazo III, 50 mg l ⁻¹ en 0.020 mol l ⁻¹ HNO ₃) (ii) ICPMS (Hewlett-Packard) acoplado con un sistema HPIC utilizando un tubo PTFE (800 mm x 0.30 mm I.D.)	(i) Separación de La-Lu, en ~21 min.; co-elución de Eu-Gd y Dy-Ho; (ii) Separación de La-Lu, en ~15 min.; co-elución Eu-Gd.	Inoue et al. (1996)
La-Yb (cantidades similares; ~1000 µg ó 0.5 µg)	Solución sintética (preparada con soluciones stock, Aldrich)	---	---	HPIC	Ionpac CS5 (250 mm x 4.0 mm, Dionex)	(i) Ácido oxálico, 0.08 mol l ⁻¹ , con ácido diglicólico, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, ó 0.023 mol l ⁻¹ (isocrático), flujo 1.0 ml min ⁻¹ ; (ii) Gradiente lineal, elución con ácido oxálico de 0.080 mol l ⁻¹ a 0.026 mol l ⁻¹ y ácido diglicólico de 0 a 0.023 mol l ⁻¹ en 15 min, flujo 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, 520 nm, después de una reacción post-columna con PAR (2x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ en 3 mol l ⁻¹ hidróxido de amonio y 1 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo 0.7 ml min ⁻¹)	(i) Para la muestra sintética, separación de La-Gd en ~50 min. con 0.005 mol l ⁻¹ ácido diglicólico y separación de Tb-Yb en ~70 min con 0.010 mol l ⁻¹ ácido diglicólico y, (ii) separación de La-Yb en 25 min. Para la muestra YbF3 dopada con solución sintética de La-Yb, separación en ~ 27 min, con ausencia del pico de Tm y traslape en Dy-Er.	Bruzzoniti et al. (1996, 1997)

Tabla 2.5 (Cont. 2) Aplicación de la cromatografía iónica (IC) para la separación y cuantificación del grupo REE (modificada de Verma & Santoyo, 2006)

Analito (cantidad inyectada)	Material	Descomposición de la muestra	Pre-tratamiento de la muestra	Método de separación	Columna analítica (tamaño de partícula, longitud x D.I., proveedor, temperatura)	Fase móvil y condiciones cromatográficas de elución y operación	Detección (equipo, proveedor y condiciones de operación)	Comentarios sobre la separación del grupo REE	Referencia
La-Lu, Y (cantidades similares; 0.08 µg y 0.40 µg)	Soluciones sintéticas (preparadas con soluciones stock, Johnson-Matthey)	Extracción de solventes	---	HPIC	Columna de acero inoxidable, (6 µm, 250 mm x 4.0 mm, JV BioChemmack, 20°C, 50°C y 65°C)	Todos corrieron bajo condiciones isocráticas: (i) HNO ₃ (0.023 mol l ⁻¹); (ii) Ácido maléico (0.08 mol l ⁻¹); (iii) Ácido diglicólico (0.01 mol l ⁻¹); (iv) HNO ₃ (0.026 mol l ⁻¹); (v) HNO ₃ (0.0136 mol l ⁻¹) con KNO ₃ (0.5 mol l ⁻¹); y (vi) HNO ₃ (0.016 mol l ⁻¹) con KNO ₃ (0.5 mol l ⁻¹); y otra corrida con condiciones para (i) a (iii) a 20°C y 0.8 ml min ⁻¹ ; (iv) a 50°C y 1.0 ml min ⁻¹ ; (v) at 50°C y 1.5 ml min ⁻¹ ; y (vi) at 65°C y 1.0 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (Arreglo de diodos, Dionex, 658 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (1.5x10 ⁻⁴ mol l ⁻¹ en 0.5 mol l ⁻¹ ácido acético), flujo 0.5 ml min ⁻¹)	Separación de: (i) solo tres LN's (La, Pr, y Nd) en ~60 min; (ii) Separación de solo tres LN's (La, Pr, y Nd) en ~45 min.; (iii) solo siete LN's (Lu-Tm y Nd-La) en ~40 min. usando RP; (iv) solo nueve LN's (La-Sm, Tm-Lu e Y) en ~55 min.; (v) solo seis LN's (La-Pr y Tm-Lu) en ~60 min. con ruido en la línea de base; y (vi) solo diez LN's (e Y) en ~70 min.	Nesterenko and Jones (1998)
La-Lu (cantidades N.R.)	Soluciones sintéticas	---	---	HPIC	TSKgel ODS-80Tm CTR (TOSOH, 30°C)	Isocrática, 40-50% m/m acetona-agua con 0.00004-0.00008 mol kg ⁻¹ EHPA con pH ajustado con NaHSO ₄ , flujo 0.5 ml min ⁻¹ (i) pH 3.5; (ii) pH 3.1; (iii) pH 2.4; (iv) pH 2.5.	Espectrofotometría (UV-Vis, 655 nm, después de una reacción post-columna con Arsenazo III (0.01% m/v), flujo 0.25 ml min ⁻¹)	(i) Separación de La-Nd en 40 min; (ii) separación de Sm-Gd en 40 min.; (iii) separación de Dy-Ho en 30 min (iv) (i) separación de Tm-Lu en 30 min.	Tsuyoshi and Akiba (2000)
La-Eu (cantidades similares; ~0.00025-0.03 µg)	Soluciones sintéticas; combustible nuclear	---	---	HPIC	Ionpac CS5A (Dionex)	0.1 M ácido oxálico + 0.19 M LiOH, 1.0 ml min ⁻¹ , elución isocrática	ICP-MS	Separación de La-Gd en 34 min.	Perna et al. (2002)
La-Lu, In, Re (cantidades similares; ~0.00005 µg)	Soluciones sintéticas; agua de mar	---	Separación on-line del grupo metal	HPIC	Ionpac CS5A (Dionex)	2 M ácido oxálico + 2 M ácido diglicólico (elución gradiente)	ICP-MS	Separación completa de In, La-Lu, Re	Haley and Klinkhammer (2003)
Er, Tm, Yb, Y (cantidades similares; ~0.025 µg)	Soluciones sintéticas	---	---	HPIC	SBC-ODS 5-µm, 150 mm x 2.5 mm, Shinpack)	Isocrática: 85:15 Metanol:agua con 0.10 TEOLA, 0.10 HAC, flujo 0.5 ml min ⁻¹	Espectrofotometría (UV-Vis, 428 nm, sin una reacción post-columna, muestra complejada como RE-TMOPP-Cl antes de la inyección)	Separación de Y, Er-Yb en ~10 min.	Zhang et al. (2004)

Las abreviaturas utilizadas son: RP- Fase-reversa; HPIC- Cromatografía de Iones de Alto Rendimiento (high performance ion chromatography); N.R.- No Reportado; Arsenazo III – Ácido 2,7-bis ((o-arsenofenil)azo)-1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfónico; OS – n-octanosulfonato de sodio; HIBA – ácido α-hidroxiisobutírico; 8-Q – 8-quinolinol; APDC – Pirrolidineditiocarbamato de amonio; PAR – 4-(2-piridilazo)resorcinol; PDCA – Ácido piridome-2,6-dicarboxílico; luminol – 5-amino-2,3-dihidroftalazina-1,4-dione.

CAPÍTULO 3

Conceptos Básicos de Estadística

3.1 Introducción

Como se mencionó en el capítulo anterior, la determinación de las REE en los niveles de concentración presentes en materiales geológicos requiere de técnicas analíticas de alta sensibilidad, precisión y exactitud, con el objeto de obtener datos geoquímicos que puedan ser utilizados confiablemente en investigaciones geocientíficas. La obtención de este tipo de datos geoquímico-analíticos y el aseguramiento de su calidad (esto es la evaluación de su incertidumbre) requiere fundamentalmente de la aplicación de la estadística, a través de la una nueva ciencia denominada “Geoquimiometría” (“Geochemometrics”), tal y como lo sugirió Verma (2005) en su libro de estadística básica para el manejo de datos experimentales. En el contexto concerniente a la calidad de datos analíticos, De Bièvre (1997) estableció que los datos que se generan en un laboratorio de análisis químico, sin cuantificar ni reportar las incertidumbres o errores individuales de las mediciones, no deben ser tomados en cuenta. Por lo tanto, el desarrollo de una nueva metodología de análisis químico, incluya la estimación de los errores asociados con estos análisis son tareas fundamentales de investigación que deben llevarse a cabo (Riu & Rius, 1996; Williams, 1996; Love, 2002; Fernández Pierna et al., 2003; Santoyo & Verma, 2003; Thompson & Ellison, 2005; Santoyo et al., 2006). Entre los análisis estadísticos requeridos para este trabajo de tesis destacan: (i) la estimación de parámetros de tendencia central y dispersión; (ii) la distribución normal de datos univariados con detección de valores desviados (“outliers”); (iii) la teoría de propagación de errores (de precisión y exactitud); (iv) los métodos de regresión lineal (ponderada) con detección de valores desviados (“outliers”).

Por esta razón y atendiendo los objetivos propuestos en este trabajo de investigación, en el presente capítulo abordo y explico, en forma general, los conceptos básicos de la estadística que serán usados en el proyecto. Es importante señalar, que existen sólo algunos trabajos experimentales reportados en la literatura, en donde se aplica rigurosamente la estadística para la preparación de estándares y reactivos, normalización de datos, curvas de calibración y estimación de límites de detección y cuantificación, hasta la determinación cuantitativa de composiciones a través de la regresión lineal ponderada propuesta recientemente por varios autores (Kalantar, 1990; Mahon, 1996; Riu & Rius, 1996; Baumann, 1997; Zorn et al., 1997; Schick, 1999; Fernández Pierna et al., 2003; Santoyo & Verma, 2003; Sayago & Asuero, 2004; Sayago et al., 2004; Guevara et al., 2005; Santoyo et al., 2006).

3.2 Conceptos Básicos de Estadística

3.2.1 Definición de estadística

Numerosos libros que han sido escrito sobre estadística coinciden en establecer que esta ciencia cuenta con un sin número de definiciones diferentes. Sin embargo, todas las definiciones reportadas tienen conceptos en común. Algunas de las definiciones que desde mi punto de vista son las más apropiadas las cito a continuación.

García-Pelayo y Gross (1984) definió a la estadística como la ciencia que se ocupa de la colección de todos los hechos (datos) que se pueden valorar numéricamente para hacer comparaciones entre las cifras y sacar conclusiones aplicando la teoría de las probabilidades. Fraser (1958) comentaron que la estadística trata con métodos para obtener conclusiones a partir de los resultados de los experimentos o procesos. Kendall & Stuart (1977) afirmaron que la estadística es la rama del método científico que trata de los datos reunidos al contar o medir las propiedades de alguna población. Mendenhall et al. (1986) establecen que la estadística es una teoría de la información que tiene como objetivo hacer inferencias. Galiana-Mingot (1987) precisó a la estadística como la rama de las matemáticas aplicadas, fundada en el cálculo de probabilidades, que reúne y condensa series de datos numéricos y las estudia para deducir de ellas las leyes que rigen ciertos fenómenos o para formular previsiones. Bevington & Robinson (2003) citan a la estadística como una ciencia útil para el manejo, la reducción y el análisis de datos experimentales. Por citar una última definición, Verma (2005) definió a la estadística como: “la ciencia que trata con la metodología de la colección, presentación y análisis de los datos, así como su uso”. Existen muchos más autores con propuestas diferentes pero sería imposible citar a todos. Cualquiera que sea el punto de vista, lo fundamental es la importancia científica que tiene la estadística y sus implicaciones en el manejo, reducción y análisis de datos experimentales.

3.2.2 Definición y clasificación de datos

Los datos son hechos y números, de los cuales se pueden sacar conclusiones (Verma, 2005). Existen diferentes tipos de datos, por ejemplo: datos naturales, datos experimentales, datos contables o de numeración, datos discretos y datos continuos. En este capítulo se hará referencia únicamente a los datos experimentales que se obtienen de un proceso de medición, en donde se mide alguna de sus propiedades. Es muy importante distinguir entre una población y una muestra; el término población se refiere a un número infinitamente grande de datos y una muestra es una parte representativa de una población conformada por un número grande pero finito de datos.

En esta descripción de conceptos estadísticos se hará referencia únicamente a muestras, dado que experimentalmente, nunca se tiene acceso a la población original de datos (“Parental Population”).

3.2.3 Tipos de errores.

Como regla, todos los datos analíticos tienen asociados un error experimental. Según Miller & Miller (2002) y Verma (2005) existen tres tipos diferentes de errores:

(i) Accidentales, definidos como errores graves que pueden estar presentes sin control en una medición y que no existe otra alternativa real más que abandonar el experimento y empezar de nuevo por completo.

(ii) Aleatorios, errores debidos a la precisión limitada de los instrumentos y las mediciones, los cuales se pueden reducirse mediante réplicas de las mediciones o bien, con mejoras en la metodología de experimentación. Estos errores son inevitables y pueden ser manejados por la estadística. A este tipo de errores también se les conoce como “errores de precisión”. La precisión de un experimento es la medida de cómo el resultado ha sido obtenido, sin tener ninguna referencia verdadera del resultado esperado, razón por la cual algunos autores lo describen como un parámetro de incertidumbre de qué tan “repetible” (generalmente, se dice de experimentos secuenciales) o “reproducible” (generalmente, se dice de experimentos intercalados, no-secuenciales) es el resultado (Verma, 2005).

(iii) Sistemáticos. Estos errores no son fáciles de detectar y para ello, por lo general, no sirve la estadística. Se deben a una calibración sesgada o equivocada de un equipo o al sesgo por parte del observador o experimentador. Los errores sistemáticos representan una parte constante o multiplicativa del error experimental. No se puede reducir este error mediante mediciones replicadas. Generalmente se le expresa en función de la exactitud, la cual es definida como una medida de la cercanía del resultado con respecto al “valor verdadero”.

3.3 Distribuciones Estadísticas

Todas las muestras procedentes de mediciones de datos univariados tienen una distribución estadística asociada que, para poder conocerla, se requiere construir una tabla de frecuencias (Miller & Miller, 2002). La distribución de los datos univariados en muestras puede apreciarse mejor a través de un histograma de resultados, a partir del cual se puede generalmente verificar el comportamiento y la representación de los datos mediante:

- (a) Una distribución “Normal” o también conocida como “Gaussiana” (es decir, una distribución simétrica tipo campana; Fig. 3.1) con media μ y desviación estándar σ . Las características de este tipo de distribución son: 68% de los valores de la muestra caen dentro de $\pm 1\sigma$ de la media, aproximadamente el 95% de los valores caen dentro de $\pm 2\sigma$ de la media, y aproximadamente el 99.7% de los valores caen dentro de $\pm 3\sigma$ de la media. Se sabe que las mediciones efectuadas con instrumentos analíticos generalmente obedecen distribuciones normales o Gaussianas (Miller & Miller, 2002; Bevington & Robinson, 2003).
- (b) Una distribución sesgada.
- (c) Una distribución con presencia de posible(s) valor(es) desviado(s) (“outliers”).

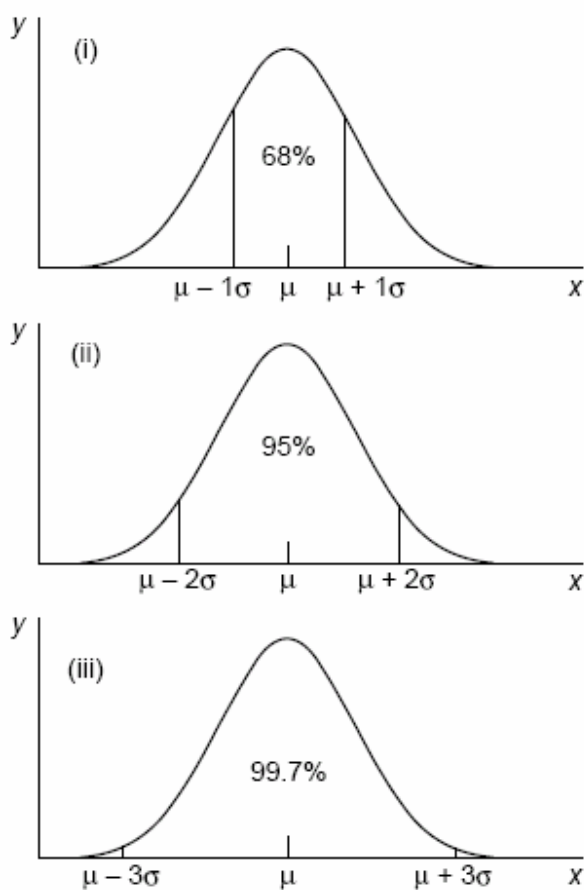


Fig. 3.1 Distribución normal de población de datos univariados (modificada de: Miller & Miller, 2002)

3.4 Medidas de Tendencia Central o Parámetros de Localización

Son parámetros estadísticos alrededor de los cuales se distribuyen los datos univariados de una distribución y se toman como el centro de la misma. Dentro de estas medidas se encuentran la media, moda, mediana, cuartil medio, media de los cuarteles superior e inferior, media geométrica, media armónica, media “tijereada”, y la media “winsorizada”. Aún cuando la medida de tendencia central más comúnmente usada es la media, los otros parámetros señalados han demostrado una gran utilidad, especialmente cuando la distribución de datos experimentales se aparta de una distribución normal o cuando están presentes valores desviados, conocidos en la literatura estadística especializada como “outliers”.

Dado que las mediciones efectuadas con instrumentos analíticos siguen distribuciones normales, a continuación se citan únicamente los parámetros más importantes a utilizarse en la parte experimental de este trabajo de tesis.

3.4.1 Media

También conocida como el “promedio”, “centroide”, “centro de gravedad” o parámetro estadístico de primer momento. La media (\bar{x}) es la suma de todos los valores de las mediciones o medidas ($x_{(1)}+x_{(2)}+x_{(3)}+\dots+x_{(n)}$), dividida por el número total de medidas (n):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.1)$$

Es importante recordar que cuando la distribución de datos no es totalmente normal o Gaussiana, la media no es una medida adecuada para expresar su tendencia central.

3.4.2 Mediana

A partir de un arreglo ordenado de mediciones o medidas $x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}, \dots, x_{(n-1)}, x_{(n)}$, la mediana es el valor central $x_{((n+1)/2)}$ cuando el número de observaciones n es non. Contrariamente, para un número par de observaciones, la mediana es la media aritmética de dos valores centrales $x_{(n/2)}$ y $x_{((n/2)+1)}$.

3.4.3 Moda

Siendo el valor más frecuente observado en un conjunto de datos, se puede estimar a partir de un arreglo ordenado de datos como podría ser $x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}, \dots, x_{(n-1)}, x_{(n)}$, o a partir de un histograma.

3.5 Medidas de Dispersión o Parámetros de Escala

Las medidas de dispersión son parámetros estadísticos que indican qué tanto se alejan del centro los valores de la distribución de datos en una muestra. Entre estas medidas se encuentran: el intervalo intercuartil, intervalo total, desviación estándar, coeficiente de variación, desviación estándar relativa, desviación estándar geométrica, desviación mediana, error estándar de la media, límites de confianza de la media, intervalos de confianza de la media y momentos de distribución.

3.5.1 Desviación estándar

En la geoquímica analítica, este parámetro es el más frecuentemente usado como la medida de dispersión. La desviación estándar (s) de la muestra está dada por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (3.2)$$

Es importante mencionar que el parámetro s es sólo una estimación de la desviación estándar de la población σ . En otras palabras, la repetición de un experimento genera diferentes valores de la s .

3.5.2 Coeficiente de variación

El coeficiente de variación (s_v) se define como la relación que existe entre la desviación estándar de la muestra y su media:

$$s_v = \frac{s}{\bar{x}} \quad (3.3)$$

3.5.3 Desviación estándar relativa

Cuando s_v requiere ser expresado en porcentaje, la desviación estándar relativa (%*DER*, equivalente en inglés a “*Relative Estándar Deviation*”: *RSD%*) resulta ser un parámetro muy útil:

$$s_v (\%) = \%DER = RSD\% = 100 s_v \quad (3.4)$$

3.5.4 Error estándar de la media

El error estándar de la media (se_x) es un parámetro importante para expresar la medida de variabilidad de la media, que se define mediante la siguiente ecuación:

$$se_x = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.5)$$

Según el teorema de límite central, la distribución del muestreo de la media tiende a ser normal con el aumento de n , y esto sucede aunque la población original no fuera normal (Miller & Miller, 2002).

3.5.5 Límites de confianza de la media e intervalo de confianza de la media

El intervalo dentro del cual se puede suponer, de manera razonable que se encuentra el valor verdadero, es conocido como un intervalo de confianza, mientras que los valores extremos de dicho intervalo se llaman límites de confianza. El término “confianza” implica que podemos afirmar con una cierta probabilidad que el intervalo señalado incluye al valor verdadero. El tamaño del intervalo de confianza dependerá de la probabilidad que se quiera tener en éste para incluir el valor verdadero; cuanto más grande la certeza, más grande será el intervalo requerido. Generalmente, se usa el 95% ó 99% como niveles de confianza para expresar el intervalo de confianza de la media (también referidos con respecto a los niveles de significancia de 0.05 ó 0.01, respectivamente).

Suponiendo una muestra del tamaño n , con una distribución normal, los límites de confianza de la media serán dados por:

$$\bar{x} \pm \left\{ t_{n-1} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \right\} \quad (3.6)$$

Donde el subíndice (n-1) se conoce como los grados de libertad (df o ν). El valor de t (también conocido como valor crítico) correspondiente a estos grados de libertad y un determinado nivel de confianza (nivel de significado) para ambas colas, se obtiene de tablas estadísticas de la distribución t de student (Barnett & Lewis, 1994; Miller & Miller, 2002; Verma, 2005).

Una vez obtenidos los límites, se puede expresar el intervalo de confianza de la media como:

$$\left[\bar{x} - \left\{ t_{n-1} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \right\} \right] < \bar{x} < \left[\bar{x} + \left\{ t_{n-1} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \right\} \right] \quad (3.7)$$

3.5.6 Momentos de una distribución

Existen cuatro parámetros estadísticos conocidos como momentos para una distribución normal.

Primer momento. El parámetro estadístico de primer momento ya fue expresado anteriormente cuando se definió la media de una muestra (Ec. 3.1).

Segundo momento. El parámetro estadístico de segundo momento está dado por la varianza (s^2) de la muestra a través de la siguiente ecuación:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad (3.8)$$

Tercer momento. El parámetro estadístico de tercer momento es una medida de la simetría de la distribución, también conocido como el coeficiente de asimetría o el sesgo de la muestra. Es libre de la unidad de medición de los datos originales y se le calcula mediante la ecuación siguiente:

$$s_k = \frac{n^{1/2} \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3 \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{3/2}} \quad (3.9)$$

En el caso de una distribución simétrica (normal), el coeficiente de asimetría debe ser, idealmente, $(s_k) = 0$. Sin embargo, este concepto teórico es válido solamente para muestras muy grandes $n \gg 1000$: Verma (2005).

Cuarto momento. El parámetro estadístico de cuarto momento es una medida del exceso, también conocido como el curtosis de la muestra. Al igual que el tercer momento, éste es libre de la unidad de medición de los datos iniciales. Es definido como:

$$k = \frac{n \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\}^2} \quad (3.10)$$

En una distribución normal, el curtosis (k) de la muestra es idealmente cercano a 3 (Verma (2005)).

3.6 Propagación de Errores Aleatorios

Bevington (1969) y Bevington & Robinson (2003), propusieron la teoría de propagación o transporte de errores referidos a una muestra, la cual establece que los errores pueden propagarse o combinarse de acuerdo con ciertas reglas o ecuaciones que rigen o forman parte de un experimento. Supongamos que x es una función arbitraria de dos variables u y v , con errores respectivos s_u y s_v , afectados matemáticamente por las constantes a y b , respectivamente, y con una covarianza entre las variables u y v equivalente s_{uv} . Verma (2005) propuso para el manejo de los errores aleatorios fórmulas específicas para estimar su efecto debido a la propagación:

$$x = au \pm bv : \quad s_x^2 \cong a^2 s_u^2 + b^2 s_v^2 \pm 2abs_{uv}^2 \quad (3.11)$$

$$x = \pm auv : \quad \frac{s_x^2}{x^2} \cong \frac{s_u^2}{u^2} + \frac{s_v^2}{v^2} + 2 \frac{s_{uv}^2}{uv} \quad (3.12)$$

$$x = \pm \frac{au}{v} : \quad \frac{s_x^2}{x^2} \cong \frac{s_u^2}{u^2} + \frac{s_v^2}{v^2} - 2 \frac{s_{uv}^2}{uv} \quad (3.13)$$

$$x = au^{\pm b} : \quad \frac{s_x}{x} \cong b \frac{s_u}{u} \quad (3.14)$$

$$x = ae^{\pm bu} : \quad \frac{s_x}{x} \cong bs_u \quad (3.15)$$

$$x = a \ln(\pm bu) : \quad s_x \cong a \frac{s_u}{u} \quad (3.16)$$

donde

$$s_u^2 = \frac{1}{(n-1)} \left\{ \sum_{i=1}^n (u_i - \bar{u})^2 \right\} \quad (3.17)$$

$$s_v^2 = \frac{1}{(n-1)} \left\{ \sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2 \right\} \quad (3.18)$$

$$s_{uv}^2 = \frac{1}{(n-1)} \left\{ \sum_{i=1}^n \{(u_i - \bar{u})(v_i - \bar{v})\} \right\} \quad (3.19)$$

Es de importancia señalar que, aunque las varianzas s_u^2 y s_v^2 son siempre positivas, s_{uv}^2 podría ser negativa. Esto es importante de recordar, ya que en las ecuaciones sencillas de suma, resta, multiplicación o división, se tiene el término de covarianza cuyo efecto dependerá de su signo (positivo o negativo).

3.7 Pruebas Estadísticas de Significancia F y t-student

Tal y como se mencionó anteriormente, siempre se trabaja con muestras estadísticas, ya que nunca se conoce la población original (la cual teóricamente se asume que tiene una distribución normal). Por esta razón surgen los conceptos de pruebas de significancia para analizar si dos ó más muestras estadísticas provienen de la misma población o poblaciones parecidas. Por ello, es necesario evaluar si las varianzas y/o medias de las muestras estadísticas son parecidas (o iguales, estadísticamente hablando).

La aplicación de una prueba estadística de significancia requiere: (i) formular una hipótesis nula (H_o) y una hipótesis alterna (H_I) adecuada, (ii) calcular el valor de un estadístico, una función matemática apropiada para resolver la validez estadística de dichas hipótesis, (iii) comparar el valor del estadístico calculado con el valor crítico a un determinado nivel de confianza, y (iv) concluir con la aceptación o rechazo de cualquiera de las dos hipótesis propuestas inicialmente con un cierto nivel de significado.

3.7.1 Prueba F

El objetivo de esta prueba es verificar la hipótesis nula H_o que podría formularse como que “las dos muestras tengan la misma varianza” o, en su defecto, una hipótesis alterna H_I que proponga que “las dos muestras tienen diferentes varianzas”. Suponiendo que se cuenta con dos muestras x y y con sus respectivas desviaciones estándar de s_x y s_y , estimadas a partir de su número de datos, n_x y n_y . El estadístico de la prueba F se define mediante la siguiente ecuación:

$$F = \frac{s_x^2}{s_y^2} \quad (3.20)$$

donde F debe ser ≥ 1 . Los grados de libertad para el numerador y para el denominador son respectivamente n_x-1 y n_y-1 . En caso de que el valor de F sea < 1 , se debe calcular el estadístico como:

$$F = \frac{s_y^2}{s_x^2} \quad (3.21)$$

de tal manera que F sea siempre ≥ 1 . El valor del estadístico de F (calculado) se compara con el valor crítico de la distribución F (compilado de tablas estadísticas), ya sea para nivel de confianza del 95% o del 99% (Verma, 2005). Es importante señalar que se debe tener mucho cuidado en identificar correctamente el numerador y el denominador del estadístico para cada caso, ya que las tablas de valores críticos no son simétricas. Cuando el valor del estadístico calculado es menor que el valor crítico de la tabla correspondiente, se acepta la hipótesis nula H_o y se concluye que no existe diferencia significativa entre las varianzas. De lo contrario, cuando el valor calculado es mayor que el valor crítico de la tabla, se dice que la hipótesis nula no es válida y que por ende, se acepta la hipótesis alterna H_I y se concluye que existe diferencia significativa entre las varianzas de las muestras evaluadas.

3.7.2 Prueba t de Student

La prueba sirve para comparar el valor de dos medias calculadas de sus respectivas muestras. Según algunos autores, ésta se debe aplicar, generalmente, después de la prueba F (p. ej., Velasco et al., 2000). En esta prueba, la hipótesis nula H_0 implica que “las medias de las muestras son iguales” o que “las muestras vienen de la misma población o de poblaciones idénticas”, mientras que la hipótesis alterna H_1 establece que “las medias de las muestras son diferentes”, que “existe diferencia significativa (a un cierto nivel de significancia) entre las dos medias”, o que simplemente “las muestras no vienen de una misma población o vienen de poblaciones diferentes”.

Cuando se aplica la prueba t de Student bajo esta hipótesis alterna H_1 , se le llama prueba t -Student con dos colas (“two tailed test”). Se puede plantear la hipótesis alterna H_1 de una forma diferente, “si la media de la muestra es menor (o mayor) que la de la otra muestra”. En este caso, se llama prueba t de Student de una cola (“one tailed test”). Verma (1997, 1998, 2005) y Verma & Quiróz (2006) recomiendan que las pruebas se apliquen con un estricto nivel de confianza de 99%. Sin embargo, un nivel de confianza de 95% podría ser usado.

3.7.3 Prueba t -Student cuando las varianzas son iguales

Cuando la prueba F ha corroborado la validez de la hipótesis nula H_0 , la prueba debe ser aplicada usando las siguientes ecuaciones:

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{s \left(\sqrt{\frac{1}{n_x} + \frac{1}{n_y}} \right)} \quad (3.22)$$

donde \bar{x} y \bar{y} son las medias de las dos muestras con un número de datos n_x y n_y ; s_x y s_y son las desviaciones estándar respectivas; $|\bar{x} - \bar{y}|$, la diferencia absoluta entre las dos medias, y finalmente s , la desviación estándar combinada de las dos muestras, la cual puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{(n_x - 1)s_x^2 + (n_y - 1)s_y^2}{(n_x + n_y - 2)}} \quad (3.23)$$

Nótese que (n_x+n_y-2) son los grados de libertad para el valor crítico de la distribución t . La hipótesis nula H_o se rechaza (y por lo tanto, la hipótesis alterna H_I se acepta), si el valor del estadístico (calculado) es mayor que el valor crítico tabulado para la distribución t que corresponde a la prueba de dos colas. De lo contrario (cuando el valor del estadístico calculado es menor o igual que el tabulado), se acepta la hipótesis nula H_o como cierta o verdadera.

3.7.8 Análisis de varianza (ANOVA)

La prueba ANOVA (“analysis of variance” –análisis de varianza), también, en ocasiones conocida como la prueba Relación-F (“F-ratio”), es una prueba paramétrica estándar que sirve para evaluar diferencias entre tres o más muestras. Esta prueba presenta la ventaja de poder ser aplicada en muestras que no exhiben una normalidad (Jensen et al., 2000; Verma, 2005).

En esta prueba, la hipótesis nula H_o considera que “las muestras provienen de una misma población común o poblaciones idénticas”, mientras que la hipótesis alterna H_I establece que “las muestras provienen de distintas poblaciones”. La prueba ANOVA se sustenta en un análisis estadístico para encontrar si existe más variación entre muestras que la variación existente dentro de ellas. En claro que para la hipótesis nula H_o se espera que la variación dentro de las muestras sea parecida a la variación entre ellas. Por lo tanto, se obtienen dos estimaciones de varianzas de la población hipotéticamente común. Una que corresponde a la “estimación de la varianza entre las muestras”, \hat{s}_B^2 , y la otra referida a la “estimación de la varianza dentro o en el interior de las muestras”, \hat{s}_W^2 . Ahora bien, si κ es el número de muestras, n_i es el número de los datos individuales en cada muestra (o sea, n_1, n_2, \dots, n_k datos, respectivamente), y $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_\kappa$ son las medias respectivas, la varianza entre las muestras se estima como:

$$\hat{s}_B^2 = \frac{n_1(\bar{x}_1 - \bar{x}_g)^2 + n_2(\bar{x}_2 - \bar{x}_g)^2 + \dots + n_\kappa(\bar{x}_\kappa - \bar{x}_g)^2}{\kappa - 1} \quad (3.24)$$

donde \bar{x}_g es la media global de todos los datos (la media de todos los datos en κ muestras consideradas como una sola muestra), y $(\kappa - 1)$ representa los grados de libertad para la varianza entre las muestras.

La media global \bar{x}_g se calcula como:

$$\bar{x}_g = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} x_i + \sum_{i=1}^{n_2} x_i + \dots + \sum_{i=1}^{n_k} x_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} \quad (3.25)$$

De manera similar, la estimación de la varianza dentro de las muestras es:

$$\hat{s}_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_i - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum_{i=1}^{n_k} (x_i - \bar{x}_k)^2}{N - \kappa} \quad (3.26)$$

donde N es el número total de los datos individuales en todas las muestras ($n_1 + n_2 + \dots + n_k$), y $(N - \kappa)$ son los grados de libertad para la varianza dentro de las muestras.

En el caso de no disponer los datos individuales de las diferentes muestras, sino solamente los datos finales de las medias y desviaciones estándar, la media global puede ser calculada, en forma aproximada, por la siguiente ecuación:

$$\bar{x}_g = \frac{n_1 \bar{x}_1 + n_2 \bar{x}_2 + \dots + n_k \bar{x}_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} \quad (3.27)$$

con una varianza dentro de las muestras, dada por:

$$\hat{s}_w^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2}{N - \kappa} \quad (3.28)$$

Ahora bien, una vez obtenidas las dos estimaciones \hat{s}_B^2 y \hat{s}_w^2 ya sea por las ecuaciones (3.24), (3.26), (3.27) y (3.28), la relación-F es calculada como:

$$F = \frac{\hat{s}_B^2}{\hat{s}_w^2} \quad (3.29)$$

Finalmente, se compara el valor de F calculado con el valor crítico a un determinado nivel de significancia utilizando $(\kappa-1)$ y $(N-\kappa)$ grados de libertad. Se acepta H_o si el valor calculado de F es menor que el valor crítico; de lo contrario, se rechaza H_o (y se acepta H_1) cuando el valor calculado de F es mayor que el valor crítico.

3.8 Regresión Lineal Ordinaria (RLO)

La validez del método RLO para el ajuste lineal de datos experimentales ha sido criticado en varios trabajos reportados en la literatura (p. ej., en la preparación de curvas de calibración: Miller & Miller, 2002; Santoyo & Verma, 2003; Guevara et al., 2005; Santoyo et al., 2006; o en estudios de correlación lineal de fenómenos de transferencia de calor: Andaverde et al., 2005; Verma et al., 2006a y 2006b). Teóricamente, el método de RLO es únicamente aplicable para el ajuste lineal de datos experimentales, sí se cumplen las siguientes suposiciones: (1) linealidad entre las variables $y - x$; (2) La variable x esta exenta de error experimental o su error es considerablemente inferior al error observado en la variable y ; (3) los errores en la variable y están normalmente distribuidos; (4) los errores en la variable dependiente y son del tipo homoscedásticos (varianza constante a lo largo del intervalo de respuesta); y (5) que los errores asociados con diferentes observaciones sean independientes. En el caso de la RLO, la ecuación que describe n datos experimentales (x_i, y_i) es representada matemáticamente por:

$$y = a + bx \tag{3.30}$$

El valor de la pendiente b está dado por la siguiente expresión:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \tag{3.31}$$

y el valor del intercepto a por:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \tag{3.32}$$

Los errores estándar de los coeficientes b (pendiente) y a (intercepto) pueden ser estimados mediante las siguientes ecuaciones:

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.33)$$

y

$$s_a = \sqrt{\frac{\left\{ \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \right\} \left\{ \sum_{i=1}^n x_i^2 \right\}}{n(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.34)$$

donde y_i es el valor observado, y \hat{y}_i , el valor predicho con la ecuación ajustada utilizando el mismo valor observado de x_i , de tal forma que $(y_i - \hat{y}_i)$ representan un valor residual de y_i . Se dice que las variables o datos experimentales están correlacionados cuando existe un patrón rectilíneo entre estos datos. El grado de correlación entre las dos variables se determina a través del coeficiente de correlación lineal (r) el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}} \quad (3.35)$$

El valor r puede tomar valores en el intervalo de $-1 \leq r \leq 1$. Cuando no hay correlación entre x y y el valor r es cero. Rutinariamente, y algunas veces en forma equivocada, se ha considerado que valores de r cercanos a la unidad sustentan, por si solos, una correlación lineal. Sin embargo según Bevington (1969), la probabilidad de que dos variables tengan una correlación lineal depende del valor de r y del número de datos, de acuerdo a la siguiente ecuación de probabilidad:

$$P_c(r, N) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma[(v+1)/2]}{\Gamma(v/2)} \int_{|r|}^1 (1-x^2)^{1/2(v-2)} dx \quad (3.36)$$

Detalles sobre la definición de los parámetros estadísticos y la solución de la ecuación (3.36), a través de un programa de cómputo y una tabla de resultados de $P_c(r, N)$ son reportados por Bevington (1969).

3.9 Regresión Lineal Ponderada (RLP)

Los métodos RLO han sido tradicionalmente utilizados en ciencia e ingeniería como herramientas numéricas para el ajuste de datos experimentales con tendencia lineal. Sin embargo, si no se cumplen las suposiciones presentadas en la sección anterior, los métodos de regresión lineal robustos y no-paramétricos son más apropiados y deber ser empleados para la estimación de los parámetros de la regresión lineal (York, 1966, 1969; Williamson, 1968; Bevington, 1969; Miller & Miller, 1993; Mahon, 1996).

Dentro de esta variedad de métodos alternos se encuentra al método de RLP, el cual permite el análisis de regresión de datos y el transporte de los errores de las variables dependiente (“y”) e independiente (“x”) con base en las condiciones no satisfechas por las aseveraciones de la RLO. La RLP se fundamenta a partir de las siguientes consideraciones:

Básicamente la RLP requiere la asignación de un factor de ponderación W_i a cada valor en (x_i, y_i) el cual es inversamente proporcional a la varianza combinada S_i de x_i e y_i .

$$w_i = \frac{s_i^{-2}}{\{\sum_{i=1}^n (s_i^{-2})\} / n} \quad (3.37)$$

donde la sumatoria de estos factores de ponderación es igual a

$$\sum_{i=1}^n w_i = n \quad (3.38)$$

Los coeficientes (pendiente e intercepto) de la RLP están dados por las siguientes ecuaciones:

$$b_w = \frac{(\sum_{i=1}^n w_i x_i y_i) - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_{i=1}^n (w_i x_i^2) - n \bar{x}_w^2} \quad (3.39)$$

$$a = \bar{y}_w - b \bar{x}_w \quad (3.40)$$

en donde las coordenadas del centroide “ponderado” esta dado por:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{n} \quad (3.41)$$

$$\bar{y}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i}{n} \quad (3.42)$$

Desde el punto de vista de metodologías sobre RLP, existen numerosos algoritmos numéricos reportados en la literatura para llevar a cabo este tipo de regresión lineal (p. ej., York, 1966, 1969; Williamson, 1968; Bevington, 1969; Miller, 1991; Mahon, 1996). En el presente trabajo de investigación se decidió utilizar un código que considera algoritmos de RLO y RLP propuesto por Mahon (1996) y desarrollado por Verma & Santoyo, 2006). El algoritmo de RLP, a diferencia del método original sugerido por York (1966), permite despreciar el coeficiente de correlación entre los dos errores de las variables (“covarianza”). A continuación se presenta, en una forma general, las ecuaciones del método RLP referido a los errores de muestras y no de poblaciones (como lo reporta equivocadamente el autor debido a que las poblaciones nunca se conocen).

El método determina la línea de regresión que mejor ajusta a los datos, considerando los errores en las dos variables (s_x y s_y) usando la solución de mínimos cuadrados a partir de las siguientes ecuaciones:

La sumatoria de los factores de ponderación residuales, S , se expresa como:

$$S = \sum_{i=1}^n W_i (y_i - bx_i - a)^2 \quad (3.43)$$

donde el factor de ponderación es igual a

$$W_i = (s_{y_i}^2 + b^2 s_{x_i}^2 - 2b\rho_i s_{x_i} s_{y_i})^{-1} \quad (3.44)$$

el cual equivale a los pesos asociados de cada observación ($s_{x_i}^2$ es el error de la varianza en x para el valor observado de x_i , $s_{y_i}^2$ es el error de la varianza en y para el valor observado de y_i , y ρ_i es el coeficiente de correlación entre los dos errores). La solución sugerida para el cálculo de la pendiente b e intercepto a a través de la aproximación de mínimos cuadrados es:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n W_i V_i (U_i s_{y_i}^2 + b V_i s_{x_i}^2 - \rho_i V_i s_{x_i} s_{y_i})}{\sum_{i=1}^n W_i^2 U_i (U_i s_{y_i}^2 + b V_i s_{x_i}^2 - b \rho_i U_i s_{x_i} s_{y_i})} \quad (3.45)$$

donde

$$U_i = x_i - \bar{x}, \quad V_i = y_i - \bar{y}$$

$$\bar{x} = \left(\sum_{i=1}^n W_i x_i / \sum_{i=1}^n W_i \right) \quad \bar{y} = \left(\sum_{i=1}^n W_i y_i / \sum_{i=1}^n W_i \right)$$

y el valor calculado para el intercepto a se define como:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (3.46)$$

Las ecuaciones de propagación de errores para los errores estándar del intercepto a y la pendiente b son las siguientes:

$$s_b^2 \cong \left(\sum_{i=1}^n (\partial \mathcal{G} / \partial x_i)^2 s_{x_i}^2 + (\partial \mathcal{G} / \partial y_i)^2 s_{y_i}^2 + 2s_{x_{y_i}} \partial \mathcal{G} / \partial x_i \partial \mathcal{G} / \partial y_i \right) / (\partial \mathcal{G} / \partial b)^2 \quad (3.47)$$

$$s_a^2 \cong \sum_{i=1}^n (\partial a / \partial x_i)^2 s_{x_i}^2 + (\partial a / \partial y_i)^2 s_{y_i}^2 + 2s_{x_{y_i}} \partial a / \partial x_i \partial a / \partial y_i \quad (3.48)$$

donde las derivadas se evalúan como:

$$\begin{aligned} \partial \mathcal{G} / \partial b = & \sum_{i=1}^n W_i^2 \left[2b(U_i V_i s_{xi}^2 - U_i^2 s_{xyi}) + (U_i^2 s_{yi}^2 - V_i^2 s_{xi}^2) \right] + 4 \sum_{i=1}^n W_i^3 (s_{xyi} - b s_{xi}^2) \\ & \left[b^2 (U_i V_i s_{xi}^2 - U_i^2 s_{xyi}) + b (U_i^2 s_{yi}^2 - V_i^2 s_{xi}^2) - (U_i V_i s_{yi}^2 - V_i^2 s_{xyi}) \right] \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\partial \mathcal{G} / \partial x_i = \sum_{j=1}^n W_j^2 \left(\delta_{ij} - \frac{W_i}{\sum_{k=1}^n W_k} \right) \left[b^2 (V_j s_{xj}^2 - 2U_j s_{xyj}) + 2b U_j s_{yj}^2 - V_j s_{yj}^2 \right] \quad (3.50)$$

$$\partial \mathcal{G} / \partial y_i = \sum_{j=1}^n W_j^2 \left(\delta_{ij} - \frac{W_i}{\sum_{k=1}^n W_k} \right) \left[b^2 (U_j s_{xj}^2 + 2V_j s_{xyj}) - 2b V_j s_{xj}^2 - U_j s_{yj}^2 \right] \quad (3.51)$$

$$\partial a / \partial x_i = \frac{-b W_i}{\sum_{k=1}^n W_k} - \bar{x} (\partial \mathcal{G} / \partial x_i) / (\partial \mathcal{G} / \partial b) \quad (3.52)$$

$$\partial a / \partial y_i = \frac{W_i}{\sum_{k=1}^n W_k} - \bar{x} (\partial \mathcal{G} / \partial y_i) / (\partial \mathcal{G} / \partial b) \quad (3.53)$$

3.10 Aplicación de la Geoquimiometría en el Proyecto de Tesis

La aplicación de la estadística en el diseño de experimentos es una actividad fundamental para la evaluación de la calidad de datos que se obtienen en un trabajo experimental. Atendiendo a este requisito indispensable, en la fase experimental de este trabajo de investigación se aplicaron todos los conceptos de estadística geoquimiometría descritos en este capítulo para realizar las siguientes actividades:

- (i) La preparación del estándar primario de LN's, compuesto por los 14 elementos, lo cual se hizo en peso (con 10 réplicas) y no en volumen, como tradicionalmente lo hacen equivocadamente la mayoría de los químicos. El objeto de las 10 réplicas fue estimar la concentración promedio de cada uno de los componentes del estándar primario y su error correspondiente, datos de concentración que fueron subsecuentemente empleados para la preparación de los estándares de la curva de calibración (mediante diluciones en peso).

- (ii) La preparación de la curva de calibración mediante el método de regresión ponderada para el transporte correcto de los errores totales del experimento. Estos errores experimentales se deben principalmente a la concentración de los estándares y a la respuesta del detector (denominados “heteroscedásticos”). Su análisis tiene el objeto de determinar correctamente el valor de los parámetros de regresión (pendiente e intercepto, incluyendo sus errores).
- (iii) La estimación de los límites de detección y su cuantificación mediante las técnicas geoquimiométricas propuestas por Santoyo & Verma (2003), y finalmente,
- (iv) La aplicación de las metodologías de análisis químico de CE para determinar la concentración de los LN's en muestras geológicas (sintéticas y naturales), incluyendo el conocimiento de su incertidumbre asociada, requerimientos recientemente establecidos en muchas de las revistas de la comunidad geocientífica.

CAPÍTULO 4

Conceptos básicos de electroforesis capilar

4.1 Introducción

La electroforesis capilar (CE, por su acrónimo derivado de su nombre en inglés “*Capillary Electrophoresis*”) es una técnica analítica que permite separar rápida y eficientemente, compuestos cargados o sin carga (neutros), los cuales se encuentran presentes en un volumen muy pequeño de muestra (Li, 1993). Esta técnica es utilizada en diversas áreas de la química analítica para el análisis de una amplia variedad de matrices. Baker (1995) estableció que las ventajas que ofrece la electroforesis capilar son principalmente: (i) separaciones rápidas y reproducibles; (ii) eficiencias de separación muy altas (en comparación con la HPLC) con la posibilidad de separar una gran gama de componentes químicos (orgánicos e inorgánicos); (iii) sistemas completamente automatizados que emplean pequeñas cantidades de muestra (del orden de 1-10 μL), lo cual también incide en el consumo mínimo de reactivos químicos; (iv) facilidad y versatilidad para el acoplamiento con una amplia variedad de detectores (p ej., UV-Vis, ICP-MS, entre otros); y (v) los bajos costos de análisis (en comparación con otras técnicas como HPLC, ICP-AES, ICP-MS, etc.). Tomando en cuenta todas estas ventajas, el uso de la CE como técnica para analizar el contenido de lantánidos (LN's) en muestras geológicas (sintéticas y naturales) fue justificado y por ende, en el presente capítulo se aborda una descripción detallada de los principios básicos de operación, las arquitecturas más comunes de instrumentos de CE y sus características principales.

Trabajos comparativos reportados en la literatura, sobre CE y HPLC, indican que la CE exhibe una mayor resolución y por ende una mejor separación, lo cual se debe a que el número de platos teóricos de los capilares empleados en la CE (500,000-1,000,000) es significativamente mayor que los platos teóricos de las columnas de HPLC (10,000-20,000). Estas características inciden en los tiempos de análisis más cortos de la CE. La técnica CE presenta además la ventaja de emplear un volumen de muestra significativamente menor que el utilizado por el HPLC (10-100 nL versus 0.005-10 mL), con lo cual los costos globales de análisis son también mucho menores para la CE (Weston & Brown, 1997).

Los costos de diseño, instalación y mantenimiento de los equipos y capilares empleados en la separación por CE son mucho menores que los de las columnas de separación usadas por la HPLC. La principal desventaja de la CE es que los límites de detección (LODs) alcanzados son generalmente más altos que los obtenidos por HPLC, esto último debido a una mayor madurez tecnológica de la técnica HPLC. No obstante, es importante mencionar que con los adelantos tecnológicos alcanzados con los detectores CE de reciente tecnología, por ejemplo con los detectores de fluorescencia, estos LODs podrían ser más bajos que los de HPLC. La CE y la HPLC coinciden en su aplicación hacia el análisis de una amplia variedad de matrices químicas con moléculas inorgánicas o mezclas de éstas, que incluye a elementos tanto iónicos como metálicos, y a componentes orgánicos.

4.2 Conceptos Básicos de Electroforesis Capilar (CE)

El término electroforesis se utiliza para describir la migración de una partícula cargada o moléculas en un medio líquido conductivo, bajo la influencia o efecto de un campo eléctrico (Baker, 1995). Estas separaciones se deben a las diferentes movilidades electroforéticas que exhiben los analitos en un medio electroforético (establecido por un electrolito o fase móvil por analogía con la HPLC) en el interior de un pequeño capilar. Las movilidades electroforéticas se ven afectadas principalmente por:

- La carga de los componentes iónicos o analitos (a mayor carga, mayor velocidad),
- El tamaño del analito (a menor tamaño, mayor velocidad),
- La forma del analito debido a los efectos generados por fuerzas de fricción y electroestáticas,
- Las propiedades de transporte del electrolito (p. ej., la viscosidad, fuerza iónica o composición, el pH y la constante dieléctrica).

Los principales procesos fisicoquímicos que acompañan a la electroforesis capilar son la difusión, el transporte de calor, las movilidades electroforéticas y el flujo electroosmótico.

4.2.1 Difusión

La difusión es el movimiento de un componente bajo la acción de un gradiente de potencial químico o de concentración que puede ser alterado por efecto de la temperatura y la viscosidad. En electroforesis, la difusión puede ser de dos tipos: (i) difusión molecular longitudinal, es decir, difusión paralela a la dirección de la migración de la muestra; y (ii) difusión molecular radial, que es la difusión perpendicular a la dirección de la migración.

La cantidad de dispersión es influenciada por el coeficiente de difusión del analito, de tal forma que, a mayor coeficiente de difusión, mayor dispersión. En general, las moléculas más pequeñas presentan mayores coeficientes de difusión (Linde, 1991). Tanto la difusión molecular longitudinal como la radial no causa una gran zona de dispersión debido a que la velocidad a la cual las moléculas se difunden en el líquido es relativamente pequeña comparada con la velocidad a la cual migran a través del capilar (Baker, 1995)

4.2.2 Transporte de Calor

El transporte de calor que se genera debido a las características del electrolito y a los altos voltajes empleados en la separación: este fenómeno también se presenta en la CE como efecto Joule. Este proceso es un parámetro esencial para controlar no sólo la eficiencia de la separación (al cambiar la viscosidad y el tiempo de migración de los analitos), sino también para prevenir la degradación de los analitos con el aumento de temperatura (lo cual generalmente se manifiesta con la aparición de picos fantasmas). El control del efecto Joule permite operar la temperatura de un capilar en el intervalo de 10°C a 70°C. Debido al efecto dispersivo del calor dentro de las paredes del capilar, la temperatura al centro del capilar es más elevada que en la superficie de éste, lo cual provoca la generación de un gradiente de temperatura dentro del capilar (Fig. 4.1).

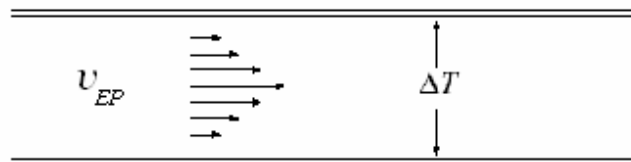


Fig. 4.1 Representación esquemática del gradiente de temperatura dentro de un capilar (modificado de Baker, 1995)

El gradiente de temperatura, ΔT , entre el centro del capilar y la pared está dado por la siguiente ecuación

$$\Delta T = \frac{0.239Wr^2}{4k} \quad (4.1)$$

donde W es el flujo de calor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$); k , la conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$); y r , el radio del capilar (Settle, 1997).

El capilar que contiene un electrolito soporte se comporta de manera similar a un conductor cilíndrico cuando un voltaje es aplicado a lo largo de sus dos extremos. El calor óhmico es liberado al aplicar una corriente a través del capilar, de tal forma que este conductor se calienta. Si se genera una cantidad excesiva de calor se puede ocasionar un sobrecalentamiento del electrolito soporte y la formación de burbujas, lo cual afecta el proceso de separación al incrementar la movilidad de los analitos (Tang et al., 2004). La viscosidad de un electrolito (η) está relacionada directamente con la temperatura de este electrolito. De manera general, cuando la temperatura del electrolito aumenta, su viscosidad disminuye afectando la movilidad de los analitos con un incremento en esta propiedad. Con base en estos fenómenos, parecería que el incremento de la temperatura favorecería significativamente la separación de los analitos en tiempos muy cortos de análisis. Sin embargo, esto no ocurre dado a que si la temperatura no está debidamente controlada, podría presentarse un problema de ensanchamiento de los picos (Baker, 1995). Para evitar este fenómeno de generación de calor es necesario: (i) adicionar un medio estabilizador, por ejemplo gel, al electrolito (p. ej., un gel); (ii) rotar el capilar; y lo más común (iii) reducir el diámetro del capilar, en un factor de 10, con lo cual se reduce el Δt en un factor de 100 (Settle, 1997).

Tang et al. (2004) reportaron que el efecto Joule puede ser significativo bajo diversas situaciones experimentales: (i) cuando se utilizan capilares largos (> 1000 mm); (ii) cuando se emplean electrolitos de alta concentración ($> 1M$); (iii) cuando se aplican altos campos eléctricos; y (iv) cuando los sistemas de enfriamiento operan deficientemente. Este problema provoca cambios en la temperatura del capilar tanto axial como radial, lo cual produce gradientes de temperatura que pueden alterar la velocidad del flujo electroosmótico y su perfil normal, así como acelerar el transporte de los analitos y aumentar la dispersión a lo largo de la dirección radial dentro del capilar.

4.2.3 Movilidades electroforéticas

Bajo la influencia de un campo eléctrico, los analitos cargados eléctricamente migrarán a través del electrolito con una velocidad electroforética, (v_{EP} , en $m\ s^{-1}$), dada por la siguiente ecuación

$$v_{EP} = \mu_{EP} E \quad (4.2)$$

donde μ_{EP} es la movilidad electroforética ($m^2 V^{-1} s^{-1}$) y E es el campo eléctrico aplicado ($V\ m^{-1}$). La separación se produce debido a que los analitos migran a través del capilar a diferentes velocidades. La movilidad electroforética está dada por:

$$\mu_{EP} = \frac{q}{(6\pi\eta r)} \quad (4.3)$$

donde q es la carga del analito ionizado, η es la viscosidad del electrolito, y r es el radio del analito. En la ecuación (4.3) se puede observar que a mayor relación carga-tamaño (q/r), mayor movilidad electroforética y, por lo tanto, en la ecuación (4.2) mayor velocidad. Los analitos pequeños, cargados fuertemente, son los que se mueven más rápido a través del capilar, y por consiguiente, los analitos grandes con baja carga se mueven lentamente. Los analitos neutros tienen una movilidad electroforética de cero debido a que para ellos, q vale cero. Cabe señalar que la velocidad electroforética depende de la movilidad y del campo eléctrico, mientras que la movilidad electroforética depende únicamente de las propiedades del analito y del electrolito, y es independiente del campo eléctrico aplicado (Weston & Brown, 1997).

4.2.4 Flujo electroosmótico

EOF, por su acrónimo en inglés “*Electroosmotic Flow*”. Es el proceso de flujo eléctrico generado por la inducción de un campo eléctrico cuando una solución iónica (electrolito) está en contacto con una superficie sólida eléctricamente cargada. Este flujo también es comúnmente conocido como electroósmosis (Weston & Brown, 1997; Tang, et al., 2004). El EOF se debe a la ionización parcial o completa de la parte interna del capilar (o recubrimiento) y globalmente se define por un flujo de electrolito cuya dirección puede ir del ánodo al cátodo, al cual se denomina capilar negativo (Fig. 4.2 y 4.3) o del cátodo al ánodo, denominándose capilar positivo (Fig. 4.6). En el caso de un capilar neutro, este fenómeno no existe debido a que no se presenta la ionización en el recubrimiento interno. En condiciones normales de operación, el flujo electroosmótico se presenta típicamente en dirección hacia el cátodo (Co-EOF). Aniones con movilidades $<$ Co-EOF pueden ser detectados por este método, sin embargo, aniones con movilidades $>$ Co-EOF deben analizarse por el método invertido o aniónico.

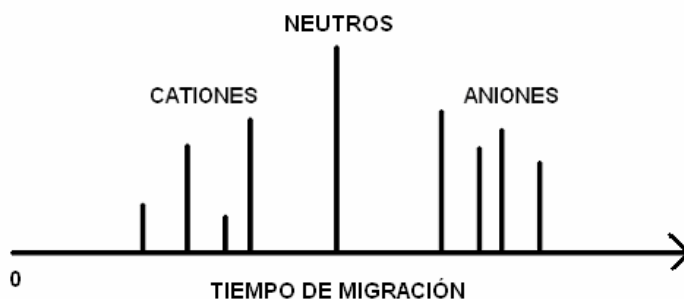


Fig. 4.2 Esquema de un electroferograma que muestra el orden de migración debido al flujo electroosmótico y a las movilidades electroforéticas. (Modificado de Baker, 1995).

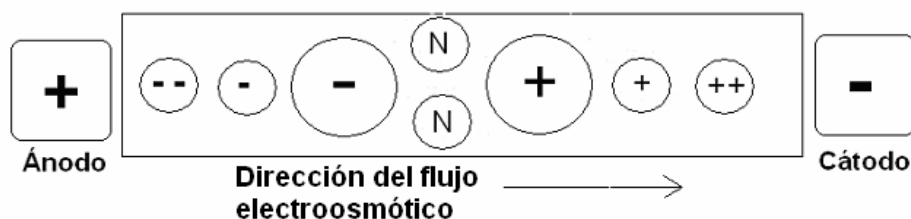


Fig. 4.3 Representación esquemática de la migración de cationes, aniones y analitos neutros dentro de un capilar debido a sus movilidades electroforéticas y corregida por efecto del flujo electroosmótico (Modificada de Baker, 1995).

Cuando un electrolito se coloca dentro de un capilar, la superficie interna del capilar adquiere una carga debido a la ionización de la superficie del capilar o a la adsorción de los iones del electrolito en el capilar. Los capilares de teflón pueden presentar un flujo electroosmótico probablemente debido a la adsorción de los iones cargados eléctricamente provenientes del electrolito. En el caso de los capilares de sílice (los más comúnmente usados), los grupos silanol (Si-OH) presentes en la superficie se ionizan negativamente (Si-O^- , $\text{pH} \sim 3$). Esta ionización se puede realizar pasando primero una solución básica a través del capilar seguida del electrolito. Generalmente, los capilares nuevos se acondicionan con un pre-tratamiento con soluciones de KOH o NaOH . Los grupos silanoato cargados negativamente atraen los cationes del electrolito, formando así una capa interna de cationes en la pared capilar, a la cual se le denomina capa fija. Estos cationes no presentan suficiente densidad para neutralizar todas las cargas negativas por lo tanto, se forma una segunda capa externa de cationes, llamada capa móvil. Las dos capas formadas (Fig. 4.4) reciben el nombre de doble capa difusa de cationes (Baker, 1995). Cuando se aplica un campo eléctrico, la capa móvil es empujada hacia el cátodo en donde los cationes se solvatan y arrastran el electrolito, provocando el flujo electroosmótico.

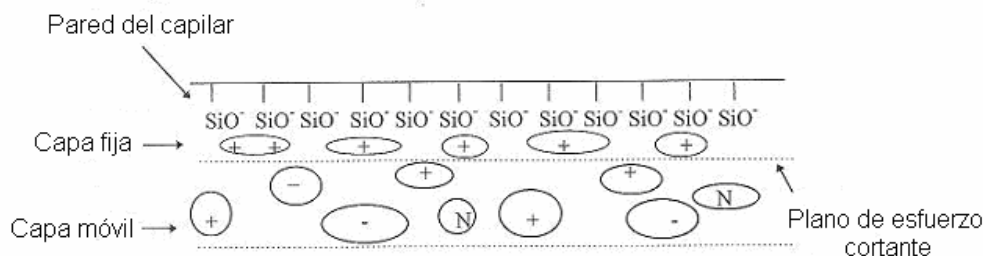


Fig. 4.4 Representación esquemática de la doble capa difusa de cationes y la creación del flujo electroosmótico (modificado de Weston & Brown, 1997).

Entre las dos capas se tiene un plano de esfuerzo cortante, en donde no se encuentran balanceadas las cargas y se crea una diferencia de potencial a través de las capas, denominado potencial zeta (ζ). El flujo electroosmótico es proporcional a este potencial zeta y al espesor de la doble capa (Tsuda et al., 1982). El potencial zeta (ζ) está dado por la siguiente ecuación:

$$\zeta = \frac{4\pi\delta e}{\varepsilon} \quad (4.4)$$

donde δ es el grosor de la doble capa difusa, e es la carga por unidad de superficie de área, y ε es la constante dieléctrica del electrolito. El grosor de la doble capa difusa es inversamente proporcional a la concentración del electrolito (Baker, 1995).

Desde el punto de vista de la mecánica de fluidos, el EOF tiene un perfil relativamente plano y muy diferente al que exhibe normalmente un flujo hidrodinámico típicamente observado en un capilar. La ventaja de este perfil es que permite obtener un número de platos teóricos más alto y por lo tanto una mejor eficiencia de separación (Fig. 4.5).

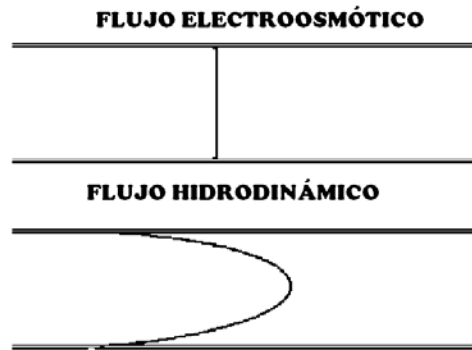


Fig. 4.5 Representación esquemática de los flujos electroosmótico e hidrodinámico en el interior de un capilar (modificado de: Baker, 1995)

Según los conceptos teóricos establecidos de CE en varios libros de texto, la velocidad del EOF (v_{EOF}) y la movilidad electroosmótica (μ_{EOF}) se pueden cuantificar respectivamente mediante las siguientes ecuaciones:

$$v_{EOF} = \frac{\varepsilon\zeta E}{4\pi\eta} \quad (4.5)$$

donde v_{EOF} es la velocidad del EOF; ε el potencial zeta de la pared del capilar, ζ la constante dieléctrica de la pared del capilar, E el campo eléctrico aplicado, y η es la viscosidad del electrolito.

$$\mu_{EOF} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} \quad (4.6)$$

De esta forma, las velocidades de los analitos en el interior del capilar está dada por la suma de las velocidades electroforéticas y electroosmóticas:

$$v = v_{EP} + v_{EOF} \quad (4.7)$$

Esta velocidad puede ser positiva o negativa dependiendo del voltaje usado o de las cargas de los productos por separar, de tal forma que al modificar la fuerza del flujo electroosmótico y el voltaje, se podría obtener una velocidad del mismo signo para todos los analitos, lo cual indica que los analitos (negativos, positivos o neutros) puedan ir en una misma dirección de flujo dentro del capilar. Este fenómeno permite el análisis simultáneo de mezclas complejas y también el análisis de cualquier tipo de moléculas, orgánica o inorgánica, pequeñas moléculas o macromoléculas.

En un proceso de separación por CE, el EOF puede ser controlado, eliminado (permanente o temporalmente) o invertido. El EOF puede ser controlado a través de la modificación del pH del electrolito con el fin de obtener picos simétricos, acelerar la migración de los analitos y consecuentemente reducir los tiempos de análisis. Esto se logra normalmente a pH's < 4 mediante el uso de disolventes orgánicos o surfactantes catiónicos adicionados al electrolito soporte (Weston & Brown, 1997). El EOF puede ser eliminado, de manera permanente, mediante la modificación de la pared del capilar, uniéndole covalentemente algún polímero, o temporalmente, a través del recubrimiento de la pared del capilar con algún polímero adicionado al electrolito soporte.

El EOF puede ser invertido ("Counter-EOF") para permitir la separación simultánea de aniones, compuestos neutros y cationes (Fig. 4.6). Este proceso de inversión en el EOF se sugiere para el análisis de aniones con el objeto de que éstos migren rápidamente en forma invertida, esto es del cátodo hacia el ánodo (a través de la generación de un EOF altamente anódico: Johns et al., 2004).

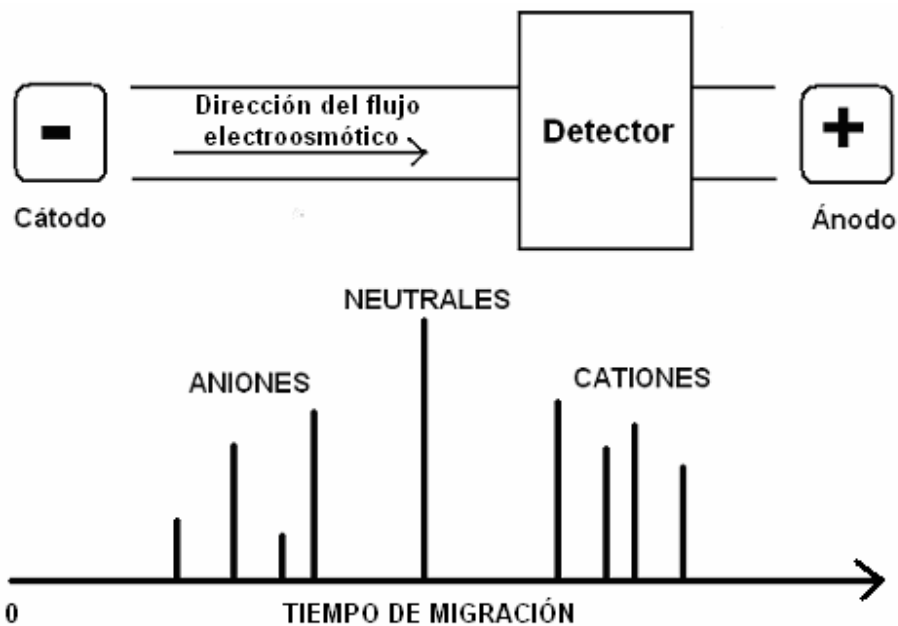


Fig. 4.6 Representación del flujo electroosmótico invertido en un capilar con la polaridad del voltaje invertido.

En resumen, los parámetros que afectan al EOF son el campo eléctrico (voltaje), el pH del electrolito (a pH's bajos <3 , el EOF disminuye, y viceversa, a pH's altos >11 lo aumenta), la fuerza iónica o concentración del electrolito (al aumentar la concentración del buffer disminuye el EOF), la temperatura (debido al cambio de la viscosidad), la adición de modificadores orgánicos y surfactantes al electrolito, los recubrimientos covalentes y polímeros hidrofílicos neutros.

4.3 Arquitectura Básica de un Equipo de Electroforesis Capilar.

Según (Xu, 1996 y Linde, 1991) y de acuerdo a la Fig. 4.7, un equipo CE estándar está constituido básicamente por los siguientes componentes: (i) capilar para separación; (ii) sistema de suministro de alto voltaje con acoplamiento de un par de electrodos: ánodo (+) y cátodo (-); (iii) sistema de almacenamiento de electrolitos; (iv) sistema de inyección (generalmente de tipo automatizada hidrostática, electrocinética o migración); (iv) sistema de enfriamiento; (v) sistema de detección; y finalmente (vi) un sistema de adquisición de datos.

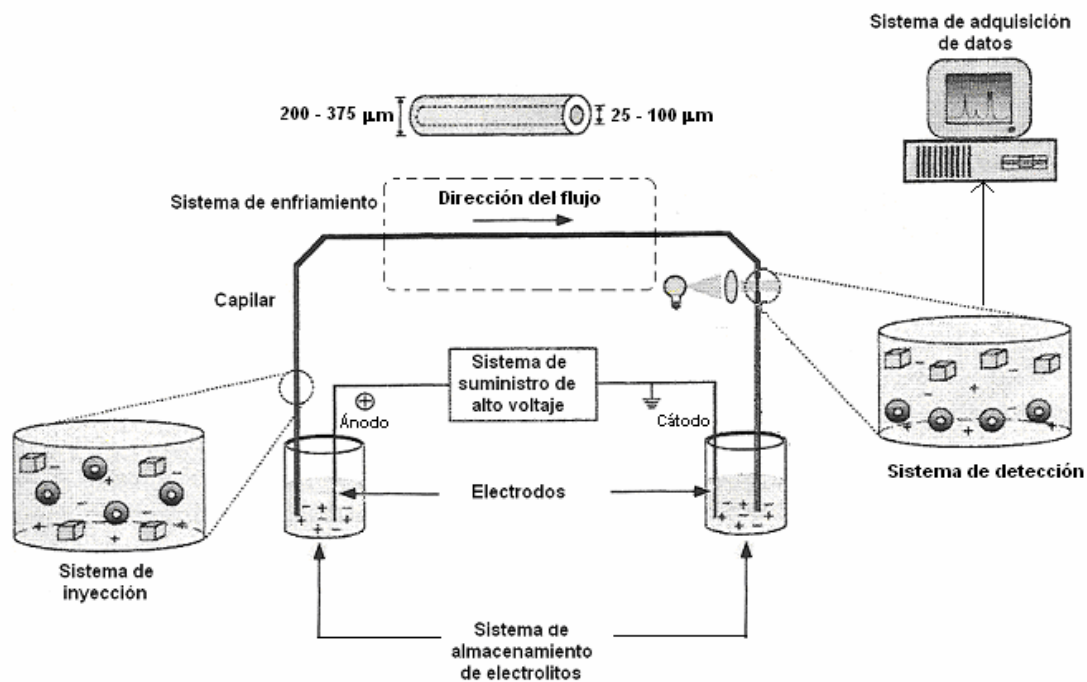


Fig. 4.7 Componentes de un equipo de electroforesis capilar (Modificado de Landers, 1997).

4.3.1 Capilares (tipos, dimensiones y propiedades).

Las primeras separaciones electroforéticas se hacían utilizando tubos de vidrio llenos con un medio conductor (Jorgenson & Luckacs, 1981). Dichos tubos eran relativamente largos y presentaban problemas de separación con eficiencias muy bajas debido a la difusión convectiva térmica o efecto de Joule. En la actualidad, el diseño de los capilares ha mejorado significativamente; estos dispositivos pueden ser de sílice fundida o teflón con longitudes que van generalmente de 300 mm a 1 m, diámetros internos que oscilan en el intervalo de 50 a 75 μm y diámetros externos de 200-375 μm , con capas de poliimida de 10-30 μm (Baker, 1995). Sin embargo, existen otros capilares desarrollados por algunas compañías que presentan un intervalo más amplio de dimensiones (p. ej., longitudes entre 200 mm y 1 m, diámetros internos en el intervalo de 20 y 200 μm ; Lindal, 1991; Marzilli et al., 1996). Weston & Brown (1997) reportan que los capilares más frecuentemente usados son de diámetro interno equivalente a 50 μm , que son recomendables para separar pequeñas o medianas moléculas. Capilares de diámetro intermedio más comunes (de hasta 75 μm), que sirven para separar todo tipo de moléculas usando electrolitos de viscosidad normal (28-373 mPa·s) y los de diámetro de 100 μm para separar macromoléculas o para operar con electrolitos muy viscosos > 500 mPa·s (François et al., 2006).

Los capilares de sílice fundida son fácilmente modificables, ionizables y flexibles. Estos presentan una alta conductividad térmica y están generalmente recubiertos por una capa externa de un polímero (poliimida) que los hace muy resistentes (Baker, 1995). Estos capilares son transparentes a la luz UV-visible mediante una ventana óptica creada mediante la remoción de una pequeña sección de la capa externa de poliimida para llevar a cabo la cuantificación de los iones migrados, cuando éstos pasan en la zona de detección (Fig. 4.7).

Existen 3 diferentes tipos de recubrimientos internos: (i) capilar negativo, el más usado con un recubrimiento interno natural formado por grupos Silanoles (Si-OH) y ampliamente descrito anteriormente (Figs. 4.3 y 4.4); (ii) capilar neutro usado normalmente para eliminar el EOF y mejorar la eficiencia de separación de especies orgánicas (proteínas o péptidos) mediante la formación de capas altamente viscosas sobre la superficie del capilar (Fig. 4.8; Beale, 1998); y (iii) capilar positivo usado algunas veces para invertir el EOF y mejorar la eficiencia de separación de componentes orgánicas mediante un recubrimiento especial que se ioniza positivamente (Fig. 4.6 y 4.9; Huang et al., 2006). Los capilares de teflón tienen un diámetro interno generalmente mayor a 100 μm , son fuertes, flexibles y transparentes, por lo que no se necesita crear ninguna ventana óptica. Estos capilares tienen una conductividad térmica más baja y no pueden utilizarse en condiciones de alto voltaje (Kohr & Engelhardt, 1993).



Fig. 4.8 Representación esquemática de un capilar neutro (modificado de Beckman Coulter, 2001)

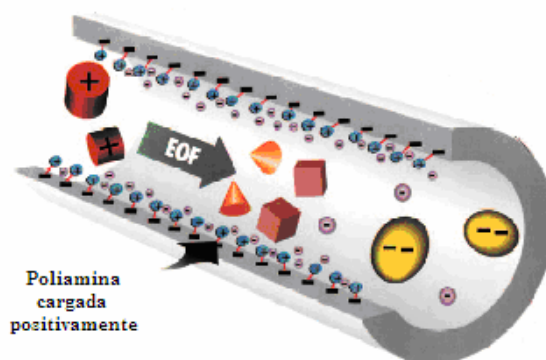


Fig. 4.9 Representación esquemática de un capilar positivo (modificado de Beckman Coulter, 2001)

La eficiencia (N) de una separación capilar en un sistema CE, al igual que en la HPLC, está dada por un número adimensional que describe la simetría y ensanchamiento de los picos (presentes en los electroferogramas) de cada analito en función del tiempo de migración, y generalmente se calcula como el número de platos teóricos, por analogía a la destilación fraccionada, según la teoría propuesta por Martin & Synge (1941). Esta teoría de platos teóricos es válida únicamente para picos simétricos de forma “Gaussiana”, en donde se asume que el analito se encuentra en equilibrio instantáneo con respecto al capilar y el electrolito sin considerar los efectos de difusión. Existen varios métodos para calcular la N , el más utilizado es el método de la tangente debido a su relativa simplicidad (reportado en el libro de Baker, 1995), a pesar de que el método 5σ , reportado por Weston & Brown (1997), proporciona una mayor sensibilidad a la simetría del pico (incluyendo sus dos colas). El cálculo de N , referido en forma general a técnicas de separación (p. ej., HPLC), mediante los dos métodos anteriormente señalados está dado, respectivamente, por las siguientes ecuaciones:

$$N = 16 \left(\frac{t}{w} \right)^2 \quad (4.8)$$

$$N = 25 \left(\frac{t}{w_{4.4}} \right)^2 \quad (4.9)$$

Por otro lado, el EOF afecta también la cantidad de tiempo que el analito reside en el capilar. Tanto la eficiencia de separación, como la resolución de los picos separados dependen también de la dirección y el flujo del EOF. Esto último se debe al perfil casi plano que presenta el EOF, lo cual provoca un efecto mínimo en la resistencia de la transferencia de masa.

Como resultado de este proceso de flujo y masa, el número de platos teóricos en un capilar será mucho más grande que el correspondiente a una columna cromatográfica (HPLC) convencional de una longitud similar (Fritz & Gjerde, 1999) y por ende, también la eficiencia de separación y resolución de los picos. El tiempo de migración del analito, o el tiempo (t) requerido para que migre el analito del punto de inyección hasta el punto de detección está dado por la siguiente ecuación:

$$t = \frac{l}{v} = \frac{l}{\mu E} = \frac{lL}{\mu V} \quad (4.10)$$

donde, l es la longitud efectiva del capilar (o la distancia que existe desde el punto de inyección hasta la ventana del detector) y L la longitud total del capilar (o la distancia existente entre los dos electrodos).

El proceso de difusión dentro de un capilar ocurre todo el tiempo (t), lo cual de acuerdo con la ecuación de Einstein, si una banda infinitesimalmente delgada presenta una difusión por un tiempo t , la varianza espacial (σ_L^2) de la zona estará dada por:

$$\sigma_L^2 = 2Dt = \frac{2DL^2}{\mu V} \quad (4.11)$$

donde D es el coeficiente de difusión del analito (m^2s^{-1}).

Según Giddings (1969), la eficiencia de separación referida a un sistema electroforético también puede expresarse en términos del número de platos teóricos (N) mediante:

$$N = \frac{L^2}{\sigma_L^2} \quad (4.12)$$

Sustituyendo la ecuación (4.11) en (4.12) se obtiene:

$$N = \frac{\mu V}{2D} \quad (4.13)$$

A partir de la ecuación (4.13) se describen tres características importantes de una separación electroforética. Primero, para alcanzar las eficiencias de separación más altas en CZE se deben aplicar voltajes muy altos (p. ej., 30 kV);

segundo, las moléculas grandes (p. ej. ADN y proteínas) que presentan coeficientes de difusión pequeños (D), darán eficiencias más altas ya que exhiben menos dispersión que las moléculas pequeñas; y tercero, los analitos con altas movilidades (μ) tendrán un número muy grande de platos teóricos debido a que sus altas velocidades en el interior del capilar, minimizan el tiempo de difusión. Experimentalmente y a partir de electroferogramas típicos, la eficiencia de un capilar se puede determinar con la siguiente ecuación adimensional:

$$N = 5.54 \left(\frac{t}{w_{0.5}} \right)^2 \quad (4.14)$$

donde t es el tiempo de migración (s) y $w_{0.5}$ es el ancho del pico a media altura (s).

La ecuación (4.14) es válida únicamente para picos con simetría “Gaussiana” o normal. Sin embargo, los picos asimétricos también pueden ser tomados en cuenta mediante el uso de momentos centrales.

Según Baker (1995), los factores más comunes que afectan la eficiencia de un capilar son:

(i) El tiempo de inyección y la difusión a través de la pared del capilar. Se ha observado que a tiempos de inyección muy cortos, la amplitud de los picos estará determinada por el fenómeno de difusión (principalmente de difusión longitudinal), mientras que para tiempos de inyección prolongados o más largos, el ancho de pico estará dado por un factor equivalente a dos veces la raíz cuadrada de la varianza en el tiempo de inyección;

(ii) La dispersión inducida por una inyección de electromigración. Este fenómeno de dispersión determina la forma de los picos que están tratando de ser separados. Cuando las movilidades de los analitos y el electrolito son muy similares los picos separados exhibirán una simetría perfecta. Sin embargo, cuando la movilidad de los analitos sea equivalente a dos órdenes de magnitud menor a la del electrolito, los picos exhibirán problemas de simetría evidenciados por un “coleo”, ya sea al principio o al final del pico. Específicamente analitos con velocidades de migración lentas presentarán problemas de coleo al final, mientras que analitos con velocidades más rápidas mostrarán el problema de coleo inverso;

(iii) El efecto de Joule. Este efecto térmico incrementa la temperatura cuando las moléculas del analito y el electrolito chocan como consecuencia de la conducción de corriente eléctrica. No tiene efectos adversos en la eficiencia, si el largo del capilar es menor a 0.9 m y el diámetro interno menor a 80 μm ;

y

(iv) Las interacciones fisicoquímicas pared-analito. El procedimiento más efectivo para eliminar las interacciones pared-analito es recubrir la pared capilar interna y con esto eliminar sitios de atracción de carga, lo cual se puede lograr mediante un incremento en la fuerza iónica del electrolito y la operación de CE a pH extremos.

4.3.2 Sistema de suministro de alto voltaje con acoplamiento de electrodos

Estos sistemas están constituidos por fuentes de alto voltaje que sirven para aplicar voltaje o corriente con una capacidad de hasta 30 kV, lo cual provee la posibilidad de operar con polaridades positivas o negativas, así como controlar corrientes de hasta 300 μ A (Baker, 1995). Las fuentes de voltaje son acopladas a un sistema electroquímico caracterizado por dos electrodos [ánodo (+) y cátodo (-); Li, 1993]. Los electrodos son generalmente de platino u otro material que sea inerte a la composición del electrolito y al mismo proceso de separación.

4.3.3 Sistema de almacenamiento de electrolitos y muestras. Los sistemas de almacenamiento son dispositivos de depósito o viales que ofrecen diferentes capacidades volumétricas, desde el orden de unos 500 μ L hasta 2 mL, dependiendo del modelo del equipo y proveedor. Los materiales de estos dispositivos deben ser inertes para evitar alguna interacción química o física con los electrolitos o las muestras. Generalmente, los viales que contienen al electrolito se les llama reservorios de entrada y salida (ver Fig. 4.7), mientras que los viales que contienen a las muestras se les llama contenedores (Baker, 1995). El electrolito, al igual que en la HPLC, es una fase móvil que se utiliza en la CE para transportar y separar los analitos presentes en una muestra por efecto de la aplicación de una corriente eléctrica. Según Beckers & Boček (2003), las características fisicoquímicas más importantes que debe reunir un electrolito son: (i) debe contener suficientes iones para conducir la corriente eléctrica; la concentración de los iones no debe ser muy alta para evitar un excesivo efecto de Joule; (ii) al menos un componente del electrolito debe presentar una capacidad significativa de amortiguamiento a un pH determinado; (iii) se debe seleccionar un co-ion cuando la movilidad del electrolito es similar a la de los analitos, con esto se logra que la electrodispersión de los picos de los analitos sea mínima y que sean prácticamente simétricos y “afilados” (esto es que muestren claramente un máximo perfectamente definido); (iv) los electrolitos a pH's muy altos o muy bajos muestran gran riesgo de desequilibrio debido a la formación de zonas de sistema (SZs) donde iones H^+ o OH^- pueden actuar como un segundo co-ion; (vi) la composición del electrolito debe ser tan simple como sea posible, para evitar la formación de estas SZs. Es por esto que se recomienda utilizar un componente catiónico monovalente y un componente aniónico monovalente (H^+ y OH^-).

4.3.4 Sistema de inyección. Los sistemas de inyección comúnmente empleados en los instrumentos comerciales de CE para transportar las muestras desde el contenedor hacia el detector incluyen los modos de inyección hidrostática y electrocinética (también conocida como electromigración).

Inyección hidrostática. Este tipo de inyección de muestra puede ser realizada mediante tres diferentes modalidades:

- (i) por gravedad o sifón, la cual se lleva cabo al elevar cierta altura el contenedor de la muestra por un tiempo determinado para permitir que la muestra fluya dentro del capilar (Fig. 4.10);
- (ii) por presión, al aplicarse ésta al contenedor de muestra y promover su flujo hacia el reservorio de salida y la zona del detector (Fig. 4.11); o
- (iii) por vacío, aplicando una succión al contenedor de muestra desde el reservorio de salida del electrolito para propiciar el flujo en dirección al detector (Fig. 4.12).

En el caso de la inyección por gravedad o sifón, según Baker (1995) y Weston & Brown (1997), el volumen de inyección (V_i) puede calcularse mediante la ecuación:

$$V_i = 2.48 \times 10^{-8} \frac{HTd^4}{L} \quad (4.15)$$

donde V_i representa el volumen de la muestra en nanolitros (nL); H la altura a la que se elevó la muestra (mm); t el tiempo que la muestra fue elevada (s); d el diámetro interno del capilar (μm); y L la longitud total del capilar (cm).

En el caso de la inyección por presión o vacío, Li (1993), Baker (1995) y Landers (1997) reportan que el volumen de inyección puede calcularse mediante el uso de la ecuación de Poiseulle:

$$V_i = \frac{\Delta P r^4 \pi}{8\eta L} \quad (4.16)$$

donde, P es la presión de inyección en Pascales (Pa, aunque podría ser calculada a partir de la relación $\Delta P = \rho g H$, siendo ρ la densidad del electrolito dada en kg/m^3 y g la constante gravitacional en m/s^2); η la viscosidad del electrolito (Pa·s); el resto de parámetros y sus unidades respectivas fueron definidos en la ecuación (4.8).

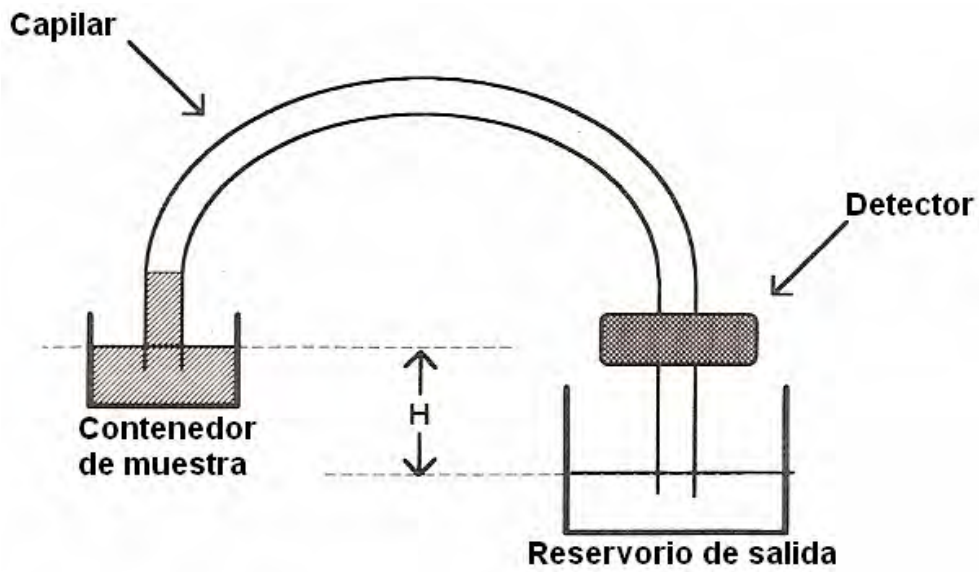


Fig. 4.10 Representación esquemática de una inyección hidrostática por gravedad (modificada de Baker, 1995).

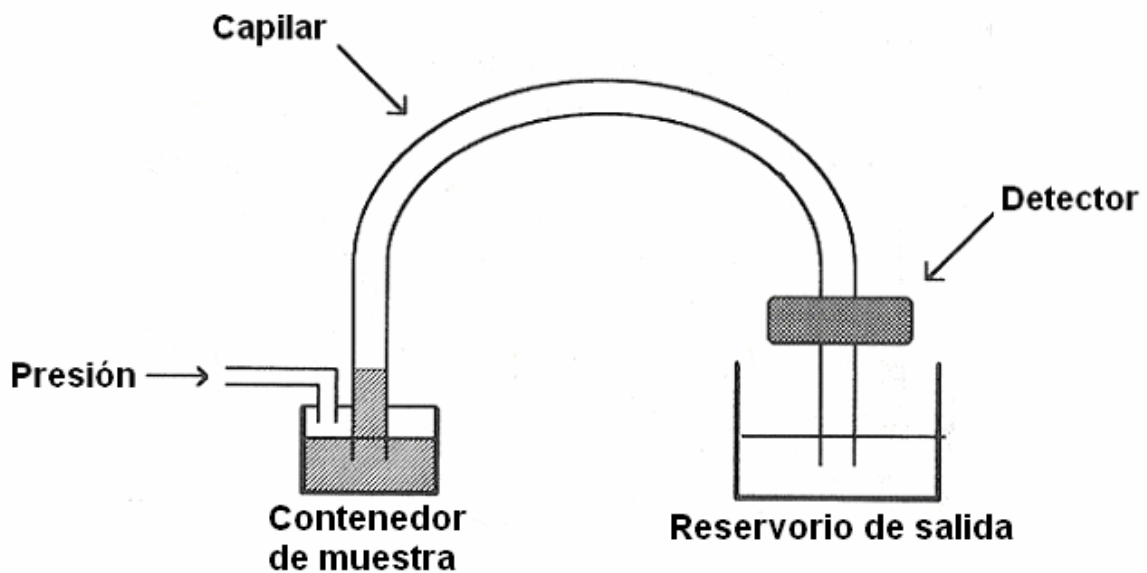


Fig. 4.11 Representación esquemática de una inyección hidrostática por presión (modificada de Baker, 1995).

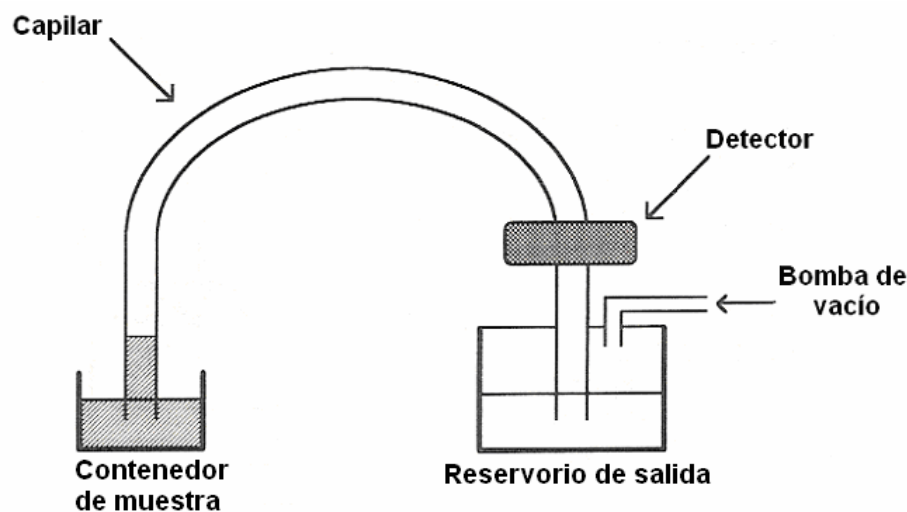


Fig. 4.12 Representación esquemática de una inyección hidrostática por vacío (modificada de Baker, 1995).

Inyección Electrocinética o Electromigración. Este tipo de inyección se realiza mediante un campo eléctrico aplicado entre el contenedor de la muestra y el reservorio de salida del electrolito, el cual causa que los componentes de la muestra migren dentro del capilar (Fig. 4.13). Esta inyección es selectiva y muy recomendable para bajar los límites de detección de algunos analitos, aunque es importante citar que podría alterar la composición de la muestra, razón por la cual se recomienda que para cada inyección se emplee un vial con muestra fresca.

Baker (1995) y Weston & Brown (1997) proponen que la cantidad inyectada por electromigración (Q) se estima mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$Q = \pi r^2 l C_i \quad (4.17)$$

donde, C_i es la concentración de la muestra inyectada y l , la longitud efectiva del capilar (cm), la cual puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$l = \frac{V_i}{\pi r^2} = \frac{\Delta P r^2 t}{8 \eta L} \quad (4.18)$$

La cantidad inyectada por electromigración (Q en unidades de masa, p. ej., ng, μ g, mg, etc.) también puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$Q = 9\pi r^2 C_i t \left(\frac{\mu_{EP} + \mu_{EOF}}{L} \right) \quad (4.19)$$

donde, \mathcal{G} representa el voltaje aplicado (kV); C_i la concentración de la muestra (ppm, ppb o ppt); t el tiempo en el cual se aplicó el voltaje (s); r el radio del capilar (μm); μ_{EP} la movilidad electroforética del soluto y μ_{EOF} la movilidad electroosmótica (ambas en $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

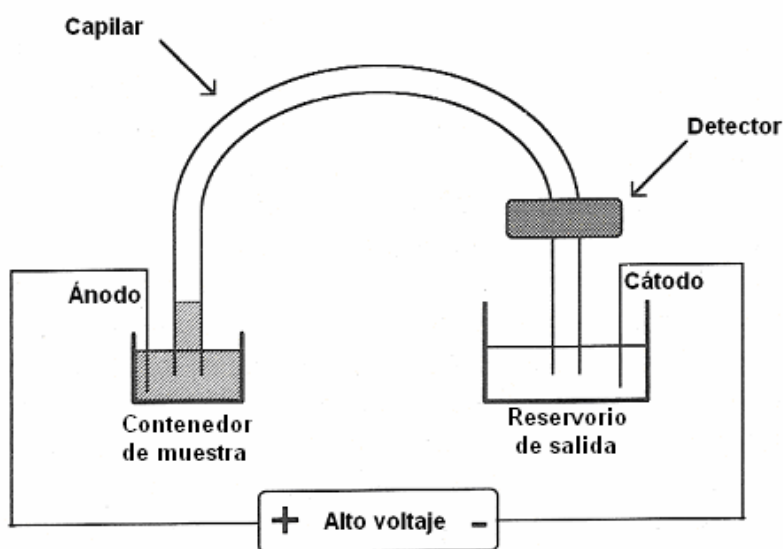


Fig. 4.13 Inyección electrocinética o electromigración (modificada de Baker, 1995)

4.3.5 Sistema de enfriamiento. Dada la problemática reportada sobre la aplicación de un alto voltaje y la resultante convección térmica en el interior del capilar o efecto Joule, algunos instrumentos comerciales proveen sistemas de enfriamiento para minimizar y controlar dichos problemas (p. ej., Beckman-Coulter, 2001). Existen básicamente dos sistemas de enfriamiento diferentes: (i) un sistema de ventilador cuyo mecanismo simple presenta la desventaja de mantener sólo la temperatura un par de grados por encima de la temperatura ambiente; y (ii) un sistema de circulación líquido refrigerante, el cual ofrece la ventaja de poder mantener la temperatura de operación de un capilar en el intervalo -4°C a $\sim 60^{\circ}\text{C}$.

4.3.6 Sistema de detección. Existe una amplia variedad de detectores que se pueden utilizar en electroforesis capilar (CE), los más comunes son:

- (i) espectrofotométricos, entre los cuales destacan los de absorción o emisión de energía electromagnética, p. ej., ultravioleta-visible (UV/Vis), arreglo de diodos (PDA) o fluorescencia inducida por láser (LIF);
- (ii) electroquímicos, los cuales se basan en la medición de propiedades de conducción de electricidad: conductivimétricos, amperométricos o potenciométricos (potencial); y
- (iii) los detectores espectrométricos, basados en principios de la espectrometría de masas (EM) con acoplamiento inductivo de una fuente de plasma (ICP).

Detectores de UV-Vis. Esta variedad de detectores es la más utilizada y es generalmente adoptada como el método de detección universal. Este tipo de detector consta de filtros que permiten reducir el número de longitudes de ondas disponibles para la medición de una amplia variedad de componentes inorgánicos (aniones, cationes, elementos metálicos, incluyendo los REE) con límites de detección mucho más bajos que los obtenidos con detectores caracterizados por un detector convencional de rejilla. La celda o ventana de detección se obtiene en el capilar al eliminar una parte pequeña de recubrimiento del capilar, cuya distancia es considerada para determinar la longitud efectiva del capilar para la separación y medición de los componentes. La lectura de UV puede ser directa (cuando los electrolitos son transparentes y los analitos absorben la energía electromagnética) o indirecta (cuando los electrolitos absorben energía electromagnética y los analitos presentan características transparentes).

Los capilares de sílice fundida permiten la detección por debajo de 200 nm (hasta 180 nm en el mejor de los casos) o por arriba de esta longitud de onda (λ) con lo cual cubren el espectro visible (325-800 nm). Estas condiciones de λ producen electroferogramas que ayudan a identificar picos de analitos y su pureza como una función de la absorbancia que exhiben al detectarse. Los límites de detección que se alcanzan en condiciones convencionales de operación son de hasta 1 ppm (1mg/L ó 1000 μ g/L) en detecciones directas de UV y hasta 0.01 ppm (10 μ g/L) en mediciones indirectas de UV (Baker, 1995).

Detectores de arreglo de diodos (PDA). Detectores que permiten un barrido de absorción o emisión de UV en el intervalo (190-600 nm), aunque también ofrecen el monitoreo a longitudes de onda más específicas. Este tipo de detectores son muy utilizados en el desarrollo de métodos para determinación de la longitud óptima de detección y detección de impurezas (saliendo a otras longitudes que el producto estudiado). Es menos preciso que el UV sencillo, con límites de detección alrededor de 5 ppm (5000 μ g/L). Este detector puede generar resultados en tres dimensiones y proveer información valiosa sobre el espectro UV de los analitos separados.

Detectores de fluorescencia inducida por láser (LIF). Estos detectores son más sensibles que los basados en absorción de luz. Los LIF son detectores selectivos y existen reactivos de derivatización con propiedades fluorescentes para marcar los analitos (entre los cuales destacan: sulfato de quinina, fluoroescamina, cloruro de dansilo, orto-ftaldialdehído, isocianato de fluoresceína, entre otros). Las fuentes de emisión utilizan lámparas de deuterio para la excitación de las moléculas en el intervalo UV, mientras que las lámparas de xenón son mejores para la región límite UV-Visible.

En la fluorescencia inducida por láser, usualmente los límites de detección alcanzados en la medición de analitos son del orden de femtomoles (1×10^{-18} M). Las fuentes de láser más comúnmente usadas para la excitación son de argón (Ar) o de Helio-Cadmio (He-Cd). Esta excitación se realiza a una longitud de onda específica generada por un láser (488 nm o 635 nm); sin embargo, presentan las desventajas de ser una detección costosa, inestable y de poca duración debido a la vida útil del láser.

Detectores amperométricos. El principio de medición de estos detectores se basa en la reacción Redox entre el analito y un electrodo indicador, lo cual produce una señal que puede cuantificarse. Su fuerte limitación es que solamente analitos con propiedades Redox pueden ser detectados.

Detectores de espectrometría de masas (MS). Hoy en día y con el avance de la tecnología, estos detectores constituyen los dispositivos de medición más sensibles y avanzados en la CE. Los MS permiten el análisis de cualquier analito y tienen una sensibilidad mayor a la ofrecida por los detectores LIF. Además de esta alta sensibilidad, estos detectores proveen información adicional relacionada con la estructura de las moléculas.

Durante un análisis de CE-MS, el analito separado es fraccionado y cada fragmento es analizado de manera separada por lo que el sistema provee un espectro de los diferentes fragmentos según su peso molecular. El patrón de pesos moleculares es muy específico para cada molécula y usando una biblioteca de espectros se puede realizar una identificación casi inmediata de un analito.

Sensibilidad y límites de detección. La sensibilidad y los límites de detección son parámetros quimiométricos fundamentales para evaluar cuantitativamente la capacidad de detección de un analito mediante una técnica analítica dada (Santoyo & Verma, 2003; Verma & Santoyo, 2003, 2005; Santoyo et al., 2006).

La sensibilidad de un detector se refiere al cambio de concentración mínimo detectable que se puede observar a una concentración específica ($\Delta C/C$; Landers, 1997). Este parámetro puede ser interpretado cuantitativamente a través del valor de la pendiente en una curva de calibración dada (entre más grande la pendiente más sensible será la respuesta del analito con el detector).

De hecho, Verma & Santoyo (2003) propusieron un patrón sistemático de sensibilidad para el análisis de los LN's, en donde reportan que la sensibilidad del elemento La es mucho mayor que la que correspondería al elemento Lu y aún más, que la sensibilidad de los elementos nones de la tabla periódica es siempre mayor que la del elemento vecino-par (Verma & Santoyo, 2005).

El límite de detección (LOD) se refiere a la cantidad de masa o concentración mínima del analito que puede ser detectada confiablemente por arriba del ruido (también conocido en inglés como la relación señal/ruido) que exhibe un instrumento o detector (Long & Winefordner, 1983; Vanatta & Coleman 1997; Thompson, 1998). Según Miller & Miller (2002), el LOD puede ser determinado mediante los datos de una curva de calibración y a través de la siguiente ecuación:

$$\text{LOD} = \frac{3s_B}{b} \quad (4.20)$$

donde, s_B es la desviación estándar obtenida en 30 inyecciones del blanco y b la pendiente de la curva de calibración.

El LOD también es diferente del límite de cuantificación (LOQ); este último se refiere a la masa o concentración del analito requerida para dar una aceptable nivel de confianza en la medición de la cantidad del analito y que siempre es mayor (generalmente en un factor de 10) que el límite de detección mínimo; $\text{LOQ} = \text{LOD} \cdot (10/3)$ (Santoyo et al., 2006).

Algunos autores reportan equivocadamente LOD's o LOQ's generales para instrumentos o detectores (p. ej., los resumidos en la Tabla 4.1). Sin embargo, es importante mencionar que estos parámetros deben ser estimados durante cada rutina de análisis para conocerlos con mayor precisión y exactitud, y sobretodo, bajo las condiciones particulares a las cuales está sujeto el instrumento o el detector en el laboratorio (Santoyo & Verma, 2003; Verma & Santoyo, 2003, 2005).

Tabla 4.1 Detectores comúnmente empleados en la CE y algunos límites de detección generales reportados para analitos inorgánicos (Settle, 1997).

Detector	Límites de detección aproximados /indicativos ($\mu\text{g/ml}$, ppm)
Absorbancia, UV-Vis	10^{-1}
Absorbancia indirecta, UV-Vis	1
Fluorescencia	10^{-3}
Fluorescencia indirecta	10^{-2}
Fluorescencia inducida por láser (LIF)	10^{-6}
Espectrómetro de masas	10^{-4}
Amperométricos	10^{-5}
Conductimétricos	10^{-3}

4.3.7 Sistema de adquisición de datos. Este sistema está generalmente constituido por una computadora (monitor, teclado, ratón, y CPU), una interfase analógica-digital y un software para el procesamiento de las señales de respuesta (a través de las áreas o alturas de los picos resultantes en los electroferogramas). El objetivo del sistema de medición es esencialmente adquirir las señales que correlacionan la concentración de los analitos y la respuesta del detector. Estas señales analógicas son generalmente convertidas en señales digitales y capturadas mediante un software especializado que realiza la integración de los picos y su análisis estadístico respectivo, en términos de precisión (reproducibilidad y repetibilidad) y exactitud.

4.4 Proceso Básico de Acondicionamiento y Operación de un Equipo CE

El procedimiento básico para acondicionar y operar un equipo CE inicia con la saturación del capilar con el electrolito soporte. El capilar es lavado previamente con una solución de NaOH. La introducción de la muestra procede posteriormente dependiendo del tipo de inyección seleccionada. Los extremos del capilar y los electrodos (ánodo y cátodo) son inmersos en los reservorios que contienen el electrolito para aplicar el voltaje o corriente por un tiempo predeterminado que garantice la migración y separación selectiva de los analitos, los cuales al pasar por el detector generan una señal que es graficada como función del tiempo a través de un electroferograma (Baker, 1995; Weston & Brown, 1997).

4.5 Métodos de Electroforesis Capilar (CE).

Existen diferentes tipos de métodos de CE, su clasificación más común se basa esencialmente en la naturaleza química del electrolito, la cual puede ser de tipo continua o discontinua (Fig. 4.14).

- (i) Continua. Se dice que un electrolito presenta una naturaleza continua cuando provee una conductividad eléctrica a través de un buffer que favorece la migración de los analitos (Kleparnik & Bocek, 1991). Si la composición del electrolito es constante, el campo eléctrico y las movilidades efectivas de los componentes de la muestra permanecen constantes, de tal forma que los componentes de la muestra migran a diferentes velocidades. El resultado es un proceso cinético tipificado por una electroforesis capilar de zona (Fig. 4.15). Si la composición del electrolito no es constante, tanto el campo eléctrico como las movilidades efectivas de los analitos de la muestra variarán a lo largo de la migración. Como consecuencia de este fenómeno, la migración de los analitos a través del electrolito no existirá virtualmente en algunos puntos del capilar, provocando que sus velocidades sean muy parecidas. Un ejemplo de un sistema en estado estacionario es el enfoque isoelectrónico capilar.
- (ii) Discontinua. Un sistema de dos electrolitos presenta una naturaleza discontinua (esto es, que tienen una concentración diferente uno del otro) cuando la muestra migra en diferentes zonas (Kleparnik & Bocek, 1991). A diferencia del sistema continuo (donde el electrolito es el responsable primario de la conducción de la corriente en la zona de la muestra), en el sistema discontinuo, la conducción de la corriente a través de la muestra se debe exclusivamente a los iones presentes en la muestra y a un sistema contra-iónico presente. La isotacoforesis (ITP) es un ejemplo típico de este sistema (Baker, 1995).

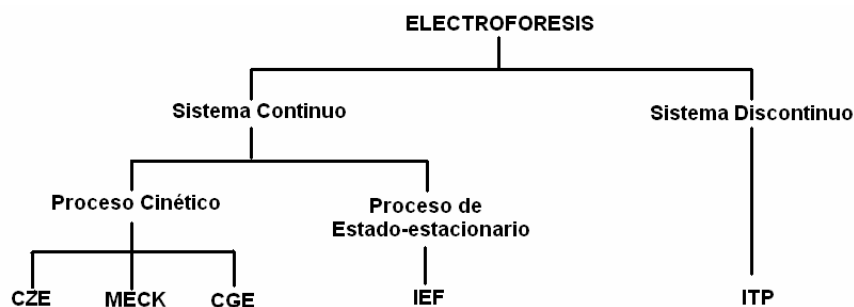


Fig. 4.14 Clasificación de los diferentes métodos de electroforesis capilar de acuerdo a la naturaleza química del electrolito. (Modificada de Weston & Brown, 1997).

Otra forma de clasificar los diferentes métodos de CE suele dividirse en dos grandes categorías:

I. Métodos sin aditivos:

- a) Electroforesis Capilar de Zona (CZE, “*Capillary Zone Electrophoresis*”).
- b) Electroforesis Capilar No Acuosa (NACE, “*Non Aqueous Capillary Electrophoresis*”).
- c) Electroforesis Capilar en Gel (CGE, “*Capillary Gel Electrophoresis*”).
- d) Enfoque Isoeléctrico Capilar (CIeF, “*Capillary Isoelectric Focusing*”).
- e) Isotacoforesis Capilar (CITP o ITP, “*Capillary Isotachopheresis*”).

II. Métodos con aditivos:

- f) Cromatografía Capilar Electrocinética Micelar (MEKC o MECC, “*Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography*”).
- g) Electro cromatografía Capilar (CEC, “*Capillary Electrochromatography*”).
- h) Cromatografía Electrocinética de Microemulsión (MEEKC, “*MicroEmulsion ElectroKinetic Chromatography*”).
- i) Electroforesis Capilar en Quiralidad (CCE, “*Chiral Capillary Electrophoresis*”).

La CZE es el método más utilizado para el análisis de componentes inorgánicos. El 50% de las aplicaciones utilizan dicha técnica, la cual también es referida como Electroforesis Capilar de Solución Libre (FSCE). La CZE es ampliamente utilizada por que es muy simple y se puede aplicar para la separación de aniones y cationes en una misma corrida (Rocha, et al., 2003; Johns, et al., 2004), aunque también puede ser aplicado al análisis de metales y REE (Sun, 2004, 2006). La Fig. 4.15 muestra esquemáticamente una separación típica realizada mediante la técnica CZE.

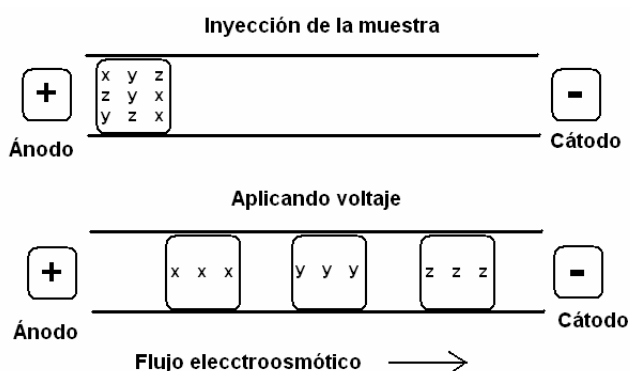


Fig. 4.15 Separación por CZE con flujo electroosmótico y polaridad “normal”. Las x’s, y’s y z’s representan analitos con diferentes cargas y tamaños, en forma descendente. (Modificada de Baker, 1995).

Básicamente la técnica CZE requiere la inyección de la muestra dentro del capilar, el cual está saturado con electrolito, de tal forma que cuando se aplica el voltaje, los analitos presentes migran a través del capilar en forma de “zonas” bien definidas. Los analitos se separan selectivamente debido a las diferencias entre sus velocidades (electroforéticas y electroosmóticas) y a sus tiempos de migración. El flujo electroosmótico mueve a los analitos a través del capilar desde el ánodo hacia el cátodo. El orden de elución es cationes, componentes neutros y aniones. Los analitos neutros no se separan en CZE, debido a que la separación se basa en sus relaciones carga/tamaño de partícula.

La movilidad electroforética depende de la forma de los iones (Grossman, 1992), pero algunos autores asumen que los iones pueden considerarse como partículas esféricas (p. ej., Baker, 1995). Debido a que los analitos migran a través del capilar en la misma dirección que el flujo electroosmótico (esto es, del ánodo hacia el cátodo), sus velocidades de migración son mayores que el flujo electroosmótico. Los cationes migran en orden a su relación carga/tamaño de partícula, así los más pequeños y altamente cargados son los que migran primero. Las moléculas neutras se mueven a través del capilar bajo la influencia del EOF y no se separan una de otra creando problemas de co-elución, y por lo general migran después de los cationes. Los aniones, que son atraídos hacia el ánodo y por consecuencia tienden a migrar en dirección opuesta al flujo electroosmótico, lo cual provoca que su migración sea hasta el final. Generalmente, el EOF es mayor que las velocidades electroforéticas de los aniones, por lo que la mayoría de ellos también son arrastrados hacia el cátodo. Los aniones migran en orden reverso a su relación carga/tamaño de partícula, por lo que los más pequeños y altamente cargados son los últimos en migrar.

Es importante mencionar que la dirección del EOF puede invertirse en algunos experimentos, de tal forma que bajo estas condiciones particulares, el orden de migración de los analitos pueda ser también invertido para que migren los analitos en el siguiente orden: aniones, neutros y cationes. Asimismo, si se requiere, el efecto del EOF puede algunas veces eliminarse para favorecer únicamente la migración de los cationes hacia el cátodo, lo cual se logra con una polaridad de voltaje “normal”. Bajo estas condiciones, los aniones buscarán migrar hacia el ánodo, mientras que los analitos neutros permanecerán en el punto de inyección. Todas estas características de la CZE han permitido utilizar a esta técnica para separar una amplia variedad de compuestos ionizados que sean solubles en un electrolito, desde pequeños aniones inorgánicos (Jandik & Jones, 1991; Harrold et al., 1993; Fritz, 2000) hasta grandes biomoléculas (Lauer & McManíggill, 1986; Zhou et al., 2005; Amon et al., 2006).

Sin embargo, algunos autores han reportados que incluso compuestos insolubles en agua pueden ser también separados por CZE utilizando electrolitos no acuosos (Walbroehl & Jorgenson, 1984, 1986; Wright et al., 1997; Karbaum & Jira, 1999; Wang et al., 2001; Geiser et al., 2005).

El método de ITP es una técnica CE equivalente a la CZE, en donde los buffers o electrolitos de entrada y salida tienen diferentes concentraciones (Fig. 4.15). Se usa con productos diluidos para concentrarlos y poder analizarlos.

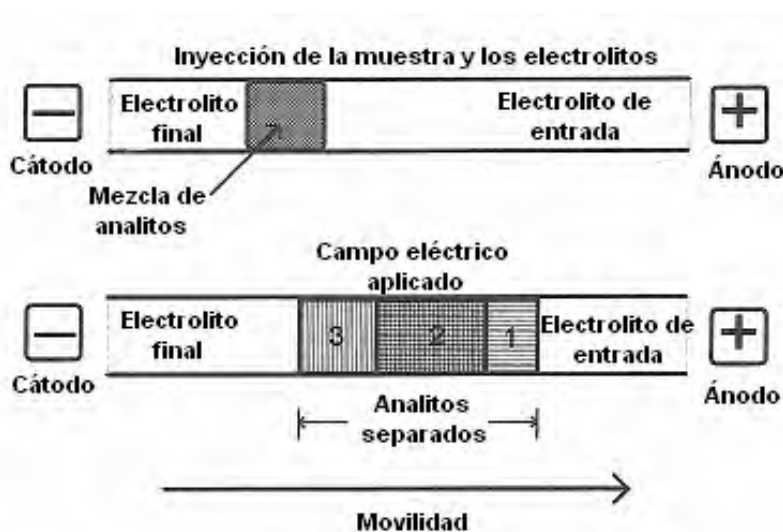


Fig 4.16 Representación esquemática de una separación por ITP (modificada de Baker, 1995)

Otro método CE más usado después del CZE es el método MECC (Baker, 1995; Weston & Brown, 1997). Este método es ideal para el análisis de analitos con moléculas de carga neutra y generalmente poco solubles. Este tipo de CE es equivalente a la HPLC fase reversa (RP-HPLC) debido a que el mecanismo de separación se da primordialmente por partición. Los analitos se separan debido a un proceso de partición entre el buffer y unas micelas que se forman por medio de la acción de un surfactante. La carga de las micelas se debe escoger de tal manera que éstas se muevan en sentido contrario al EOF. Los surfactantes más usados son de tipo aniónico (SDS, sulfatos) y catiónico (DTA, trimetil-ammonio). Estas características hacen que esta técnica obtenga una mejor resolución que la obtenida mediante CZE.

El método MEECK es una técnica “mejorada” del tipo MECC. En lugar de usar unas micelas, se usa un aditivo orgánico, formando una microemulsión con la cual se realiza la partición. Esta técnica permite la separación de mezclas complejas de productos solubles e insolubles en agua.

En esta sección sólo se describen los métodos más importantes que han sido empleados en el análisis de componentes inorgánicos debido a que el objetivo principal propuesto en este trabajo de tesis está relacionado con el análisis de LN's. Detalles de otros tipos de métodos CE son presentados en diferentes libros de texto publicados en la literatura de química analítica (p. ej., Baker, 1995; Weston & Brown, 1997).

4.8 Conclusión del Capítulo de Generalidades de CE.

En vista de la información presentada en este capítulo, es muy claro que la CE está siendo cada vez más utilizada en diferentes áreas de la ciencia e industria a través del análisis de iones inorgánicos (aniones, cationes, metales y LN's) de una amplia variedad de matrices químicas, tal y como lo reportan Altria, 1999; Day et al. 2000; Verma et al., 2000; Hirokawa et al., 2001; Ozkekin & Bedia-Erim, 2001; Timerbaev, 2002; Janos, 2003; Okamoto & Hitokawa, 2003; Altria & Elder, 2004; Liu et al., 2004; Saito & Hocino, 2004; Sonke & Salters, 2004; Sun, 2004; Ambard et al., 2005; Bord et al., 2005; Abe et al., 2006; Amino et al., 2006; Laamanen, 2006; Padarauskas, 2006; Supapa, 2006. En el área farmacéutica y de la biotecnología es donde ha tenido un mayor desarrollo ya que existen reportados un gran número de trabajos de aplicación exitosos (p. ej. Holzgrabe, 2005; Ha et al., 2006; Pobozy et al., 2006). Por otra parte, en las geociencias se han realizado sólo algunos trabajos de aplicación de la CE para el análisis de analitos inorgánicos, principalmente aniones y cationes (Santoyo et al., 2001, 2002, 2005; Sun, 2006). En el presente trabajo se desarrolla, por primera vez, **una metodología cuantitativa** para llevar a cabo la separación eficiente y detección confiable del grupo de los LN's presentes en muestras geológicas (sintéticas y naturales), con lo cual se busca incidir y proponer en la literatura mundial una nueva faceta de aplicaciones de la CE.

CAPÍTULO 5

Análisis químico del grupo de los lantánidos por electroforesis capilar

5.1 Introducción

En el capítulo anterior, se describieron los principios básicos de la técnica de CE. En este capítulo, se presenta como antecedente a la investigación desarrollada en el trabajo de tesis, una compilación y análisis de la literatura publicada “al estado del arte” sobre aplicaciones de los métodos de CZE e ITP en la determinación y separación de LN's en una amplia variedad de matrices químicas.

5.2 Antecedentes

Los primeros estudios sobre la determinación del grupo de los LN's utilizando la técnica de CE fueron realizados por Nakatsuka et al. (1981). Estos investigadores analizaron muestras sintéticas de Ln's, dopados con algunas interferencias de Na y K, utilizando el método de ITP. El capilar empleado fue de teflón con una longitud de 200 mm y un diámetro interno de 500 μm . La detección se llevó a cabo mediante el uso de dos diferentes detectores de tipo gradiente de potencial. Los autores no reportan el sistema de inyección empleado en las pruebas experimentales de ITP. Como resultado del análisis de estándares sintéticos (con concentraciones similares, 1 mM) obtuvieron una separación completa del grupo de elementos en un tiempo de migración de ~20 min.

Foret et al. (1990) realizaron los primeros estudios experimentales en donde analizaron muestras sintéticas de LN's (con una concentración homogénea de 0.05 mM) mediante el método de CZE. El capilar empleado por estos investigadores fue de sílice fundida (FSC, “fused silica capillary”) con una longitud de 200 mm y un diámetro interno de 25 μm . La inyección de la muestras fue realizada por electromigración aplicando un voltaje de 1.5 kV durante 8 s. La detección de los LN's fue medida indirectamente por UV-Vis a una longitud de onda (λ) de 220 nm. Los resultados obtenidos mostraron una separación parcial La-Lu en ~5 min con algunos problemas de traslape (o co-migración) del par Eu-Gd.

Chen & Cassidy (1993) también emplearon el método CZE para analizar muestras sintéticas compuestas por LN's, álcalis y metales pesados (presentes en concentraciones diferentes). Utilizaron un capilar de FSC con una longitud de 600 mm y un diámetro interno de 75 μm . La inyección de la muestra fue realizada de forma hidrostática (980 mm, 6 s). La detección de los elementos fue medida directamente por UV-Vis a una longitud de onda de 214 nm. Los resultados obtenidos mostraron una separación completa La-Lu en ~ 11 min., los metales alcalino, alcalino-térreos, y metales pesados migraron en los primeros ~ 4 min. Este trabajo experimental fue sujeto de un amplio estudio por Shi & Fritz (1993), quienes realizaron el análisis de LN's por CZE usando dos electrolitos diferentes, con los cuales obtuvieron separaciones parciales (excepto Eu) en ~ 6 y 4.5 min.

Timerbaev et al. (1994a, 1994b, 1995, 1996) realizaron varios estudios en soluciones sintéticas de LN's, todos con las mismas condiciones de capilar de FSC con 500 mm de longitud y 75 μm de diámetro interno. Los electrolitos empleados fueron preparados con un buffer de borato y diferentes compuestos químicos como co-iones o agentes complejantes (quelatos) para mejorar las mediciones de absorbancia. Las inyecciones de las muestras fueron realizadas de forma hidrostáticas pero con diferentes tiempos de inyección. La detección fue llevada a cabo mediante un detector UV-Vis de forma directa a una longitud de onda de 214 nm.

Los resultados obtenidos en los 4 trabajos citados son: (i) separación de La, Ce, Sm y Ho en ~ 6.5 min.; (ii) separación parcial de Ce-Lu, Sc, e Y en ~ 12 min., presentando problemas de co-migración de Sm-Eu-Gd; separación de La, Ce, Pr en ~ 6.3 min, co-migración de Y-Nd-Sm; separación de 4 LN's (Sm, Eu, Gd, y Dy) como impurezas en combustible de uranio, en ~ 7.5 min.; (iii) separación de Ce-Lu en ~ 10.5 min.; y (iv) separación de Ce y metales pesados en ~ 8.5 min; el La co-migró con Cu.

Hirokawa & Hashimoto (1997) analizaron muestras sintéticas de LN's e Y, emplearon el método de ITP. El capilar utilizado fue de teflón con una longitud de 250 mm y 320 μm de diámetro interno, a una temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$. La inyección de la muestra fue realizada por electromigración (condiciones no reportadas). La detección se realizó mediante un detector de conductividad eléctrica de alta frecuencia (HFCCD). Se logró una separación completa de los LN's e Y, la cual se llevó a cabo en ~ 5 min.

Mao et al. (1998) realizaron estudios de soluciones sintéticas de REY así como en muestras de mineral por medio de los métodos de ITP y CZE. Las condiciones de operación son diferentes para ambos casos. Sin embargo, los resultados obtenidos fueron separaciones completas del grupo REY. Con ITP se realizó en ~31 min., y con CZE en ~9 min.

Yang et al. (1998) analizaron muestras de solución sintética y mezcla de cloruros de REE (La-Sm, Tb) por el método de CZE. El capilar empleado fue de FSC con una longitud de 350 mm (longitud efectiva de 300 mm) y 50 μm de diámetro interno, a 20 °C. La inyección usada fue de tipo hidrostática (20.7 kPa en 1 s). La detección se llevó a cabo indirectamente mediante UV-Vis con una longitud de onda de 210 nm. Los resultados que obtuvieron fue una separación completa de La-Lu durante ~9.2 min; la separación de la mezcla de cloruros de lantánidos se llevó a cabo en ~5.4 min.

Day et al. (2000) también utilizaron el método de CZE para analizar muestras de soluciones sintéticas de LN's, así como muestras irradiadas con tántalo (Ta), las cuales fueron previamente disueltas en HNO_3 y HF. El capilar empleado fue de FSC, con una longitud de 750 mm y 75 μm de diámetro interno, a 22 °C. La inyección fue de forma hidrostática (altura no reportada, 30 s). La detección fue mejorada con ayuda de un equipo de ICP-MS. Se obtuvo una separación completa en ~10.2 min.

Öztekin & Erim (2000) utilizaron el método de CZE para analizar muestras de soluciones sintéticas de LN's, U y Th. El capilar empleado fue de FSC, con una longitud de 650 mm (longitud efectiva de 540 mm) y 50 μm de diámetro interno. La inyección fue de forma hidrostática (0.040 bar, 6 s). La detección de los elementos fue medida directamente por UV-Vis a una longitud de onda de 210 nm. Los resultados mostraron una separación completa en ~7.3 min; seguida por la migración de U y Th.

Verma et al. (2000) también utilizaron la CZE para analizar muestras de estándares geológicos sintéticos de LN's. El capilar empleado fue de FSC, con una longitud de 355 mm y 75 μm de diámetro interno, el cual fue operado a diferentes temperaturas (en el intervalo 15-35 °C). La inyección fue de forma hidrostática (100 mm, 20 s). La detección de los elementos fue determinada indirectamente por UV-Vis a una longitud de onda de 214 nm. Resultó una separación completa de LN's en ~1.8 min a temperaturas de 25 y 35 °C, excepto algunos problemas de co-migración entre Eu y Gd. Estos problemas de co-migración fueron resueltos a una temperatura de capilar > 15 °C.

Okamoto & Hirokawa (2003) utilizaron la (i) CZE y (ii) EKS-CZE o ITP-EKI para analizar muestras de soluciones sintéticas de LN's y minerales de xenolita y monozita. El capilar empleado fue de FSC, con una longitud de 1000 mm (longitud efectiva de 877 mm) y 75 μm de diámetro interno, a 25 °C. La inyección de la muestra fue por electromigración (20 kV, 150 s). La detección fue por UV-Vis de forma indirecta a una longitud de onda de 214 nm. Los resultados que obtuvieron utilizando dos electrolitos diferentes, fueron los siguientes: (i) separación completa de La-Lu e Y de la muestra de solución sintética (cantidades similares) en ~ 43 min.; separación de La-Sm, Ho-Lu en análisis de xenolita pero co-migración de otros LN's; y (ii) separación de La-Sm, Dy-Er en ~ 40 min.; el Y también fue separado; separación de La-Sm, Dy, Ho, Yb-Lu en análisis de xenolita pero co-migración de otros LN's; sólo se separaron Ho-Yb en muestras de monazita.

Sun (2004) empleó el método de CZE para analizar muestras de soluciones sintéticas de REY y Sc. El capilar empleado fue de FSC, con una longitud de 500 mm (longitud efectiva de 400 mm) y 75 μm de diámetro interno, a 25 °C. La inyección fue por electromigración (4 kV, 40s). La detección fue de forma indirecta por UV-Vis con una longitud de onda de 214 nm. Probó tres diferentes electrolitos con los cuales obtuvo una separación completa de La-Lu en (i) ~ 9.8 min; (ii) ~ 12 min; y (iii) ~ 10 min. El Y migró después del Dy, y Sc después del Lu.

Kautenburger et al, 2006 utilizaron el método de CZE para analizar muestras de soluciones sintéticas de Eu y Gd. El capilar empleado fue de FSC, con una longitud de 362 mm y 75 μm de diámetro interno, a 25 °C. La inyección fue hidrostática (10.3 kPa, 20 s). La detección fue por acoplamiento con un equipo de ICP-MS. Los resultados que obtuvieron fue una exitosa separación de Eu y Gd. Así mismo, mostraron que el Eu tienen LOD's más bajos que el Gd y que la sensibilidad del Eu es mayor que la del Gd.

Sun et al. (2006) también empleó la CZE para analizar muestras de material geológico que contienen al grupo REY (La-Lu e Y). El capilar empleado fue de FSC, con una longitud de 600 mm y 75 μm de diámetro interno, a 25 °C. La inyección fue por electromigración (4 kV, 20s). La detección fue de forma indirecta por UV-Vis con una longitud de onda de 214 nm. El resultado que obtuvieron fue una separación parcial del grupo REY (La-Lu e Y) en ~ 12.5 min. Presentando problemas de co-migración entre Eu-Gd e Y-Dy.

Una compilación más extensa sobre trabajos de CE orientados al análisis de LN's en una amplia variedad de muestras y publicados en la literatura analítica son presentados en la Tabla 5.1, en donde se incluye información sobre:

- (i) LN's y otros analitos determinados en unidades de concentración ($\mu\text{g/ml}$). No se reportan cantidades inyectadas en masa debido a que los datos de inyección no son reportados en los trabajos experimentales, situación que evidentemente será corregida en el trabajo experimental de esta tesis;
- (ii) Tipo u origen de la muestra analizada. Trabajos de pre-tratamiento y separación de grupo para el análisis de muestras geológicas sólo son reportados en tres artículos publicados por Hirokawa et al. (1995); Day et al. (2000) y Sun (2006).
- (iii) Método de separación electroforética (i.e., CZE o ITP);
- (iv) Características y dimensiones del capilar;
- (v) Composición química del electrolito y de los co-iones usados en las pruebas de separación;
- (vi) Sistema de inyección de muestra (e.g., hidrostático o electromigración);
- (vii) Sistema de detección (UV-Vis, DAD, PDD, HFCCD, ICP-MS);
- (viii) Comentarios sobre los resultados de separación y detección obtenidos; y
- (ix) Datos bibliográficos de las fuentes consultadas (citas).

Existen otros trabajos reportados en la literatura que han sido también compilados en la Tabla 5.1. Si bien estos trabajos no fueron discutidos en detalle en esta sección, en la Tabla 5.1, se presentan, en forma general, los principales resultados obtenidos de estas investigaciones. Para mayores detalles de éstos, se sugiere consultar directamente el trabajo original.

5.3 Conclusión

Como conclusión de este capítulo, es importante señalar que la mayoría de estos estudios reportan aplicaciones de la CE para la detección de LN's con enfoques meramente cualitativos y que sólo algunos de ellos han sido trabajos semi-cuantitativos llevados a cabo con criterios erróneos de calibración (p. ej., Sun et al., 2006). Asimismo, se encontró que muchos de estos trabajos reportados en la literatura no indican en forma completa las características y los parámetros básicos de operación de las técnicas CE. Atendiendo a todas estas limitaciones, en el presente trabajo se desarrolló una nueva metodología de CE para el análisis de LN's, la cual corrige la mayoría de los problemas evidenciados en trabajos previos.

Tabla 5.1 Aplicación de la electroforesis capilar para la separación y cuantificación del grupo de los lantánidos.

Análito (concentración)	Material	Método de separación	Características del capilar (longitud x diámetro interno, material, recubrimiento interno, temperatura, longitud efectiva EL)	Electrolito	Sistema de inyección	Detección (detector, longitud de onda, voltaje de separación)	Comentarios sobre la separación del grupo de los lantánidos (LN's)	Referencia
La-Lu, Na, K (concentraciones similares de 1 mM)	Solución sintética	ITP	200 mm x 500 μ m, PTFE.	LE: 0.027 M KOH con 0.015 M HIBA (pH 4.9 con ácido acético); TE: β -alanina en agua, pH 4.0 con ácido acético	No reportados (NR)	(i) Detector de gradiente de potencial (ii) Detector de gradiente de potencial (diferencial)	Separación completa de La-Lu, Na y K, en 20 min.	Nakatsuka et al. (1981)
La-Lu, K (10 mM)	Solución sintética	ITP	400 mm x 500 μ m, a 25 °C	LE: 9.85 mM KOH con 0.004 M HIBA (pH 4.78 con ácido acético); TE: ϵ -AMC	Electromigración (NR)	Detector de gradiente de potencial (fabricado en el laboratorio)	Separación de La-Lu . Tiempo total de migración (N.R.).	Hirokawa et al. (1984)
La-Lu (0.5 mM); K, Na, Li y Mg (0.1 mM)	Solución sintética	CZE	200 cm x 25 μ m, FSC, recubrimiento interno de poliacrilamida.	0.03 M creatinina-acetato, 0.004 M HIBA, pH 4.8	Electromigración (N.R., 8 s, 1.5 KV)	UV-Vis (detección indirecta a 220 nm, con un voltaje de 12 kV, 3.6 μ A)	Separación parcial del grupo LN's (Lu-La) en 5 min. Problemas de co-migración de Gd-Eu.	Foret et al. (1990)
La (36 mM)-Lu(28.6 mM); Rb (23.4 mM); K (127.9 mM); Ca (125 mM); Na (217.4 mM), Mg (205.8 mM) y Li (714.3 mM).	Solución sintética	CZE	365 mm x 75 μ m, FSC.	10 mM UVCat-1 (Waters), 4.0 mM HIBA, pH 4.4 con HAc	Hidrostática (100 mm, 20 s)	UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de +30 kV)	(i) Separación parcial de LN's (La-Yb), en presencia de metales alcalinos y alcalino-térreos 1.7 min. Problemas de co-migración de Eu-Gd, .	Weston et al. (1992)
La-Lu, metales alcalinos y metales pesados (0.1 mM)	Solución sintética	CZE	600 mm x 75 μ m, FSC.	6 mM DBA, 4.2 mM HIBA, pH 5.0 con ácido acético, y 0.0002 M TX-100.	Hidrostática (98 mm, 6 s)	UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de 30 kV)	Separación completa de LN's (La-Lu) en ~11 min, en presencia de metales alcalinos, alcalino-térreos y metales pesados (los cuales migraron en los primeros 4 min).	Chen & Cassidy (1993)
La (36 mM)-Lu(28.6 mM, Ba, Sr, Pb (5 μ g/ml); K, Na, Ca (3-4 μ g/ml); Mg (2 μ g/ml) y Li (1 μ g/ml).	Solución sintética	CZE	600 mm x 75 μ m, FSC recubrimiento interno de poliacrilamida, longitud efectiva de 527 mm.	(i) 15 mM ácido láctico, 8 mM 4-metilbencilamina, 5% metanol, pH 4.25; (ii) 4 mM HIBA, 5 mM UVCat-1, pH 4.3,	Hidrostática (100 mm, 30 s)	UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de 30 kV)	(i) Separación completa de LN's (La-Lu: excepto Eu), en ~ 6.1 min. Separación simultánea con metales alcalino, alcalino-térreos, y pesados (los cuales migraron en los primeros ~3.8 min); (ii) Separación completa de LN's (La-Lu, excepto Eu) en 4.6 min.	Shi & Fritz (1993)
La (0.1 mM); Ce (0.3 mM); Sm (0.09 mM); Ho (0.09 mM)	Solución sintética	CZE	500 mm x 75 μ m, FSC, recubrimiento interno de poliacrilamida.	Buffer de borato 10 mM (pH 9.0), 75 mM TDTAB y 10 mM SOS	Hidrostática (N. R., 10 s)	UV-Vis (detección directa a 254 nm, 15 kV)	Separación completa de algunos LN's (Ce, Sm, Ho y La) en 6.5 min.	Timerbaev et al. (1994a)

Tabla 5.1 Cont. (1) Aplicación de la electroforesis capilar para la separación y cuantificación del grupo de los lantánidos.

Analito (cantidad inyectada)	Material	Método de separación	Características del capilar (longitud x diámetro interno, material, recubrimiento interno, temperatura, longitud efectiva)	Electrolito	Sistema de inyección de la muestra	Detección (detector, longitud de onda, voltaje de separación)	Comentarios sobre la separación del grupo de los lantánidos	Referencia
Ce-Lu, Y, Sc (diferentes concentraciones: 57.8 – 76 mM; 2.6 - 13.3 mg/L)	Solución sintética; solución de desecho; combustible nuclear	CZE	500 mm x 75 µm, FSC.	Buffer de borato 20 mM con 1 mM CDTA , pH 11.1	Hidrostática [100 mm, (i) 10 s; (ii) 20 s; (iii) 15 s]	UV-Vis (detección directa a 214 nm)	(i) Separación parcial de LN's (Ce-Lu, excepto La), Sc, e Y en 12 min. Problemas de co-migración de Sm-Eu-Gd. (ii) Separación de Ce, Pr y La en 6.3 min. Problemas de co-migración de Y-Nd-Sm y Ba-Sr. (iii) Separación de algunos LN's (como impurezas: Sm, Eu, Gd, and Dy) en muestras de uranio, en un tiempo de análisis de 7.5 min.	Timerbaev et al. (1994b)
La-Lu (0.1 mM)	Solución sintética	CZE	400 mm x 100 µm, FSC	30 mM creatinina, 7 mM HIBA, (i) 31 mM ácido acético; (ii) 20 mM ácido láctico (pH 4.8 con HCl)	Por presión (N.R.)	UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de +10 kV)	Separación parcial de LN's (La-Lu) en (i) 13 min; (ii) 10 min; problemas de co-migración de Eu-Gd e Yb-Lu (en ambos casos).	Vogt & Conradi (1994)
La-Lu , Y (0.33 mM)	Solución sintética: mineral	ITP	200 mm x 250 µm, a 25 °C	LE: 20 mM NH ₃ (pH 4.8 con HAc) con (i) 10 mM HIBA; (ii) 7.6 mM HIBA y 0.6 mM ácido tartárico; (iii) 5 mM HIBA y 1.25 mM ácido tartárico. TE: 10 mM hidrocloreuro de carnitina. Todos los electrolitos contienen 0.1% en masa de hidroxipropilcelulosa para evitar electroendosmosis	N.R.	Detector de conductividad eléctrica de alta frecuencia ("High-frequency contactless conductivity detector", HFCCD)	En materiales sintéticos: separación parcial de LN's (tiempo de migración: N.R.). Problemas de co-migración de (i) Y-Dy; (ii) Y-Dy; (iii) Y-Sm-Eu-Gd. En muestras de minerales: (i) y (ii) Separación de La-Sm, Gd,Y,Dy, co-migración de Y-Dy; (iii) Separación de Separación de La-Sm, Gd,Y,Dy, co-migración de Sm-Gd-Dy.	Hirokawa et al. (1995)
Ce-Lu, (cantidades no reportadas)	Solución sintética	CZE	500 mm x 75 µm, FSC, longitud efectiva de 420 mm.	20 mM buffer de borato con 0.001 M CDTA (pH 11.1)	Hidrostática (100 mm, 10 s)	UV-Vis (detección directa a 214 nm, con un voltaje de +15 kV)	Separación completa de Ce-Lu en 10.5 min.	Timerbaev et al. (1995)
La y Ce, metales pesados (cantidades no reportadas)	Solución sintética	CZE	500 mm x 75 µm, FSC recubrimiento de poliamida, longitud efectiva de 425 mm.	20 mM buffer de borato con 1 mM CDTA (pH 9) y 5% etilén glicol	Hidrostática (N.R., 15 s)	UV-Vis (detección directa a 214 nm, con un voltaje de 12.5 kV)	Separación de Ce y metales pesados en 8.5 min; problemas de co-migración La-Cu (?)	Timerbaev et al. (1996)

Tabla 5.1 Cont. (2) Aplicación de la electroforesis capilar para la separación y cuantificación del grupo de los lantánidos.

Analito (cantidad inyectada)	Material	Método de separación	Características del capilar (longitud x diámetro interno, material, recubrimiento interno, temperatura, longitud efectiva)	Electrolito	Sistema de inyección de la muestra	Detección (detector, longitud de onda, voltaje de separación)	Comentarios sobre la separación del grupo de los lantánidos	Referencia
La-Lu, Y (0.33 mM)	Solución sintética	ITP	250 mm x 320 µm, PTFE, a 25 °C.	LE: 20 mM NH ₄ OH-agua, TE: 20 mM hidrocloreuro de carnitina; pH de 4.8 con ácido 2-etilbutírico; Agente complejante principal: 7.5 mM HIBA	N.R.	HFCCD	Separación de LN's e Y (La-Lu, Y) en 5 min.	Hirokawa & Hashimoto (1997)
La-Eu (6-11 nM)	Solución sintética	ITP	500 mm x 50 µm, FSC sin recubrimiento, longitud efectiva de 416 mm.	LE: 10 mM H ₂ SO ₄ , TE: 80 mM Tris. Buffer 0.4 mM sulfato de quinina y 8 mM HIBA	Electromigración (30 kV, 10 s)	LIF (detección indirecta argón- ion a 442 nm)	Separación de La-Eu en 3 min.	Church et al. (1998)
La-Lu (10 mM para La-Er; y 20 mM para Tm-Lu, en 10 mM de HNO ₃)	Solución sintética	CZE	600 mm x 75 µm, FSC, longitud efectiva de 520 mm.	0.025 mM AlIII en 15 mM ácido cítrico y 20 mM Tris. (pH 4.3)	Hidrostática (100 mm, 10 s)	UV-Vis (detección directa a 654 nm, con un voltaje de -30 kV)	Separación parcial de LN's (Lu-La) en 7 min. Problemas de co-migración de Lu-Yb y Gd-Eu-Sm.	Macka et al. (1998)
La-Lu, Y (0.330 µM)	Solución sintética; mineral de REE	(i) ITP (ii) CZE	(i) 250 mm x 320 µm, PTFE (ii) 400 mm x 75 µm, FSC, a 25 °C, longitud efectiva de 277 mm.	(i) LE: 0.020 M NH ₄ OH-agua, con agente complejante 0.0075 M HIBA y 0.002 M ácido malónico, pH 4.8 con 2EA, 0.1% HPC, TE: 0.020 M hidrocloreuro de carnitina, 0.1% HPC; (ii) 0.008 M HIBA con 0.007 M ácido malónico, pH 4.8 con ácido 2-etilbutírico	(i) N.R.; (ii) Hidrostática (20 mm, 30 s)	(i) HFCCD; (ii) UV-Vis (detección indirecta a 220 nm, con un voltaje de +10 kV)	Separación completa de LN's (La-Lu) en: (i) 31 min; (ii) 9 min.	Mao et al. (1998)
La-Lu (cantidades diferentes)	Solución sintética; mezcla de cloruros de REE (La-Sm, Tb)	CZE	350 mm x 50 µm, FSC, a 20 °C, longitud efectiva de 300 mm.	Buffer de imidazol 0.020 M con 0.008 M HIBA y HCl (pH 3.4)	Hidrostática (20.7 kPa s)	UV-Vis (detección indirecta a 210 nm, con un voltaje de +10 kV)	En muestras sintéticas: separación completa de LN's (La-Lu) en 9.2 min. En muestras de cloruros de LN's: separación de La-Sm en 5.4.	Yang et al. (1998)
La-Nd (cantidades no conocidas)	Solución sintética	CZE	560 mm x 50 µm.	Buffer electroforético: 0.010 M PBS, 0.000064 M Co ²⁺ , 0.010 M HIBA. Reactivo de CL: 0.010 M PBS, 0.05 M H ₂ O ₂ , 0.000025 M luminol	Electromigración (10 kV, 10 s)	Quimioluminiscencia (CL), con un voltaje de +18 kV.	Separación de La-Nd en 16 min.	Zhang & Cheng (1998)
La-Lu (cantidades molares similares; 10 mM)	Solución sintética	CZE	480 mm x 75 µm, dinámicamente recubierto con CW20M FSC, a 22 °C: (i) Capilar nuevo; (ii) Capilar usado	0.0001 M AlIII, 0.0001 M ácido cítrico, 0.00015 M Tris., pH 4.7	Hidrostática (100 mm, 5 s)	UV-Vis (detección directa a 654 nm, con un voltaje de -30 kV, 31 µA)	(i) Separación parcial de LN's (La-Lu) en 7 min. Co-migración de Lu-Yb-Tm y Gd-Eu-Sm. (ii) Separación parcial de LN's (La-Lu) en 7 min. Problemas de co-migración de Lu-Yb-Tm, Er-Ho y Gd-Eu-Sm.	Macka et al. (1999)

Tabla 5.1 Cont. (3) Aplicación de la electroforesis capilar para la separación y cuantificación del grupo de los lantánidos.

Analito (cantidad inyectada)	Material	Método de separación	Características del capilar (longitud x diámetro interno, material, recubrimiento interno, temperatura, longitud efectiva)	Electrolito	Sistema de inyección de la muestra	Detección (detector, longitud de onda, voltaje de separación)	Comentarios sobre la separación del grupo de los lantánidos	Referencia
La-Lu (5.76 – 0.46 nM) (cantidades similares; 0.8 µg/ml)	Solución sintética; Ta irradiado	CZE	750 mm x 75 µm, FSC, a 22 °C.	0.006 M HIBA, 0.005 M UVCat-1 (Waters) (pH 4.4 con HCl diluido)	Hidrostática (altura no reportada, 30 s)	(i) UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de +25 kV); (ii) ICP-MS	(i) Electroferograma de la detección UV-Vis, N.R.; (ii) Separación completa de LN's (La-Lu) en 10.2 min (con la ayuda del detector ICP-MS).	Day et al. (2000)
La-Lu, U, Th (cantidades no conocidas)	Solución sintética	CZE	650 mm x 50 µm, FSC, longitud efectiva de 540 mm.	0.015 M HIBA, 0.013 M Tris., 0.001 M Cupferron (pH 4.9)	Hidrostática (40 kPa, 6 s)	UVVis (detección directa a 210 nm, con un voltaje de +28 kV)	Separación completa de LN's (La-Lu) en 7.3 min; seguido de la migración de U y Th.	Öztekin & Erim (2000)
La-Lu (cantidades diferentes)	Solución sintética	CZE	355 mm x 75 µm, FSC, a 15-35 °C.	0.010 M UVCat-1 (Waters) buffer con 0.004 M HIBA (pH 4.4 con ácido acético)	Hidrostática (100 mm, 20 s)	UV-Vis (detección directa a 214 nm, con un voltaje de +30 kV)	Separación de LN's (La-Lu) en 1.8 min. (i) separación completa a 15 °C; (ii) 25°C y (iii) y 35 °C: separación parcial con una co-migración de Eu-Gd.	Verma et al. (2000)
La-Lu, Y, K, Na, Li (cantidades molares similares; 0.005 mM y 0.0005 mM)	Solución sintética	ITP	1000 mm x 75 µm, FSC, a 25 °C, longitud efectiva de 877 mm.	LE: 0.020 M NH ₄ OH-agua, con el agente complejante 0.0075 M HIBA y 0.002 M ácido malónico, pH 4.8 con 2EA, 0.1% HPC, TE: 0.020 M hidrocloreuro de carnitina, 0.1% HPC	Hidrostática (25 mm a diferentes tiempos: 500, 800, 1500 y 1700 s)	UV-Vis (detección indirecta a 220 nm, con un voltaje de 20 kV)	Separación completa del grupo de LN's en -43 min.	Hirokawa et al. (2001)
La-Lu (cantidades no reportadas)	Solución sintética	CZE	710 mm x 50 µm, FSC, longitud efectiva de 590 mm.	8 mM ácido picolinico con 10 mM HIBA, 25 mM ácido fórmico, 33 mM Tris. (pH 4.7)	Hidrostática (80 kPa, 6 s)	UV-Vis (detección directa a 210 nm, con un voltaje de +28 kV)	Separación completa del grupo de LN's en 8.3 min.	Öztekin & Erim (2001)
La-Lu, metales de transición (cantidades diferentes; concentración de 0.05 µM)	Solución sintética	CZE	440 mm x 50 µm, a 21 °C	10 mM Acetato de sodio-ácido láctico con 0.3 mM luminol y 0.5 µM cobalto (II), pH 4.4	Electromigración (15 kV, 3 s)	Quimioluminiscencia (CL (detección indirecta, con un voltaje de +20 kV)	Separación parcial en 3.4 min, problemas de co-migración de Sm-Eu-Gd y Pr con un componente desconocido	Ren & Huang (2001)
La-Gd, metales alcalinos, alcalino térreos y pesados (cantidades diferentes; concentraciones de (i) 50 µM; y (ii) 10 µM)	Solución sintética	CZE	485 mm x 50 µm, FSC, a 25 °C, longitud efectiva de 400 mm.	(i) 5 mM crisoidina con 5 mM HIBA, 0.05% HPMC, pH 4.0; (ii) 5 mM crisoidina con 10 mM ácido láctico, 0.05% HPMC, pH 3.8.	Hidrostática (50 kPa, 8 s).	UV-Vis (detección indirecta por arreglo de diodos a 230 nm, con un voltaje de +30 kV)	(i) Separación de La-Gd en 4.6 min, los metales alcalino, alcalino térreos y pesados, migraron durante los primeros 2.7 min; (ii) separación de La-Eu 3.4 min, co-migración de Sm-Eu, los otros iones migraron durante los primeros 2.3 min.	Johns et al. (2003)

Tabla 5.1 Cont. (4) Aplicación de la electroforesis capilar para la separación y cuantificación del grupo de los lantánidos.

Analito (cantidad inyectada)	Material	Método de separación	Características del capilar (longitud x diámetro interno, material, recubrimiento interno, temperatura, longitud efectiva)	Electrolito	Sistema de inyección de la muestra	Detección (detector, longitud de onda, voltaje de separación)	Comentarios sobre la separación del grupo de los lantánidos	Referencia
La-Lu, Y (concentraciones similares de 1.44 mM a 11.43 µM) de 20 µg/l a 200 mg/l).	Solución sintética; minerales de xenolita y monozita	(i) CZE; (ii) EKS-CZE o ITP-EKI (Electrocinético)	1000 mm x 75 µm, FSC, a 25 °C, longitud efectiva de 877 mm.	(i) 10 mM 4-metilbencilamina con 4 mM HIBA, 0.4 mM ácido malónico (pH 4.8 con ácido 2-etil-n-butírico) (ii) LE: 100 mM aq. NH ₃ , 7.5 mM HIBA, 0.2 M ácido malónico, pH 4.8 con ácido 2-etil-n-butírico TE: 1 M HCl	Electromigración (20 kV/1 m, 150 s)	UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de +20 kV)	(i) Separación completa de los LN's e Y en la solución sintética (cantidades similares) en 43 min.; separación de La-Sm, Ho-Lu en xenotime analysis pero co-migración de otros Ln's (ii) Separación de La-Sm, Dy-Er en 40 min, Y también fue separado; separación de La-Sm, Dy, Ho, Yb-Lu in xenotime análisis pero co-migración de otros Ln's; solo Ho-Yb en muestras de monazita.	Okamoto & Hirokawa (2003)
La-Lu, Y, Sc (71.9 – 57.1 nM) 10 µg/mL)	Solución sintética	CZE	500 mm x 75 µm, FSC, a 25 °C, longitud efectiva de 400 mm.	(i) 15 mM creatinina, 7.8 mM HIBA, 175 mM HAC; (ii) 17 mM creatinina, 9 mM HIBA, 175m M HAC; (iii) 17 mM creatinina, 7.8 mM HIBA, 175 mM HAC	Electromigración (4 kV, 40 s)	UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de +12 kV)	Separación completa de los LN's (La-Lu) en (i) 9.8 min; (ii) 12 min; (iii) 10 min. El Y migró después del Tb, y Sc después del Lu.	Sun (2004)
Cs, Eu, Gd y Ho		CZE	800 mm x 75 µm, FSC, a 25 °C,	100 mM ácido acético con 10 mM de acetato de sodio, pH 3.7	Hidrostática (206 kPa, 20 s)	ICP-MS	Separación de Eu y Gd, Los resultados mostraron que el Eu tienen LOD's más bajos que el Gd. El Eu es más sensible que el Gd.	Kautenburger et al, 2006
La-Lu e Y (diferentes concentraciones: 0.1-1 ppm)	Muestras geológicas naturales	CZE	600 mm x 75 µm, FSC a 25 °C, longitud efectiva de 500 mm.	17 mM creatinina, 7 mM HIBA, 140 mM HAC y 6.5 mM HCl	Electromigración (4kV, 20s)	UV-Vis (detección indirecta a 214 nm, con un voltaje de 25 kV)	Separación parcial del grupo LN's (La-Lu) e Y en ~12.5 min. Co-migración Eu-Gd e Y-Dy.	Sun et al. (2006)

Las abreviaturas utilizadas son: LE- electrolito de entrada; TE- electrolito final; KOH-hidróxido de sodio; HIBA- ácido α-hidroxiisobutírico; ε-AMC- ácido ε-aminocaproico; HAC-ácido acético; DBA- N,N-dimetilbencilamina; TX-100-Triton X-100; TDTAB- bromuro de tetradeciltrimetilamonio; SOS- n-octanosulfonato de sodio; CDTA- ácido ciclohexano-1,2-diaminatetraacético; H₂SO₄-ácido sulfúrico; AIII- Arsenazo III; Tris- Tris(hidroximetil) aminometano ; NH₄OH- hidróxido de amonio; HPC- hidroxipropilcelulosa; HCl- ácido clorhídrico; PBS- buffer de fosfato; Luminol-amino-2,3-dihidroftalazina-1,4-dione; HPMC- hidroxipropilmetilcelulosa; CW20M- Carbowax 20M.

CAPÍTULO 6

Desarrollo de una nueva metodología para la determinación de lantánidos mediante la técnica de electroforesis capilar

6.1 Introducción

En este capítulo se explica con detalle la investigación experimental que condujo al desarrollo de una nueva metodología de electroforesis capilar (CE) para la separación eficiente, detección y cuantificación de lantánidos (LN's) en muestras de estándares sintéticos certificados comercialmente por la compañía Inorganic Ventures[®].

Dado que uno de los objetivos primordiales de esta investigación fue confirmar la hipótesis de la existencia de patrones “zig-zag” en la sensibilidad y en los límites de detección (LOD's) que deberían de existir en este tipo de análisis químicos, se prepararon mezclas de estándares sintéticos con concentraciones similares de LN's para evitar obtener “sesgo” en estos patrones o parámetros de calidad. Esto último debido a que las proporciones individuales de cada lantánido presentes en estándares podría influir en la existencia de dichos patrones sistemáticos, situación que se observó en los trabajos previamente reportados por Santoyo & Verma (2003) y Santoyo et al. (2006).

El estudio selectivo óptimo de electrolitos para la separación eficiente-selectiva y detección de LN's, la obtención de altas sensibilidades y LOD's bajos, así como la evaluación de la precisión y exactitud de los análisis electroforéticos se consideraron también como objetivos importantes de este proyecto de maestría.

Ateniendo a todos estos objetivos, el presente capítulo representa una de las principales aportaciones del trabajo de tesis, en donde se aplicarán todos los conceptos básicos de generalidades del grupo de LN's, “quimiometría” (química analítica-estadística) y electroforesis capilar, expuestos en la tesis para alcanzar las metas establecidas en la investigación.

6.2 Preparación de Estándares Sintéticos Primarios de LN's

Trabajos reportados por Verma & Santoyo (2006) sugieren el uso de metales puros de LN's para la preparación de estándares sintéticos, sin embargo, debido a razones de tiempo y fundamentalmente de costo, en este estudio experimental se decidió utilizar soluciones patrón de procedencia comercial. De esta forma, la preparación de los estándares primarios de LN's o mezclas sintéticas se llevó a cabo empleando soluciones patrón de 1000 ppm (1000 µg/mL) de cada lantánido (certificadas por la compañía Inorganic Ventures®: <http://www.inorganicventures.com>). Por la certificación y calidad que presentan estas soluciones patrón, éstas han sido también recomendadas por algunos investigadores para la calibración confiable de la técnica de ICP-MS en el análisis de una amplia variedad de matrices (p. ej., Innat, 2001). Según datos reportados por el proveedor, las soluciones patrón de cada lantánido presentan muy bajas impurezas de otros elementos, tal y como puede verificarse en las hojas de calidad reportadas e incluidas como referencia en el Anexo I de la tesis.

La metodología “geoquimiométrica” usada en la preparación de los estándares primarios de LN's fue similar a la reportada por Verma (1991a y 1991b) en sus trabajos de HPLC para la determinación de LN's. Básicamente esta metodología consiste en preparar mezclas de LN's, en peso y no en volumen, como acostumbra tradicionalmente y en forma equivocada, la mayoría de los trabajos de calibración realizados por químicos. A partir de esta metodología no sólo se logra preparar correctamente los estándares, sino que también se puede estimar la concentración de éstos y su incertidumbre asociada, así como también reducir el error de la concentración involucrado en la preparación tanto de los estándares primarios como en los secundarios (o también conocidos como de trabajo). Esto último fue demostrado en un experimento sencillo llevado a cabo previamente en el laboratorio. El experimento consistió en medir el peso de 5 vasos de teflón (con 10 réplicas cada uno) y registrar los datos medidos. Posteriormente se adicionó 1 ml de agua destilada a cada uno de los vasos y se hicieron nuevamente 10 réplicas de cada medición. Tomando en cuenta que la densidad del agua (a 25 °C) es $\sim 1 \text{ g/cm}^3$, en teoría, 1 mL de agua será \sim equivalente a 1 g, cantidad que por lo tanto es considerada para evaluar la exactitud del experimento. Esta exactitud sería sumamente complicada de evaluar a partir de mediciones volumétricas (esto es, como podemos medir correcta y confiablemente el error de las adiciones volumétricas de 1 mL?). La confirmación del experimento mostró que al hacer la resta entre ambas mediciones de peso (vaso de teflón con 1 mL de agua menos vaso de teflón), se encontró que el resultado fue ligeramente mayor a 1 g, con valores que presentaron variaciones a partir del segundo decimal (± 0.01).

Estas variaciones fueron probablemente debidas a errores volumétricos de las pipetas y a la posible adherencia de agua en la superficie externa de las pipetas. Debido a estos resultados, se confirmó que el método de preparación en peso es el más adecuado para monitoreo correcto de la concentración y de su error asociado. Es importante mencionar que para aplicar este método se empleó una balanza digital debidamente calibrada y de alta precisión (± 0.00001 o al menos de ± 0.0001), como las que se encuentran instaladas en los laboratorios de Geoenergía en el Centro de Investigación en Energía, CIE-UNAM (<http://www.cie.unam.mx/xml/se/geo/>) y en el laboratorio de electroforesis capilar del Museo Nacional de Ciencias Naturales, MNCN-CSIC, España (<http://www.mncn.csic.es/serlaboratorios.htm>).

Debido a que el estudio se llevó a cabo en los dos laboratorios mencionados, se prepararon 2 estándares primarios (I y II). El estándar primario I se preparó en el laboratorio de Geoenergía del CIE-UNAM con los objetivos de aprender la metodología “geoquimiométrica” de preparación y de utilizarlo en las pruebas preliminares de selección de electrolitos para evaluar la separación y detección eficiente de los LN's. El estándar primario II se preparó en los laboratorios de MNCN-CSIC y se utilizó básicamente para las pruebas de: calibración del equipo de electroforesis, cuantificación de algunos estándares de concentración conocida, reproducibilidad y exactitud. A continuación se describe detalladamente la metodología “geoquimiométrica” de preparación de los dos estándares primarios:

6.2.1 Estándar primario I: Equipo, material y reactivos químicos empleados

- a) Balanza analítica-digital de alta precisión (Kern 770/GS/GJ, Germany), cuenta con una capacidad máxima de peso de 210 g y con variaciones del orden de ± 0.00001 g.
- b) Pipetas y micropipetas de émbolo de alta precisión (Brand, USA). Las pipetas usadas fueron apropiadas para medir volúmenes en el intervalo de 1-5 mL (con una precisión de ± 0.01 mL), mientras que las micropipetas fueron empleadas para mediciones en el intervalo 100-1000 μ L (con una precisión de ± 0.1 μ L). Es importante señalar que las puntas de las pipetas fueron previamente lavadas y reposadas por 24 horas con HNO₃ concentrado (Baker, USA) para eliminar impurezas que pudiera contaminar el estándar o interferir en los análisis químicos subsecuentes de CE.
- c) Frascos de teflón[®] de 125 mL para la preparación y el almacenamiento de la mezcla de estándares primarios. Se eligió este tipo de recipiente debido a que este material es inerte (no reacciona con la solución) y antiadherente (no presenta absorción de la solución en la pared interior del recipiente).
- d) Guantes antiestáticos y de teflón[®]. Este tipo de guantes se emplearon para evitar la contaminación de los frascos con grasa, partículas sólidas pequeñas o sudor durante los procesos de adición volumétrica o de registro de peso. Estos problemas de contaminación podrían afectar significativamente el registro de peso individual o sucesivo del frasco.

- e) Software estadístico STATISTICA (StatSoft, 2003). Se decidió utilizar este software para la realización de los cálculos estadísticos necesarios para la determinación de la concentración del estándar preparado y de propagación de errores.
- f) Estándares certificados y reactivos químicos. Tal y como se mencionó anteriormente, se utilizaron estándares sintéticos de LN's a través de soluciones patrón de cada elemento con una concentración de 1000 $\mu\text{g/mL}$, los cuales fueron certificados por la compañía Inorganic Ventures[®]. Estos estándares fueron originalmente preparados por el proveedor a partir de los siguientes óxidos: La_2O_3 (1.4% HNO_3), CeO_2 (5% HNO_3), Pr_6O_{11} (3.5% HNO_3), Nd_2O_3 (1.4% HNO_3), Sm_2O_3 (3.5% HNO_3), Eu_2O_3 (5% HNO_3), Gd_2O_3 (5% HNO_3), Tb_4O_7 (3.5% HNO_3), Dy_2O_3 (5% HNO_3), Ho_2O_3 (3.5% HNO_3), Er_2O_3 (5% HNO_3), Tm_2O_3 (3.5% HNO_3), Yb_2O_3 (5% HNO_3) y Lu_2O_3 (1.4% HNO_3). Estos estándares certificados presentan algunas impurezas a nivel traza (ver Anexo I).
- g) Agua deionizada con una calidad de 18 $\text{m}\Omega\text{cm}$, producida por un sistema de destilación-deionización por ósmosis inversa (Millipore, USA).

Metodología “geoquimiométrica” de preparación. El experimento consistió en medir el peso del frasco de teflón vacío (con tapa) a través de una serie de 9 réplicas registradas en el sistema de adquisición de datos de la balanza digital y transferidas al programa STATISTICA. Una vez determinado el peso del frasco, se adicionaron 2 mL de cada estándar sintético y se midió nuevamente el peso del frasco con el estándar (utilizando el mismo número de réplicas, $n=9$). El procedimiento se llevó a cabo en forma sucesiva (iterativa) para los 14 diferentes estándares utilizando la metodología mostrada en el diagrama de flujo de la Fig. 6.1. El procedimiento de preparación inició con la adición del estándar de Lu, por ser el lantánido de más baja sensibilidad (Santoyo & Verma, 2003) y concluyó con la adición del estándar de La (por ser el elemento de mayor sensibilidad). Este criterio es fundamental para asegurar que los errores de la concentración en la mezcla de estándares sean bajos y permitan la detección de los elementos LN's más pesados. A partir de esta serie de mediciones se procedió a estimar las medidas estadísticas de tendencia central y dispersión asociadas con el proceso de registro de pesadas, derivadas de la adición volumétrica de los LN's (Lu-La). Estos cálculos incluyeron la determinación de la media, la desviación estándar y la propagación del error debido a la diferencia entre las mediciones de los pesos al agregar el volumen de cada estándar. La estimación del error propagado fue efectuada mediante la teoría de propagación de errores propuesta por Bevington (1969) y Bevington & Robinson (2003). Es importante señalar, que en todos los casos de las mediciones con réplicas, siempre se tuvieron distribuciones normales o “Gaussianas” de los errores, lo cual es esperado de mediciones instrumentales, tal y como lo indica Bevington (1969).

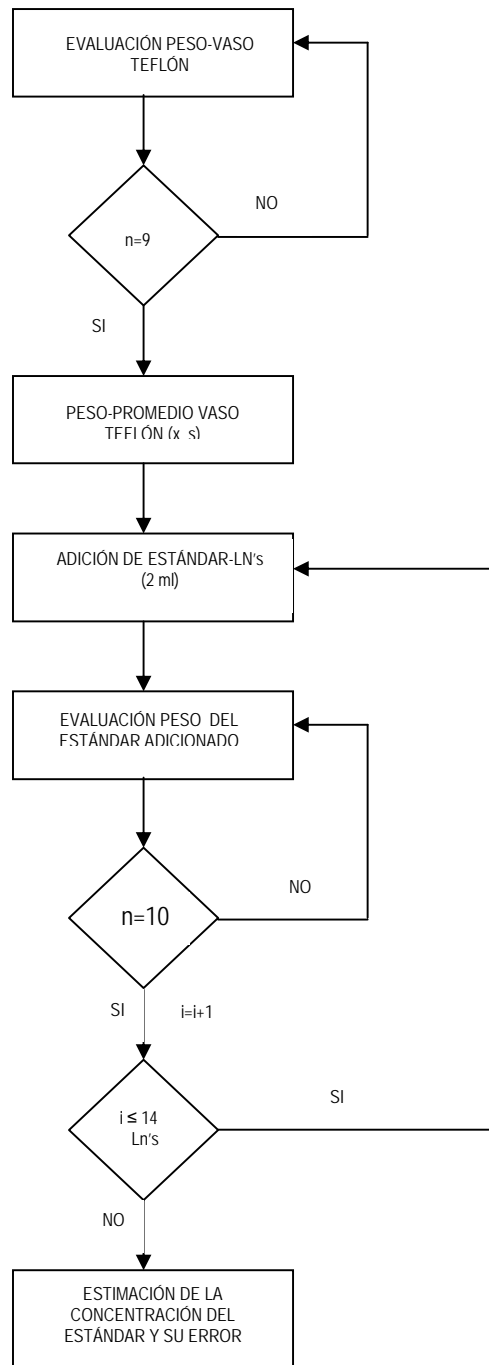


Fig. 6.1 Diagrama de flujo que esquematiza la metodología “geoquimiométrica” de preparación de los estándares primarios I y II.

Resultados-Preparación del estándar primario I (LN's). Considerando el diagrama de flujo antes descrito de la metodología geoquimiométrica, los resultados obtenidos en cada iteración y relacionados con la adición volumétrica sucesiva de los LN's y el registro de peso correspondiente con cada alícuota adicionada son reportados en la Tabla 6.1. En esta tabla se presentan también los parámetros estadísticos de tendencia central (media) y dispersión (desviación estándar y % RSD) calculados durante todo el proceso de preparación. Los errores obtenidos claramente evidencian valores muy bajos que fluctúan en el intervalo de 0.001 a 0.009 % RSD, lo cual avala la calidad y el proceso cuidadoso de preparación del estándar primario I. La Tabla 6.2 resume los pesos y errores propagados individuales de LN's (La-Lu) agregados a la mezcla estándar, así como y el peso total de LN's, calculado como la suma de los pesos individuales (28.931 g), y su error propagado estimado (± 0.002 g), incluyendo el % RSD (± 0.006 %). La concentración promedio del estándar primario I es de 71.429 ± 0.006 $\mu\text{g/g}$ (0.009 % RSD), la cual es presentada, en forma individual por lantánido en la Tabla 6.3. A partir de ésta se puede verificar que la concentración similar del estándar, teóricamente esperada, muestra una variación en el intervalo de 69.128 ± 0.007 $\mu\text{g/g}$ (Dy) a 73.821 ± 0.003 $\mu\text{g/g}$ (Ho).

6.2.2 Estándar primario II: Equipo, material y reactivos químicos empleados

El equipo, material y reactivos usados en la preparación del estándar II fue esencialmente el mismo que se empleó con el estándar primario II (6.2.1), excepto que la balanza analítica-digital del MNCN-CISC contaba con una precisión de ± 0.0001 g y una capacidad máxima de peso de 150 g.

Metodología “geoquimiométrica” de preparación. La metodología fue similar a la presentada en la sección del estándar primario I, excepto que en este caso se emplearon una serie de 10 réplicas para el registro de peso asociado con una adición volumétrica sucesiva de 4 mL de las soluciones patrón de cada estándar sintético (1000 $\mu\text{g/mL}$). El procedimiento fue aplicado en forma iterativa a los 14 estándares sintéticos de LN's usando el procedimiento mostrado en la Fig. 6.1. Nuevamente el procedimiento de preparación inició con la adición del estándar más pesado y menos sensible (Lu) y concluyó con la adición del estándar más ligero y más sensible (La). A partir de estas determinaciones se calcularon de nuevo los parámetros estadísticos de tendencia central y dispersión (media, desviación estándar y % RSD) del proceso de preparación de la mezcla sintética (Lu-La) y con base en estos valores se calculó la cantidad individual promedio del lantánido en la mezcla, incluyendo su desviación estándar y el error propagado (Tabla 6.4).

Tabla 6.1 Datos obtenidos en las mediciones individuales de pesos producto de la adición volumétrica sucesiva de LN's con la metodología "geoquimiométrica" usada en la preparación del estándar primario I.

	PESO FRASCO TEFLÓN	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	24.2926	26.3775	28.4465	30.5133	32.6028	34.6567	36.7395	38.8094	40.8754	42.9613	45.0107	47.0536	49.1046	51.1860	53.2262
2	24.2919	26.3785	28.4488	30.5024	32.6028	34.6566	36.7396	38.8082	40.8741	42.9609	45.0103	47.0526	49.1046	51.1853	53.2249
3	24.2923	26.3763	28.4484	30.5051	32.6027	34.6567	36.7385	38.8095	40.8741	42.9617	45.0097	47.0511	49.1043	51.1846	53.2246
4	24.2952	26.3745	28.4481	30.5055	32.6023	34.6567	36.7380	38.8091	40.8733	42.9614	45.0100	47.0513	49.1042	51.1845	53.2245
5	24.2946	26.3773	28.4477	30.5051	32.6024	34.6567	36.7375	38.8090	40.8727	42.9614	45.0096	47.0511	49.1039	51.1842	53.2244
6	24.2940	26.3772	28.4471	30.5052	32.6023	34.6570	36.7371	38.8085	40.8718	42.9611	45.0095	47.0503	49.1038	51.1833	53.2240
7	24.2940	26.3773	28.4476	30.5047	32.6028	34.6566	36.7395	38.8086	40.8722	42.9610	45.0098	47.0533	49.1041	51.1830	53.2238
8	24.2932	26.3772	28.4472	30.5040	32.6022	34.6568	36.7391	38.8077	40.8723	42.9612	45.0099	47.0525	49.1037	51.1831	53.2251
9	24.2929	26.3767	28.4461	30.5039	32.6024	34.6571	36.7384	38.8093	40.8719	42.9609	45.0107	47.0519	49.1037	51.1825	53.2247
x	24.2934	26.3769	28.4475	30.5055	32.6025	34.6568	36.7386	38.8088	40.8731	42.9612	45.0100	47.0520	49.1041	51.1841	53.2247
s	0.0011	0.0019	0.0014	0.0035	0.0030	0.0004	0.0010	0.0012	0.0014	0.0012	0.0006	0.0009	0.0010	0.0009	0.0010
RSD	0.0045	0.0072	0.0049	0.0115	0.0092	0.0012	0.0027	0.0031	0.0034	0.0028	0.0013	0.0019	0.0020	0.0018	0.0019

Alicuotas volumétricas de LN's adicionadas sucesivamente —

A: Lu (2mL); B: Lu+Yb (4 mL); C: Lu+Yb+Tm (6 mL); D: Lu+Yb+Tm+Er (8 mL); E: Lu+Yb+Tm+Er+Ho (10 mL); F: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy (12 mL); G: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb (14 mL); H: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd (16mL); I: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu (18 mL); J: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm (20 mL); K: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd (22 mL); L: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd+Pr (24 mL); M: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd+Pr+Ce; N: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd+Pr+Ce+La.

Tabla 6.2 Pesos individuales de los LN's y peso total de LN's (La-Lu) en la mezcla sintética del estándar primario I.

LN's Elemento	Peso adicionado (g)	Desviación estándar (s)	RSD (%)
La	2.041	0.001	0.049
Ce	2.0800	0.0009	0.043
Pr	2.052	0.001	0.049
Nd	2.0419	0.0009	0.044
Sm	2.0488	0.0006	0.029
Eu	2.088	0.001	0.058
Gd	2.064	0.001	0.068
Tb	2.070	0.001	0.058
Dy	2.082	0.001	0.048
Ho	2.0542	0.0004	0.020
Er	2.0971	0.003	0.143
Tm	2.058	0.004	0.170
Yb	2.071	0.001	0.068
Lu	2.084	0.002	0.091
Peso Total	28.931	0.002	0.006

Tabla 6.3 Concentraciones individuales de LN's y concentración promedio de la mezcla sintética del estándar primario I (La-Lu).

Elemento	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	Desviación estándar (s)	RSD (%)
La	70.543	0.004	0.006
Ce	71.900	0.004	0.005
Pr	70.912	0.004	0.006
Nd	70.576	0.004	0.005
Sm	70.825	0.004	0.005
Eu	72.172	0.002	0.003
Gd	71.364	0.006	0.008
Tb	71.559	0.006	0.009
Dy	69.128	0.005	0.007
Ho	73.821	0.002	0.003
Er	72.443	0.011	0.015
Tm	71.175	0.019	0.027
Yb	71.567	0.006	0.009
Lu	72.017	0.012	0.017
Conc. promedio	71.429	0.006	0.009

Tabla 6.4 Datos obtenidos en las mediciones individuales de pesos producto de la adición volumétrica sucesiva de LN's con la metodología "geoquimiométrica" usada en la preparación del estándar primario I.

	PESO FRASCO TEFLÓN	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	83.3027	87.3308	91.4396	95.5551	99.6885	103.7863	107.8918	111.9615	116.0823	120.2260	124.3057	128.1405	132.2453	136.3648	140.3245
2	83.3027	87.3307	91.4396	95.5549	99.6884	103.7864	107.8918	111.9614	116.0824	120.2260	124.3054	128.1402	132.2452	136.3646	140.3246
3	83.3027	87.3307	91.4395	95.5550	99.6883	103.7853	107.8917	111.9615	116.0824	120.2260	124.3054	128.1401	132.2452	136.3645	140.3245
4	83.3024	87.3306	91.4394	95.5553	99.6883	103.7854	107.8913	111.9614	116.0823	120.2260	124.3052	128.1399	132.2446	136.3642	140.3243
5	83.3025	87.3303	91.4393	95.5546	99.6885	103.7856	107.8915	111.9613	116.0825	120.2263	124.3053	128.1394	132.2445	136.3642	140.3241
6	83.3023	87.3302	91.4390	95.5545	99.6881	103.7855	107.8916	111.9612	116.0824	120.2259	124.3053	128.1392	132.2440	136.3642	140.3241
7	83.3024	87.3303	91.4391	95.5545	99.6876	103.7850	107.8915	111.9613	116.0824	120.2261	124.3052	128.1388	132.2441	136.3639	140.3241
8	83.3031	87.3303	91.4388	95.5548	99.6876	103.7852	107.8916	111.9612	116.0825	120.2258	124.3052	128.1388	132.2438	136.3638	140.3239
9	83.3028	87.3300	91.4389	95.5543	99.6874	103.7851	107.8914	111.9613	116.0825	120.2259	124.3049	128.1387	132.2436	136.3637	140.3239
10	83.3028	87.3300	91.4387	95.5543	99.6870	103.7850	107.8916	111.9613	116.0823	120.2258	124.3049	128.1385	132.2433	136.3635	140.3238
x	83.3026	87.3304	91.4392	95.5547	99.6880	103.7855	107.8916	111.9613	116.0824	120.2260	124.3053	128.1394	132.2444	136.3641	140.3242
s	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0005	0.0005	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0007	0.0007	0.0004	0.0003
RSD	0.00024	0.00034	0.00033	0.00031	0.00050	0.00048	0.00019	0.00009	0.00009	0.00008	0.00016	0.00055	0.00053	0.00029	0.00021

Alicuotas volumétricas de LN's adicionadas sucesivamente —

A: Lu (2mL); B: Lu+Yb (4 mL); C: Lu+Yb+Tm (6 mL); D: Lu+Yb+Tm+Er (8 mL); E: Lu+Yb+Tm+Er+Ho (10 mL); F: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy (12 mL); G: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb (14 mL); H: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd (16mL); I: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu (18 mL); J: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm (20 mL); K: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd (22 mL); L: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd+Pr (24 mL); M: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd+Pr+Ce; N: Lu+Yb+Tm+Er+Ho+Dy+Tb+Gd+Eu+Sm+Nd+Pr+Ce+La.

Tabla 6.5 Pesos individuales de los LN's y peso total de LN's (La-Lu) en la mezcla sintética del estándar primario II.

Elemento	Peso adicionado (gr)	Desviación estándar (s)	RSD (%)
La	3.9600	0.0003	0.008
Ce	4.1198	0.0005	0.012
Pr	4.1050	0.0005	0.012
Nd	3.8342	0.0006	0.016
Sm	4.0793	0.0003	0.007
Eu	4.1436	0.0002	0.005
Gd	4.1211	0.0001	0.002
Tb	4.0698	0.0002	0.005
Dy	4.1053	0.0004	0.010
Ho	4.0975	0.0005	0.012
Er	4.1332	0.0005	0.012
Tm	4.1155	0.0003	0.007
Yb	4.1088	0.0001	0.002
Lu	4.0277	0.0004	0.010
Peso Total	57.0215	0.0004	0.001

Tabla 6.6 Concentraciones individuales de LN's y concentración promedio de la mezcla sintética del estándar primario II (La-Lu).

Elemento	Concentración (µg/ml)	Desviación estándar (s)	RSD (%)
La	69.4478	0.0006	0.001
Ce	72.249	0.001	0.001
Pr	71.989	0.001	0.001
Nd	67.240	0.001	0.002
Sm	71.5388	0.0005	0.001
Eu	72.6666	0.0003	0.0004
Gd	72.2717	0.0002	0.0003
Tb	71.3720	0.0003	0.0005
Dy	71.9949	0.0009	0.001
Ho	71.859	0.001	0.001
Er	72.485	0.001	0.001
Tm	72.1749	0.0007	0.001
Yb	72.0567	0.0002	0.0003
Lu	70.6353	0.0008	0.001
Total	71.4272	0.0007	0.001

6.3 Evaluación y Selección de Electrolitos para la Separación de LN's

La preparación de soluciones estándar stock o de trabajo de variada concentración fue también necesaria para realizar las pruebas de evaluación y selección de electrolitos o buffers (BGE –derivado del termino “Background Electrolyte”) en el análisis de LN's. Estas pruebas tuvieron como objetivos las siguientes tareas analíticas: (i) evaluar su capacidad de separación y detección del grupo completo de LN's en las soluciones sintéticas de trabajo; (ii) identificar los picos característicos de los LN's a través de pruebas de reproducibilidad aplicadas a los tiempos de migración de cada elemento; (iii) determinar preliminarmente los límites de detección considerando la naturaleza químico-electrolítica de los BGE's; y (iv) Analizar los problemas de co-migración que frecuentemente existe entre LN's adyacentes, particularmente los referidos al problema muy conocido entre Eu-Gd (Verma et al., 2000).

6.3.1 Preparación de estándares sintéticos secundarios de LN's (soluciones estándar de trabajo)

Una vez preparados los estándares primarios de LN's (I y II) y con el objeto de realizar las pruebas de selección de electrolitos, se procedió a preparar dos series de soluciones stock estándar usando alícuotas de 1 mL de los estándares primarios I y II, respectivamente. Estas alícuotas fueron evaporadas a sequedad para eliminar interferencias en la separación CE (por la presencia de HNO₃ diluyente de los estándares) y posteriormente diluidas en cantidades variables de agua deionizada.

La primera serie de soluciones, consideró 3 diluciones en peso para obtener estándares de trabajo con una concentración de 10 µg/g (± 0.00015), 0.5 µg/g (± 0.00001) y 0.25 µg/g (± 0.00001). La segunda serie de soluciones, consideró 8 diferentes diluciones en peso para obtener estándares con las siguientes concentraciones promedio de LN's: STD-1: 1.50046 (± 0.00002) µg/g; STD-2: 2.40664 (± 0.00002) µg/g; STD-3: 3.00097 (± 0.00002) µg/g; STD-4: 3.60567 (± 0.00003) µg/g; STD-5: 3.99654 (± 0.00004) µg/g; STD-6: 4.80596 (± 0.00004) µg/g; STD-7: 5.53028 (± 0.00006) µg/g; y STD-8: 6.00039 (± 0.00011) µg/g. Datos de las concentraciones individuales de todos los LN's presentes en estas soluciones son resumidas en la Tabla 6.7. Detalles del procedimiento de preparación y de los cálculos geoquimiométricos son incluidos en el Anexo II.

6.3.2 Selección de electrolitos para la separación y detección de LN's

De acuerdo a los resultados publicados recientemente en la literatura (sobre la detección cualitativa de LN's) y tomando como base la disponibilidad de reactivos en el laboratorio de Geoenergía, se decidió seleccionar 4 electrolitos para ser evaluados en la separación y detección de LN's (Tabla 6.8).

Los BGE's propuestos tienen, como característica fisicoquímica común, la de usar HIBA (2-ácido hidróxi-isobutírico), como co-ión para la formación de complejos, diferenciándose únicamente la composición de los BGE's, en los componentes de absorción de energía electromagnética UV (ver la Tabla reportada por Verma et al., 2000 y la presentada en la Tabla 5.1). Algunos de estos electrolitos han mostrado capacidades limitadas para separar parcialmente el grupo total de LN's. Es importante mencionar que según datos reportados en la literatura, estos electrolitos sólo han sido evaluados para separaciones y detecciones cualitativas en una amplia variedad de matrices (ver Tabla 5.1), excepto el trabajo publicado recientemente por Sun (2004) y Sun et al., 2006. Estos autores aplicaron la técnica CE para determinar cuantitativamente la composición de REE's (i.e., LN's + Y) en soluciones sintéticas y en materiales geoquímicos de referencia internacional. No obstante de este logro, después de analizar este último trabajo, se pudo verificar que la cuantificación realizada por estos autores presenta algunos errores importantes ya que utilizaron el método de estándar interno y no el método de curvas de calibración, método más correcto y aceptado por la química analítica (Miller & Miller, 2002)

El electrolito [1] es un buffer propuesto por Foret et al (1990) para el análisis cualitativo de soluciones sintéticas de La-Lu (0.5 mM) en presencia de interferencias de K, Na, Li y Mg (0.1 mM). Este BGE está caracterizado por una composición de 30mM creatinina-acetato, 4mM HIBA (pH 4.8), con la cual lograron la separación parcial de LN's en 5 min con algunos problemas de co-migración entre Eu y Gd. Con base en estos resultados, el electrolito fue ligeramente modificado en su composición cambiando las siguientes proporciones de sus reactivos a: Creatinina (10mM) y 4.0mM HIBA (pH=4.4, ajustado con ácido acético). Estos cambios fueron realizados con la idea de sustituir la composición de un electrolito patentado por la compañía Waters-Millipore (UV-Cat 1: 10mM y HIBA: 4.0mM), el cual fue evaluado exitosamente por Verma et al., 2000, al lograr separar el grupo completo de LN's en tiempos cortos de análisis y sin problemas de co-migración.

El electrolito [2] fue originalmente propuesto por Öztekin & Erim (2000) para la determinación cualitativa de LN's, U y Th en estándares sintéticos cuya concentración no es reportada. Este BGE está caracterizado por una composición de 0.1mM Cupferron, 15mM HIBA, 13mM TRIS (con pH= 4.9). La separación de LN's fue completa La-Lu y alcanzada en 7.3 min; seguida por la migración de U y Th.

El electrolito [3], es un buffer propuesto recientemente por Sun (2004) para analizar REE's en muestras sintéticas. El BGE usado está caracterizado por una composición de 7.8mM HIBA, 17mM creatinina y 175mM ácido acético. Los resultados reportados indican una separación completa de los LN's (La-Lu), Y y Sc en ~ 10.6 min. No obstante de los buenos resultados de separación obtenidos, el límite de detección reportado para los LN's fue 10 µg/mL.

Tabla 6.7 Composición química de LN's (La-Lu) en los 8 estándares sintéticos secundarios (soluciones estándar de trabajo) preparados a partir de diluciones variables en peso del estándar primario II usando agua deionizada como diluyente.

Elemento	Número atómico	Cantidad de LN's ($\mu\text{g/g}$)							
		STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8
La	57	1.45888±0.00001	2.33995±0.00002	2.91781±0.00002	3.50574±0.00003	3.88578±0.00003	4.67278±0.00004	5.37702±0.00006	5.83410±0.00010
Ce	58	1.51773±0.00002	2.43434±0.00003	3.03551±0.00003	3.64716±0.00004	4.04253±0.00004	4.86127±0.00005	5.59392±0.00007	6.06944±0.00011
Pr	59	1.51227±0.00002	2.42557±0.00003	3.02458±0.00003	3.63403±0.00004	4.02798±0.00004	4.84377±0.00005	5.57379±0.00007	6.04759±0.00011
Nd	60	1.41251±0.00002	2.26557±0.00003	2.82506±0.00003	3.39431±0.00004	3.76226±0.00005	4.52424±0.00005	5.20610±0.00007	5.64865±0.00011
Pm	61	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sm	62	1.50281±0.00001	2.41040±0.00002	3.00566±0.00002	3.61130±0.00003	4.00278±0.00003	4.81347±0.00004	5.53892±0.00006	6.00976±0.00011
Eu	63	1.52650±0.00001	2.44840±0.00002	3.05305±0.00002	3.66823±0.00003	4.06588±0.00003	4.88935±0.00004	5.62624±0.00006	6.10450±0.00011
Gd	64	1.51820±0.00001	2.43509±0.00002	3.03645±0.00002	3.64829±0.00002	4.04378±0.00003	4.86278±0.00004	5.59566±0.00006	6.07133±0.00010
Tb	65	1.49930±0.00001	2.40478±0.00002	2.99865±0.00002	3.60288±0.00003	3.99345±0.00003	4.80225±0.00004	5.52600±0.00006	5.99575±0.00010
Dy	66	1.51239±0.00002	2.42577±0.00003	3.02483±0.00003	3.63432±0.00003	4.02830±0.00004	4.84416±0.00005	5.57423±0.00006	6.04808±0.00011
Ho	67	1.50953±0.00002	2.42118±0.00003	3.01910±0.00003	3.62744±0.00004	4.02068±0.00004	4.83499±0.00005	5.56368±0.00006	6.03663±0.00011
Er	68	1.52269±0.00002	2.44229±0.00003	3.04543±0.00003	3.65908±0.00004	4.05574±0.00004	4.87715±0.00005	5.61220±0.00006	6.08927±0.00011
Tm	69	1.51617±0.00001	2.43183±0.00002	3.03239±0.00002	3.64341±0.00003	4.03837±0.00003	4.85627±0.00004	5.58817±0.00006	6.06319±0.00011
Yb	70	1.51368±0.00001	2.42785±0.00002	3.02742±0.00002	3.63744±0.00002	4.03175±0.00003	4.84831±0.00004	5.57901±0.00006	6.05326±0.00010
Lu	71	1.48383±0.00002	2.37996±0.00002	2.96770±0.00002	3.56569±0.00003	3.95222±0.00004	4.75268±0.00004	5.46896±0.00006	5.93386±0.00011

Tabla 6.8 Características fisicoquímica de electrolitos (BGE) evaluados en la separación y detección del grupo completo de LN's (La-Lu) usando estándares sintéticos secundarios (soluciones estándar de trabajo).

Electrolito No.	Composición química	Tamaño de Capilar (longitud total y efectiva- diámetro interno)	Voltaje aplicado	Tiempo de separación	Tipo de inyección	Longitud de onda (λ)	Referencias
[1]	10mM Creatinina 4.0mM HIBA pH=4.4 ajustado con ácido acético	36.5 cm, 31.0 cm, 75 μ m	+25 kV	1-1.7 min	Hidrostática: 20 seg, 10 cm	214 nm	Foret et al. (1990)
[2]	0.1mM Cupferron 15mM HIBA 13mM TRIS pH= 4.9	60 cm, 52.5 cm, 75 μ m	+28 kV	4-8 min	a) Hidrostática: 20 seg, 10 cm b) Electromigración: 20 seg, 6 kV	214 nm	Öztekin & Erim (2000)
[3]	7.8mM HIBA 17mM Creatinina 175 mM ácido acético	50 cm, 43.7 cm, 75 μ m	+12 kV	3-7 min	Hidrostática: 40 seg, 4kV	214 nm	Sun (2004) y Sun et al. (2006)
[4]	10mM UV-Cat 1 4.0mM HIBA pH=4.4 ajustado con ácido acético	36.5 cm, 31.0 cm, 75 μ m	+25 kV	1.6-3 min	Hidrostática: 20 seg, 10 cm	214 nm	Verma et al. (2000)

Finalmente el BGE propuesto por Verma et al (2000), como un excelente buffer para la separación de LN's y basado en la composición patentada de UV-Cat 1: 10mM y HIBA 4.0mM (pH=4.4), fue seleccionado como electrolito [4]. Como indican todos los detalles experimentales presentados en la Tabla 5.1, este buffer fue aplicado a la separación y detección cualitativa de LN's en estándares sintéticos con patrones de composición similares a las presentes en rocas o materiales geoquímicos de referencia internacional. En general, la separación de LN's (La-Lu) fue alcanzada en ~1.8 min a diferentes temperaturas de capilar, con los siguientes resultados particulares: (i) separación completa a 15 °C; (ii) y (iii) separación parcial con una co-migración de Eu-Gd a 25°C y 35 °C, respectivamente.

6.3.3 Resultados experimentales de la evaluación de electrolitos

En esta fase de experimentación, sólo se dio énfasis a una evaluación cualitativa de la separación y detección de LN's en las soluciones sintéticas (stock) preparadas a partir del estándar primario I (10, 0.5 y 0.25 µg/mL). Una vez seleccionado cualitativamente el mejor electrolito, se dará énfasis a la evaluación cuantitativa de la técnica a través de las pruebas experimentales de calibración planeadas para estimar la reproducibilidad y la exactitud de la metodología desarrollada.

Las principales condiciones de operación del equipo CE usadas para llevar a cabo la evaluación de electrolitos para la separación y detección cualitativa de LN's son resumidas en la Tabla 6.8. Los aspectos importantes a ser considerados durante la evaluación son: (i) la separación selectiva, eficiente y total de los LN's, con particular énfasis a eliminar problemas de co-migración entre elementos adyacentes del grupo, así como de interferencia; (ii) la obtención de un nivel alto de sensibilidad que de alguna forma se reflejaría también en LOD's bajos adecuados para el análisis posterior de LN's a nivel traza; (iii) la optimización en los tiempos de análisis; y (iv) la obtención de picos simétricos con distribuciones normales. La metodología analítica de CE usada es descrita a continuación:

Equipo de Electroforesis Capilar (CE). Las pruebas experimentales de CE se llevaron a cabo en el laboratorio del MNCN-CISC, el cual cuenta con un instrumento Quanta 4000 (Waters, Millford, Mass., USA) equipado con una fuente positiva de alto voltaje, un sistema de detección de UV-Vis (de amplio intervalo) y un sistema de adquisición de datos electroferográficos (Waters 820 Workstation). Antes de iniciar las pruebas experimentales, el equipo CE fue encendido y puesto en operación durante 20 min y lavado posteriormente mediante un flujo de agua deionizada por período de 10 min. Finalmente, el equipo CE fue acondicionado con un flujo de electrolito de trabajo [1-4] durante otros 10 min adicionales. El equipo CE fue conectado al sistema de adquisición para coleccionar datos electroferográficos a una velocidad de 20 puntos/seg.

Electrolito [1]. Tal y como se reporta en la Tabla 6.8, el voltaje aplicado fue +25kV y el detector UV-Vis fue seleccionado a una longitud de onda de 214 nm usando una lámpara de zinc. Las separaciones se efectuaron en una capilar convencional de sílice fundida (long. total: 36.5 cm; long. efectiva: 31.0 cm y 75 μm de diámetro interno) a una temperatura de 25 °C. La inyección de muestras se realizó de modo hidrostático, para lo cual se elevó la muestra a una altura constante de 10 cm durante 20 seg. La composición del electrolito [1] es mostrada en la Tabla 6.8.

La evaluación de los electrolitos para separar los LN's se llevó a cabo en 3 etapas, la primera para identificar picos característicos y tiempos de migración de LN's ligeros (La-Nd), la segunda para LN's intermedios (Sm-Tb) y la tercera, para LN's pesados (Dy-Lu). Los electroferogramas obtenidos en estas pruebas son presentados en las Figs. 6.2 (A-C). La separación de los LN's ligeros (La-Nd) se llevó a cabo en ~1.12 min, mostrando el electroferograma algunos picos que interfieren en el análisis (señalados con signo de interrogación). Asimismo, se observa un problema de co-migración entre Pr y Nd (ver Fig. 6.2 A). En cuanto a la separación de los LN's intermedios (Sm-Tb), ésta se realizó en ~1.4 min con la aparición de picos desconocidos en el intervalo de tiempo 0.7 a 1.05 min. En este mismo electroferograma se observa el problema clásico de co-migración entre Eu y Gd (ver Fig. 6.2 B). Finalmente, la separación de los LN's pesados (Dy-Lu) se efectuó en ~1.7 min, teniendo como problema de co-migración la pareja Yb-Lu (ver Fig. 6.2 C).

Electrolito [2]. En este electrolito, se aplicó un voltaje de +28kV y una detección UV-Vis (con polaridad invertida) a una longitud de onda de 214 nm. Las separaciones se efectuaron en una capilar de sílice fundida (long. total: 60 cm; long. efectiva: 52.5 cm y 75 μm de diámetro interno) a una temperatura de 25 °C.

La inyección de muestras fue realizada en modo hidrostático (elevando la muestra a una altura constante de 10 cm por 20 seg) y por electromigración o electrocinético (20 seg, 6 kV). La composición del electrolito [2] es mostrada en la Tabla 6.8.

La evaluación de los electrolitos para separar los LN's se realizó en 5 etapas, las tres primeras etapas fueron usadas para identificar picos y tiempos de migración de LN's ligeros (La-Nd), intermedios (Sm-Tb) y pesados (Dy-Lu) y usando la solución estándar de 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$. La cuarta y quinta etapa fue llevada a cabo para separar el grupo completo de LN's (La-Lu) para lo cual se utilizaron las soluciones de sintéticas de 0.5 y 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Los electroferogramas obtenidos en estas pruebas son presentados en las Figs. 6.3 (A-C) y 6.4 (A-B), respectivamente.

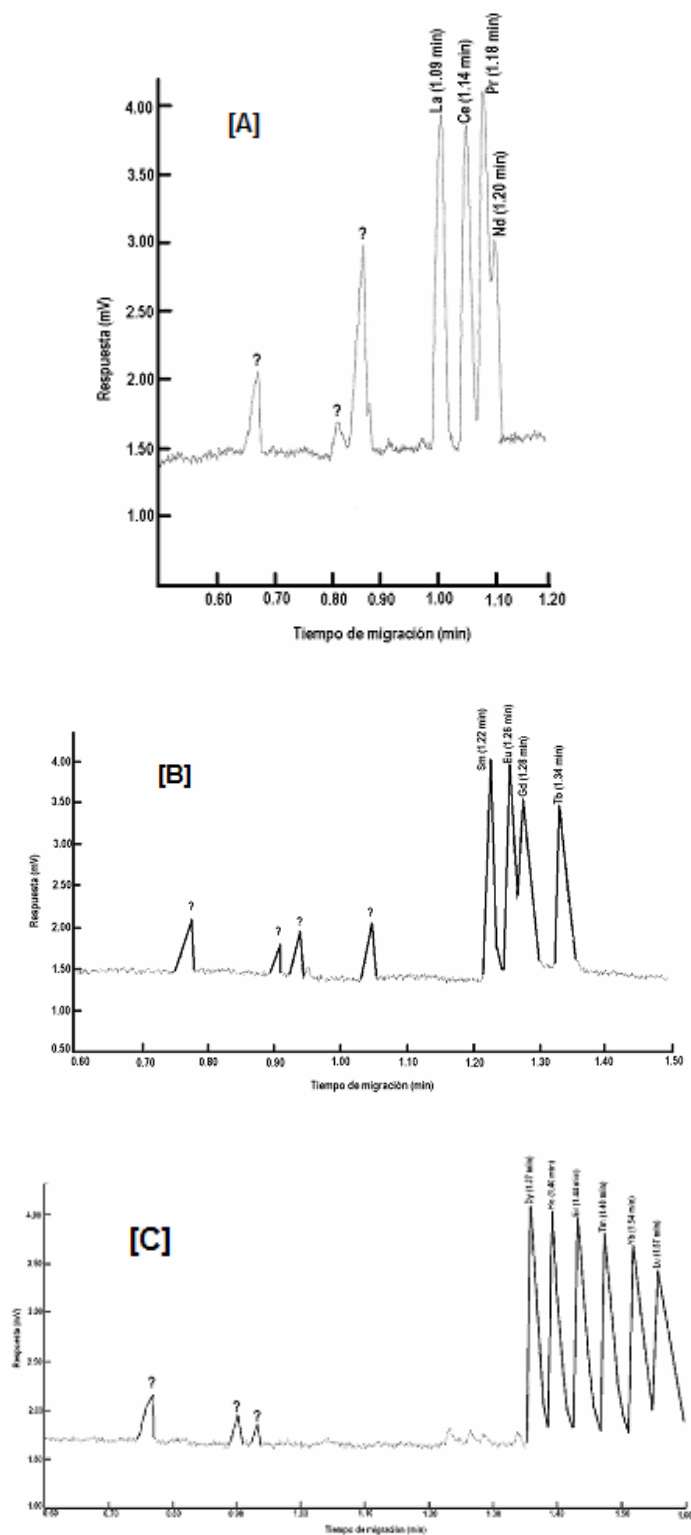


Fig. 6.2 Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 10 \mu\text{g/mL}$: [A]-ligeros (La-Nd); [B]-intermedios (Sm-Tb) y [C]-pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [1].

La separación de los LN's ligeros (La-Nd) se llevó a cabo en ~5.5 min con picos invertidos de estos elementos debido al tipo de detección usada, así como la aparición de un pico no-identificado, probablemente debido a la presencia de alguna impureza en las soluciones de los estándares sintéticos (ver Anexo I): Fig. 6.3 A. En cuanto a la separación de los LN's intermedios (Sm-Tb), ésta se realizó en ~6.5 min con la aparición de picos desconocidos en el intervalo de tiempo 4.0 a 4.5 min. En este mismo electroferograma se observa el problemas de co-migración entre Sm-Eu-Gd (ver Fig. 6.3 B). Finalmente, la separación de los LN's pesados (Dy-Lu) se efectuó en ~8.5 min, teniendo como problema el pico no-simétrico de Tm (ver Fig. 6.3 C). Cuando, se inyectaron los estándares de 0.5 y 0.25 $\mu\text{g/mL}$ usando el modo electrocinética, se obtuvieron buenas separaciones del grupo completo de LN's en 7.0 min, teniendo como problema principal la co-migración de Eu-Gd y la obtención de una línea base muy ruidosa debido a los niveles de concentración inyectados (ver Figs. 6.4 A y B, respectivamente).

Electrolito [3]. En este electrolito, se aplicó un voltaje de +12kV y una detección UV-Vis a una longitud de onda de 214 nm. Las separaciones se efectuaron en una capilar de sílice fundida (long. total: 50 cm; long. efectiva: 43.7 cm y 75 μm de diámetro interno) a una temperatura de 25 °C. La inyección de muestras fue realizada en modo hidrostático (elevando la muestra a una altura constante de 10 cm por 20 seg). La composición del electrolito [3] es presentada en la Tabla 6.8.

La evaluación de los electrolitos para separar los LN's se realizó en 4 etapas, las tres primeras etapas fueron usadas nuevamente para identificar picos y tiempos de migración de LN's ligeros (La-Nd), intermedios (Sm-Tb) y pesados (Dy-Lu) y usando la solución estándar de 10 $\mu\text{g/mL}$. La cuarta etapa fue efectuada para separar el grupo completo de LN's (La-Lu) para lo cual se utilizó una nueva solución estándar de 4.8 $\mu\text{g/mL}$ (preparada a partir del estándar primario I). Los electroferogramas obtenidos en estas pruebas electroforéticas son mostrados en las Figs. 6.5 (A-C) y 6.6, respectivamente.

La separación de los LN's ligeros (La-Nd) se llevó a cabo eficientemente en ~5.8 min (Fig. 6.5 A), mientras que la separación de los intermedios (Sm-Tb) se realizó en ~6.5 min. En este mismo electroferograma se observa nuevamente el problema de co-migración entre Eu-Gd (ver Fig. 6.5 B). Finalmente, la separación de los LN's pesados (Dy-Lu) se efectuó en ~8.5 min (ver Fig. 6.5 C). Cuando, se inyectó el estándar de 4.5 $\mu\text{g/mL}$, se obtuvo una buenas separación del grupo completo de LN's en 7.0 min, aunque el problema de co-migración de Eu-Gd persistió (ver Fig. 6.6).

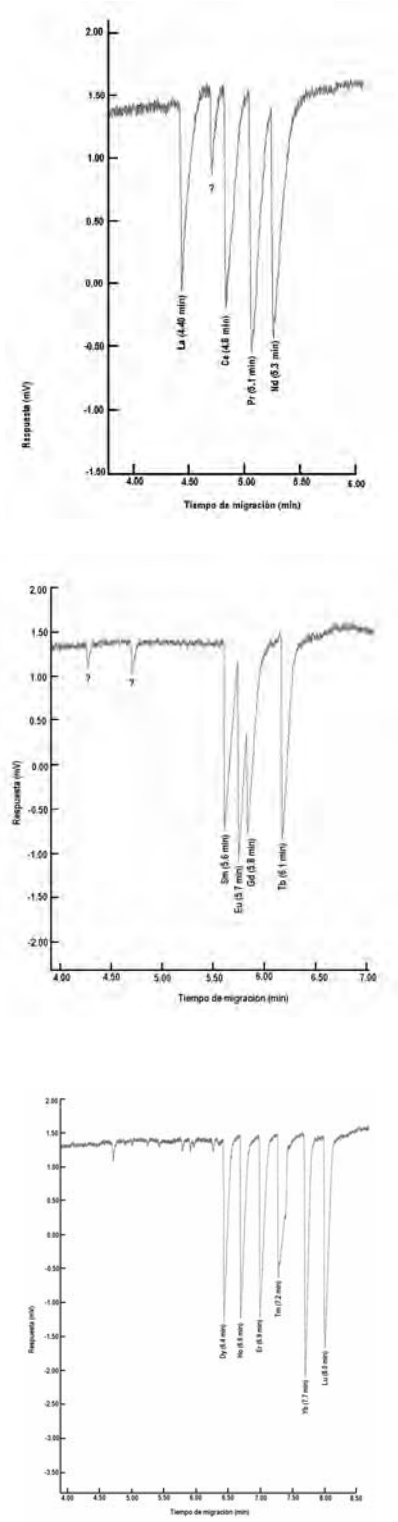


Fig. 6.3 Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 10 \mu\text{g/mL}$: [A]-ligeros (La-Nd); [B]-intermedios (Sm-Tb) y [C]-pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [2].

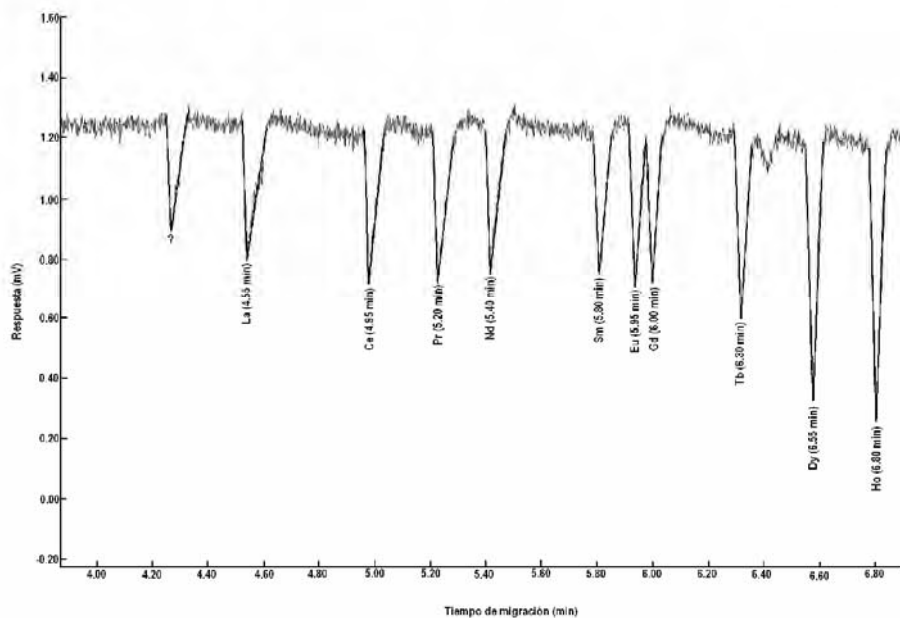
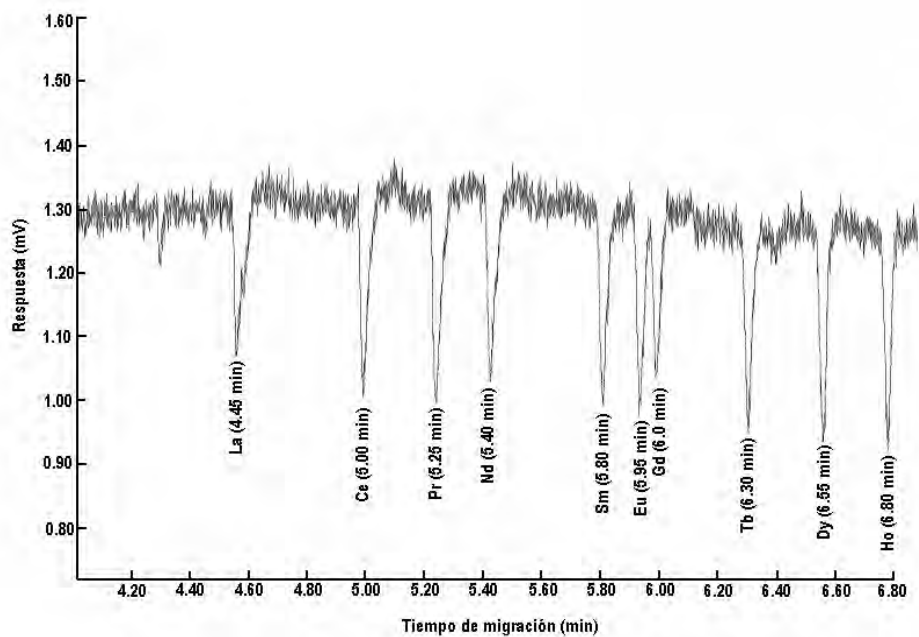


Fig. 6.4 Electroferogramas experimentales derivados de la separación completa de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 0.5 \mu\text{g/mL}$ [A] y $\sim 0.25 \mu\text{g/mL}$ [B], respectivamente, y usando el electrolito [2].

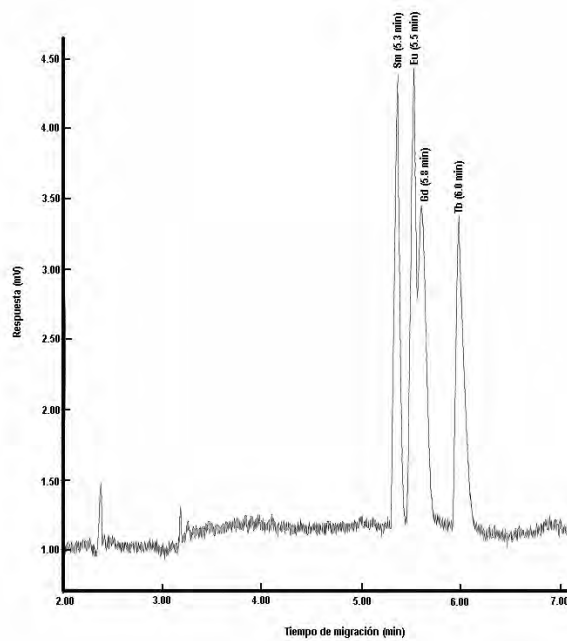
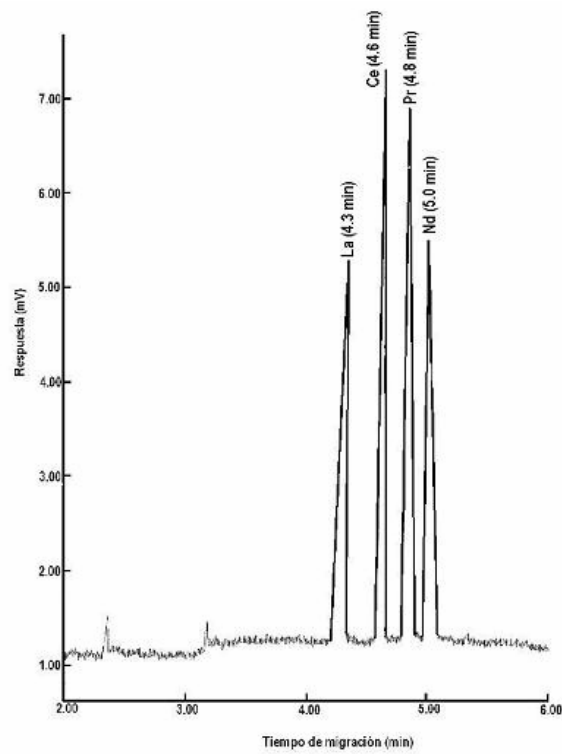


Fig. 6.5 Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 10 \mu\text{g/mL}$: [A] -ligeros (La-Nd) y [B] -intermedios (Sm-Tb), usando el electrolito [3].

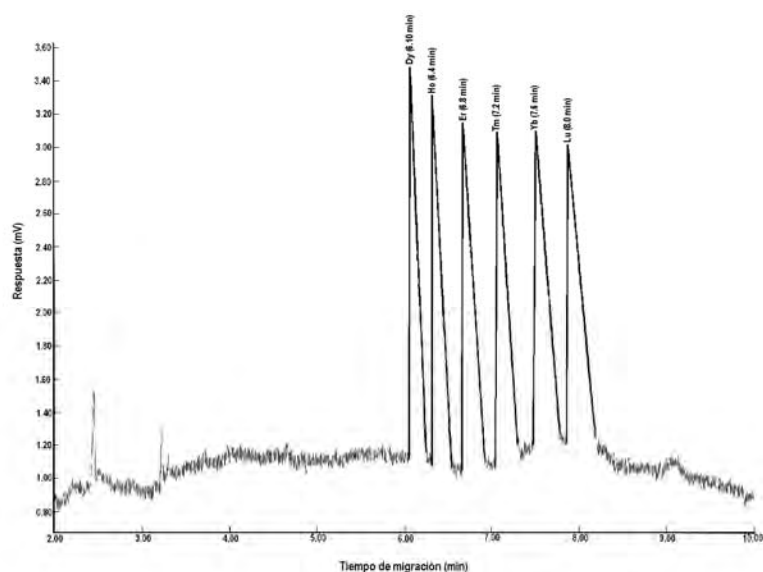


Fig. 6.5 C Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 10 \mu\text{g/mL}$: pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [3].

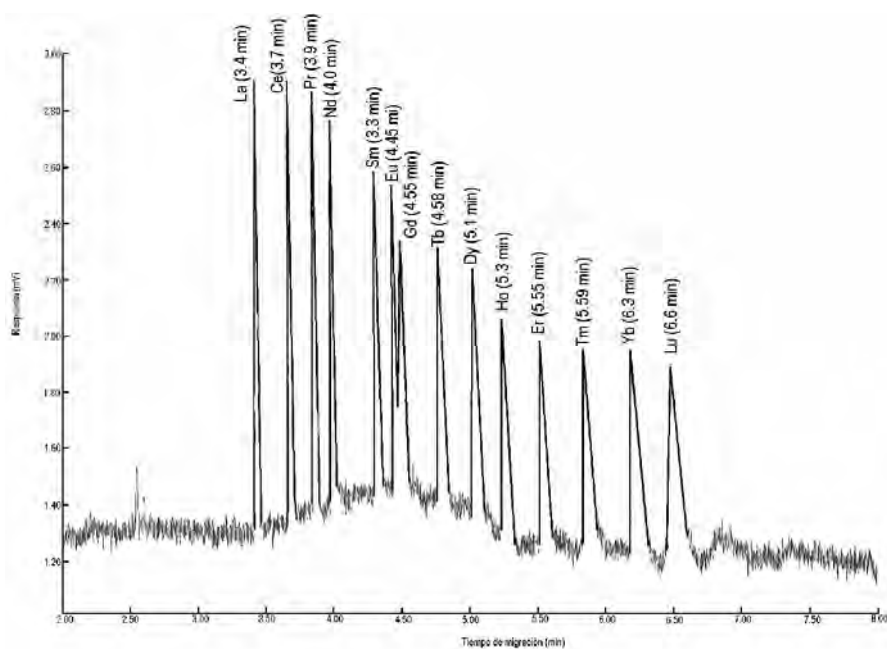


Fig. 6.6 Electroferogramas experimentales derivados de la separación del grupo completo de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 4.8 \mu\text{g/mL}$ y usando el electrolito [3].

Electrolito [4]. En este electrolito, se aplicó un voltaje de +30kV y una detección UV-Vis a una longitud de onda de 214 nm. Las separaciones se efectuaron en una capilar de sílice fundida (long. total: 36.5 cm; long. efectiva: 31.0 cm y 75 μm de diámetro interno) y se efectuaron a temperaturas de 25 °C y 15 °C. La inyección de muestras fue en modo hidrostático (elevando la muestra a una altura constante de 10 cm por 20 seg). La composición del electrolito [4] es mostrada en la Tabla 6.8.

La evaluación de los electrolitos para separar los LN's se realizó en 4 etapas, las tres primeras etapas fueron usadas de nuevo para identificar picos y tiempos de migración de LN's ligeros (La-Nd), intermedios (Sm-Tb) y pesados (Dy-Lu) y usando la solución estándar de 10 $\mu\text{g/mL}$. Estas separaciones se llevaron a cabo a una temperatura de capilar de 25 °C. La cuarta etapa fue efectuada para separar el grupo completo de LN's (La-Lu) para lo cual se utilizó la solución estándar de 4.8 $\mu\text{g/mL}$ y ésta se efectuó a una temperatura de capilar de 15 °C. Los electroferogramas obtenidos en estas pruebas electroforéticas son mostrados en las Figs. 6.7 (A-C) y 6.8, respectivamente.

La separación de los LN's ligeros (La-Nd) se llevó a cabo eficientemente en ~0.92 min (Fig. 6.7 A), mientras que la separación de los intermedios (Sm-Tb) se realizó también en forma muy selectiva y eficiente en ~1.05 min. En este mismo electroferograma se observa nuevamente el problema de co-migración entre Eu-Gd (ver Fig. 6.7 B). Finalmente, la separación de los LN's pesados (Dy-Lu) se efectuó en ~1.25 min (ver Fig. 6.7 C). Cuando, se inyectó el estándar de 4.5 $\mu\text{g/mL}$ y se decremento la temperatura del capilar a un valor de 15 °C, se obtuvo una mejor separación del grupo completo de LN's en ~2.9 min, resolviéndose notablemente el problema de co-migración de Eu-Gd (ver Fig. 6.8).

6.4 Condiciones Óptimas de CE para la Separación y Detección de LN's

Al hacer una análisis de todos los electroferogramas experimentales obtenidos con cada uno de los electrolitos evaluados con el instrumento CE, se concluye que las condiciones de operación que acompañan el electrolito [4] o buffer iónico, constituyen las condiciones óptimas que mejor funciona para la separación eficiente del grupo completo de LN's (La-Lu), incluyendo una detección muy sensible (ver Tabla 6.8). Asimismo se encontraron las siguientes ventajas ofrecidas también con el uso del electrolito [4]: (i) obtención de una línea-base muy estable; (ii) resolución al problema de co-migración entre Eu y Gd; (iii) tiempos de migración, así como respuestas de área y alturas de pico muy reproducibles; y (iv) tiempos totales de análisis muy cortos, excepto el electrolito [1], pero con mucho mejores resultados de resolución, separación y detección ([1]: ~1.7 min; [2]: ~7.0 min; [3]: ~7.0 min; [4]: ~2.9 min.

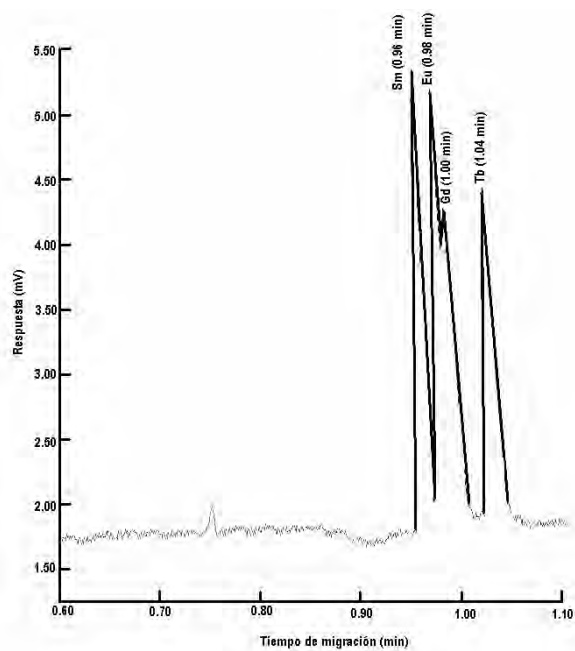
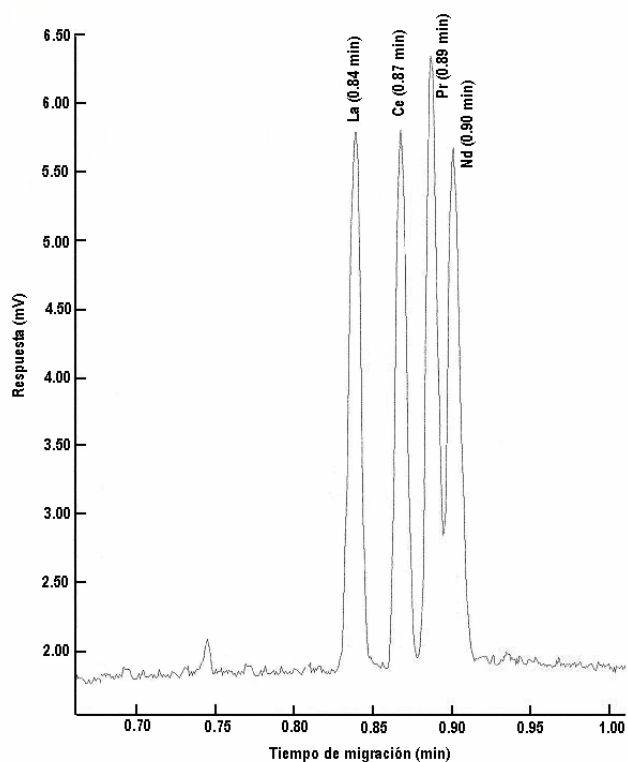


Fig. 6.7 Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 10 \mu\text{g/mL}$: A-ligeros (La-Nd) y B-intermedios (Sm-Tb), usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

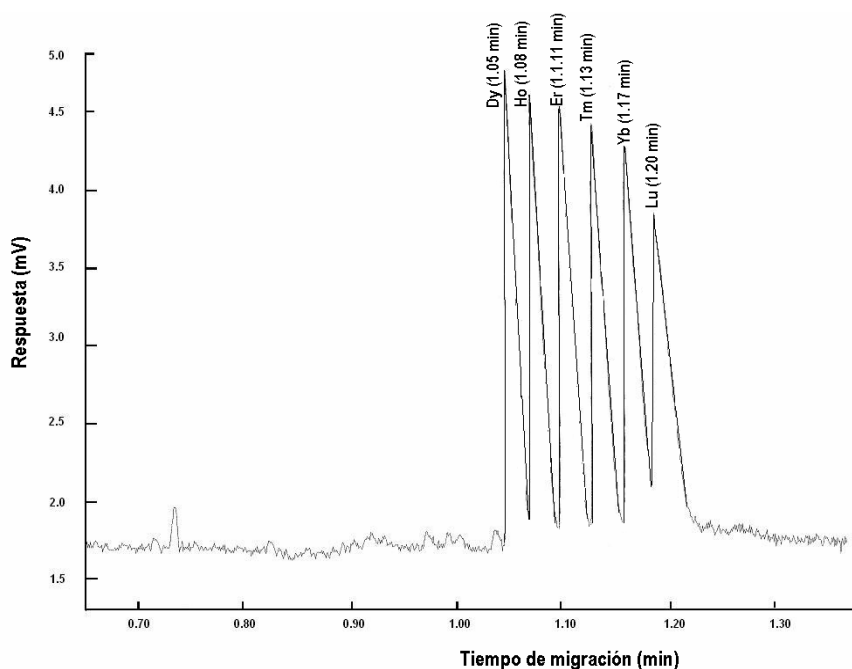


Fig. 6.7 Electroferogramas experimentales derivados de la separación de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 10 \mu\text{g/mL}$: C-pesados (Dy-Lu), usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

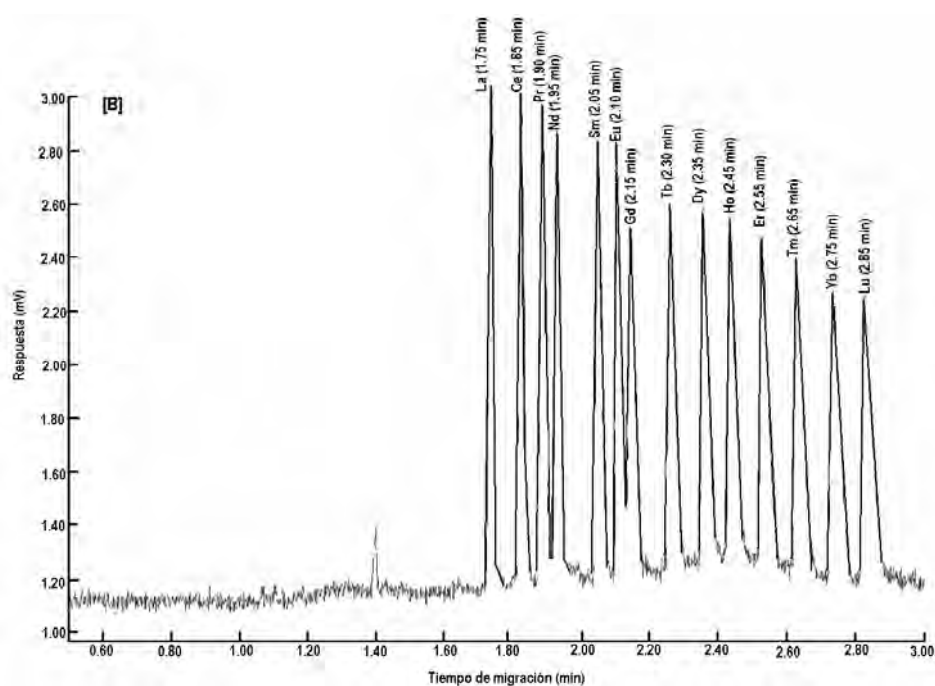


Fig. 6.8 Electroferogramas experimentales derivados de la separación del grupo completo de LN's en soluciones sintéticas stock de $\sim 4.8 \mu\text{g/mL}$ y usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Estos resultados de alta selectividad del electrolito [4] fueron confirmados mediante el uso de los electroferogramas y a través de cálculos de parámetros de eficiencia CE, entre los cuales se encuentran los cálculos de:

- (a) Velocidades individuales que exhibieron los analitos-LN's;
- (b) Movilidades electroforéticas y aparentes en cada uno de los iones LN's (La-Lu);
- (c) Resolución de picos adyacentes (La-Ce, Ce-Pr, Pr-Nd, Nd-Sm, Sm-Eu, Eu-Gd, Gd-Tb, Tb-Dy, Dy-Ho, Ho-Er, Er-Tm, Tm-Yb, e Yb-Lu); y
- (d) Eficiencia de separación (N) de los picos-LN's a través de la teoría del número de platos teóricos, Ec. (4.14, Capítulo 4).

Estos cálculos corresponden a electroferogramas experimentales similares a los presentados en la Fig. 6.9, los cuales fueron obtenidos durante la separación de los 14 elementos del grupo de LN's (La-Lu) mediante el uso del electrolito [4] y bajo las condiciones de operación reportadas en la Tabla 6.8. Los resultados de estos cálculos son resumidos en la Tabla 6.9.

Las velocidades electroforéticas estimadas para los analitos separados variaron de 0.00183 m/s (Lu) hasta 0.00327 m/s (La). Claramente estos valores confirman el orden o secuencia de migración de los LN's más ligeros (La-Nd) seguidos por los LN's intermedios (Sm-Tb) y terminando con la migración de los LN's más pesados (Dy-Lu). Las movilidades aparentes calculadas para los LN's separados mostraron valores en el intervalo: 26.7×10^{-5} a 47.7×10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Los valores calculados para las movilidades electroforéticas de los elementos individuales de LN's varían entre 2.59×10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para el par iónico La-Ce y 21.03×10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para el par Yb-Lu, con tiempos totales de análisis de ~2.9 min. Estos ordenes de magnitud ($\text{nx}10^{-5}$) son parecidos a los reportados por Foret et al (1990), excepto que estos autores los estiman para una separación inversa de Lu-La caracterizada por tiempos totales de separación de ~5 min.

Las resoluciones de los elementos adyacentes mostraron valores en el intervalo 1.324 a 5.741, lo cual confirma que la separación fue eficiente al tener valor > 1 . La eficiencia del capilar de separación mostró valores de N entre 37289 y 939127, los cuales son bastante típicos de capilares, contrastando las eficiencias que regularmente se tienen en columnas HPLC (10000 a 20000; Weston & Brown, 1997).

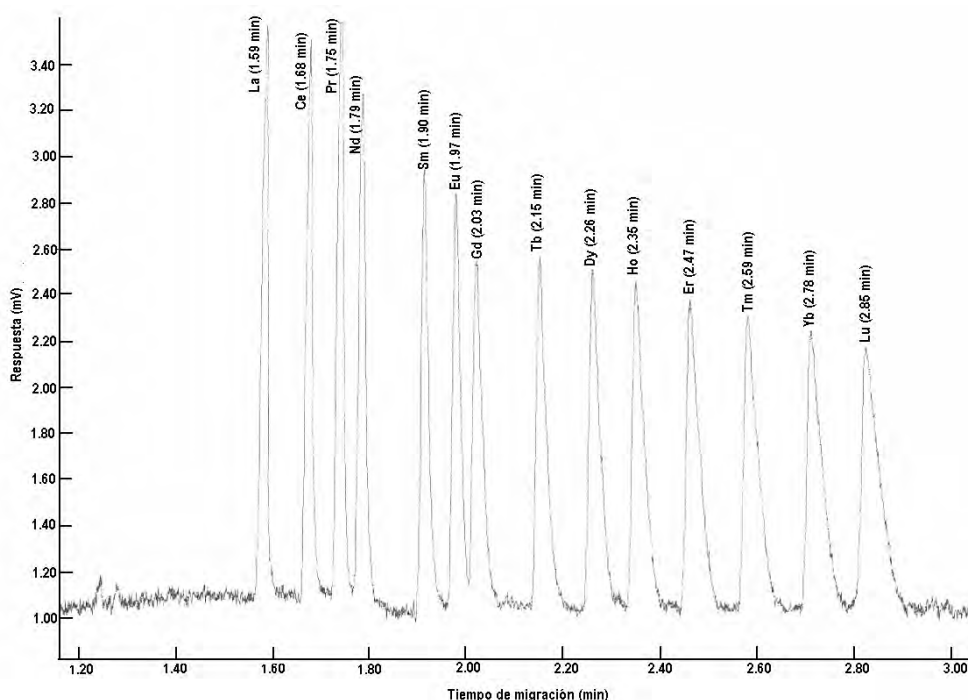


Fig. 6.9 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock de $\sim 6.0 \mu\text{g/mL}$ usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15°C .

Tabla 6.9 Parámetros electroforéticos calculados a partir del electroferograma experimental (Fig. 6.9) derivado de la separación del grupo completo de LN's mediante el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15°C . Otras condiciones de operación están reportadas en la Tabla 6.8.

Elemento	Tiempo de Migración [min]	Área [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]	Altura [μV]	Velocidad Electroforética [m/s]	Movilidad Aparente [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	Movilidad* Electroforética [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	Resolución	Eficiencia
La	1.58	2146	2482	0.00327	47.7×10^{-5}	0.00	5.741	37289
Ce	1.67	2076	2412	0.00309	45.2×10^{-5}	2.59×10^{-5}	3.185	41286
Pr	1.73	2466	2744	0.00298	43.5×10^{-5}	4.22×10^{-5}	1.324	48475
Nd	1.78	2037	2189	0.00291	42.4×10^{-5}	5.32×10^{-5}	3.587	54675
Sm	1.91	2241	1953	0.00271	39.6×10^{-5}	8.12×10^{-5}	2.045	95574
Eu	1.97	2199	1862	0.00262	38.3×10^{-5}	9.50×10^{-5}	1.429	108381
Gd	2.02	2158	1539	0.00256	37.4×10^{-5}	10.31×10^{-5}	3.512	159436
Tb	2.15	2262	1541	0.00241	35.1×10^{-5}	12.61×10^{-5}	2.535	198395
Dy	2.26	2230	1463	0.00229	33.4×10^{-5}	14.30×10^{-5}	1.945	236191
Ho	2.35	2445	1429	0.00220	32.2×10^{-5}	15.59×10^{-5}	2.146	321959
Er	2.46	2461	1331	0.00210	30.7×10^{-5}	17.05×10^{-5}	2.165	412105
Tm	2.58	2565	1276	0.00200	29.3×10^{-5}	18.55×10^{-5}	2.318	536372
Yb	2.71	2583	1190	0.00191	27.8×10^{-5}	19.91×10^{-5}	2.000	690406
Lu	2.83	2694	1109	0.00183	26.7×10^{-5}	21.03×10^{-5}		939127

*Movilidad electroforética calculada para pares iónicos de LN's a través de la Ec. (4.3)

6.5 Desarrollo de Nueva Metodología Experimental Cuantitativa de CE

El desarrollo de esta nueva metodología requirió de la preparación de curvas de calibración para buscar correlacionar linealmente la concentración o cantidad de estándar (LN) inyectado al equipo CE y las respuestas de las señales electroferográficas (ya sea de altura o área de los picos separados de los LN's). Con el objeto de generar estas curvas de calibración, se emplearon los 8 estándares de trabajo (STD-1 a STD-8; Tabla 6.7) para determinar las cantidades exactas en peso de cada lantánido (ng o pg) inyectadas hidrostáticamente al equipo CE. Las cantidades individuales de LN's inyectadas al equipo CE fueron calculadas mediante los volúmenes inyectados (nL), según lo especifica la ecuación (4.15; Capítulo 4). Considerando las condiciones de operación CE del electrolito [4] (reportadas en la Tabla 6.8), se estimó el volumen de inyección promedio usado en todas las pruebas de calibración y se encontró que éste fue equivalente a 43.675 nL. Tomando como base este volumen de inyección se procedió a estimar las cantidades exactas de LN's inyectadas durante todas las pruebas electroforéticas experimentales. Los cálculos de las cantidades inyectadas de LN's en pg son resumidos en la Tabla 6.10 y serán referidos los estándares de calibración por las 8 soluciones (STD-1A --- STD-8^a).

6.6 Preparación de Curvas de Calibración

Con el objeto de calibrar correctamente el instrumento CE, se corrieron los 8 niveles de concentración de LN's con 7 réplicas de inyección de cada estándar. Los electroferogramas obtenidos mostraron sistemáticamente una separación selectiva y muy eficiente del grupo completo de LN's con una alta reproducibilidad en los tiempos de migración de cada uno de los elementos, y en la respuesta correspondiente del detector UV-Vis (a través de la altura y área de pico). Las Figuras 6.10 a 6.17 muestran algunos los resultados de separación obtenidos para los estándares de trabajo (STD-1A al STD-8A; ver Tabla 6.10), respectivamente. El sistema de adquisición de datos fue ajustado para recolectar datos electroferográficos a una velocidad de 20 puntos/seg. El registro de datos de respuesta del detector básicamente involucró las siguientes mediciones: (i) tiempos de migración en min; (ii) la altura de pico (μV); y (iii) el área bajo la curva del pico ($\mu\text{V}\cdot\text{seg}$). Los datos registrados de la calibración mencionada del equipo CE, particularmente de altura y área de pico son presentados en las Tablas 6.11 y 6.12, respectivamente. Los valores obtenidos para los tiempos de migración serán presentadas mas adelante en la sección de reproducibilidad de las pruebas electroforéticas. Como las pruebas de calibración involucraron 7 réplicas de cada inyección, las Tablas 6.11 y 6.12 reportan los promedios de las mediciones de la altura de pico y del área del pico, así como los errores experimentales (a través de la desviación estándar y el % RSD).

Tabla 6.10 Cantidades de lantánidos inyectadas (pg) en forma hidrostática, considerando volúmenes de inyección constantes y equivalentes a 43.675 nL. Estas cantidades serán empleadas para las dos tipos de curvas de calibración de LN's usando Area versus Cantidad de LN's (pg) y Altura versus Cantidad de LN's (pg).

Elemento	Número atómico	Cantidad inyectada de LN's (pg)							
		STD 1-A (43.675 nL)	STD 2-A (43.675 nL)	STD 3-A (43.675 nL)	STD 4-A (43.675 nL)	STD 5-A (43.675 nL)	STD 6-A (43.675 nL)	STD 7-A (43.675 nL)	STD 8-A (43.675 nL)
La	57	63.7167±0.0918	102.1972±0.1444	127.4354±0.1386	153.1134±0.1919	169.7116±0.2183	204.0836±0.2804	234.8416±0.3871	254.8045±0.6932
Ce	58	66.2869±0.1341	106.3196±0.1910	132.5759±0.1960	159.2897±0.2459	176.5575±0.2723	212.3160±0.3337	244.3146±0.4357	265.0828±0.7327
Pr	59	66.0482±0.1300	105.9369±0.1863	132.0987±0.1904	158.7163±0.2404	175.9219±0.2667	211.5517±0.3281	243.4351±0.4306	264.1285±0.7286
Nd	60	61.6913±0.1553	98.9486±0.2139	123.3846±0.2247	148.2463±0.2720	164.3169±0.2977	197.5963±0.3567	227.3765±0.4515	246.7049±0.7274
Pm	61	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sm	62	65.6351±0.0821	105.2742±0.1356	131.2723±0.1262	157.7234±0.1824	174.8214±0.2096	210.2282±0.2735	241.9122±0.3837	262.4762±0.6981
Eu	63	66.6698±0.0673	106.9339±0.1222	133.3418±0.1073	160.2099±0.1680	177.5774±0.1960	213.5425±0.2618	245.7260±0.3754	266.6141±0.6969
Gd	64	66.3074±0.0628	106.3527±0.1182	132.6171±0.1017	159.3392±0.1635	176.6123±0.1917	212.3819±0.2577	244.3905±0.3717	265.1651±0.6934
Tb	65	65.4820±0.0678	105.0288±0.1221	130.9662±0.1078	157.3557±0.1676	174.4138±0.1953	209.7381±0.2604	241.3483±0.3728	261.8643±0.6911
Dy	66	66.0535±0.1133	105.9454±0.1679	132.1093±0.1677	158.7291±0.2192	175.9360±0.2456	211.5687±0.3077	243.4547±0.4129	264.1498±0.7174
Ho	67	65.9285±0.1291	105.7449±0.1852	131.8593±0.1891	158.4286±0.2391	175.6030±0.2654	211.1682±0.3268	242.9939±0.4293	263.6498±0.7273
Er	68	66.5034±0.1236	106.6670±0.1793	133.0091±0.1816	159.8101±0.2323	177.1343±0.2588	213.0096±0.3206	245.1128±0.4245	265.9488±0.7263
Tm	69	66.2186±0.0958	106.2102±0.1495	132.4395±0.1442	159.1258±0.1982	176.3757±0.2250	212.0974±0.2882	244.0632±0.3965	264.8099±0.7079
Yb	70	66.1102±0.0637	106.0363±0.1188	132.2226±0.1028	158.8652±0.1641	176.0869±0.1922	211.7501±0.2580	243.6635±0.3717	264.3763±0.6927
Lu	71	64.8061±0.1041	103.9446±0.1576	129.6144±0.1551	155.7314±0.2071	172.6134±0.2335	207.5731±0.2954	238.8570±0.4009	259.1612±0.7056

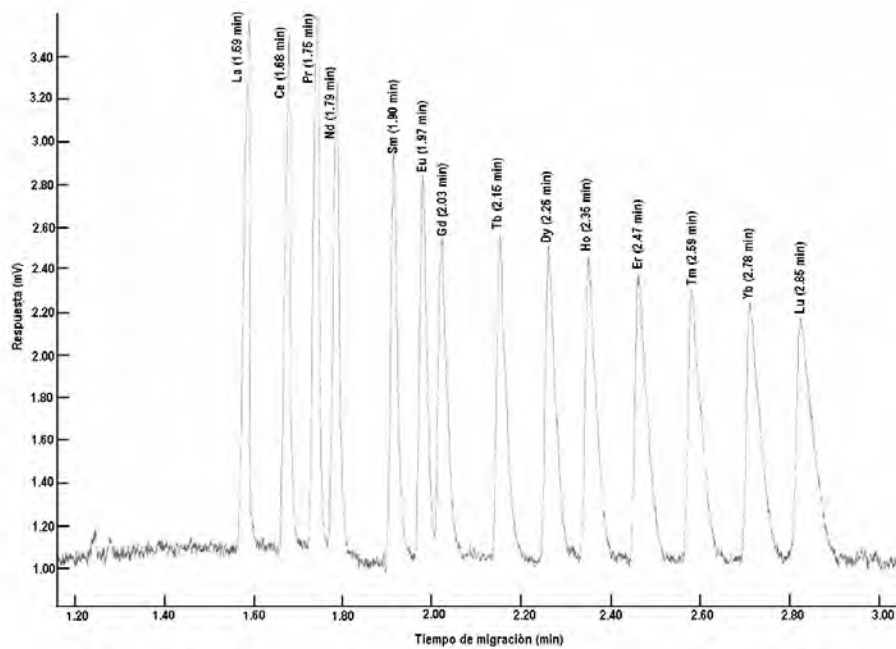


Fig. 6.10 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock de $\sim 6.0 \mu\text{g/mL}$ usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15°C . Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-8A] están reportadas en la Tabla 6.10.

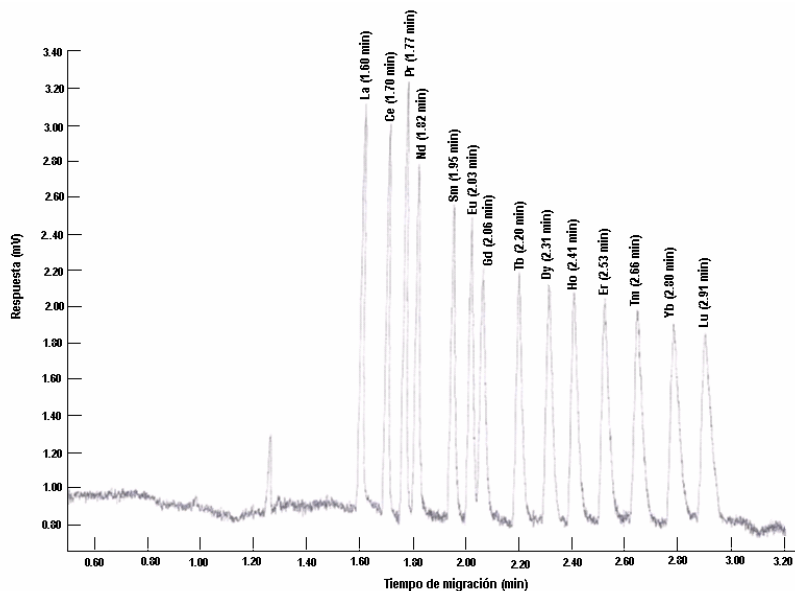


Fig. 6.11 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock STD-7A ($\sim 5.5 \mu\text{g/mL}$) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15°C . Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-7A] están reportadas en la Tabla 6.10.

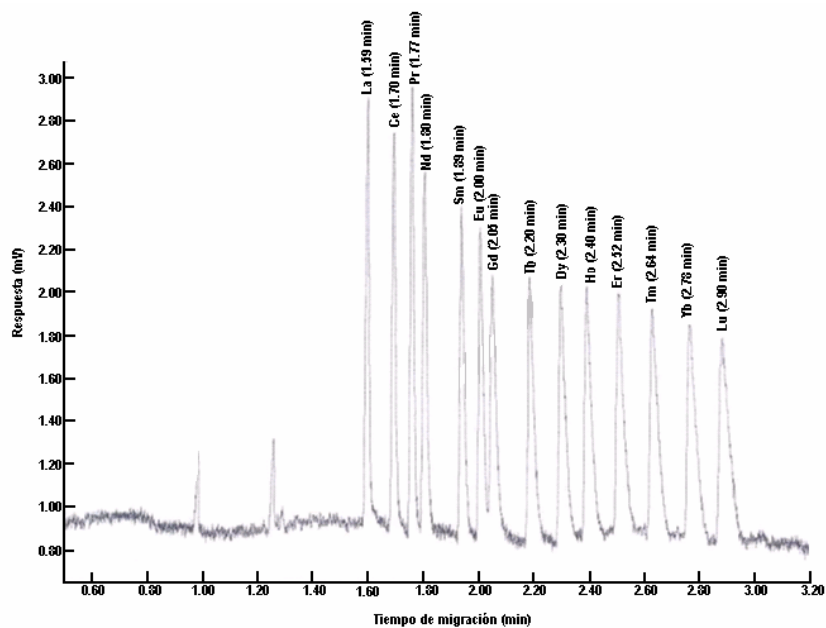


Fig. 6.12 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock STD-6A (~4.8 $\mu\text{g/mL}$) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-6A] están reportadas en la Tabla 6.10.

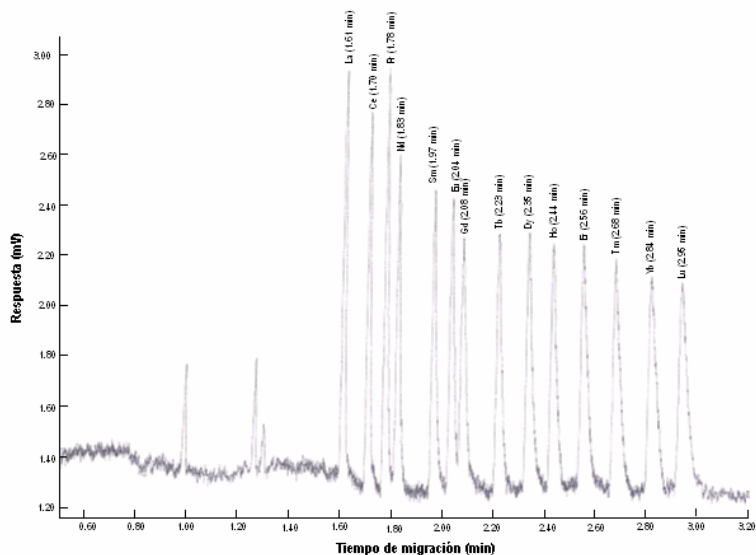


Fig. 6.13 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock STD-5A (~4.0 $\mu\text{g/mL}$) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-5A] están reportadas en la Tabla 6.10.

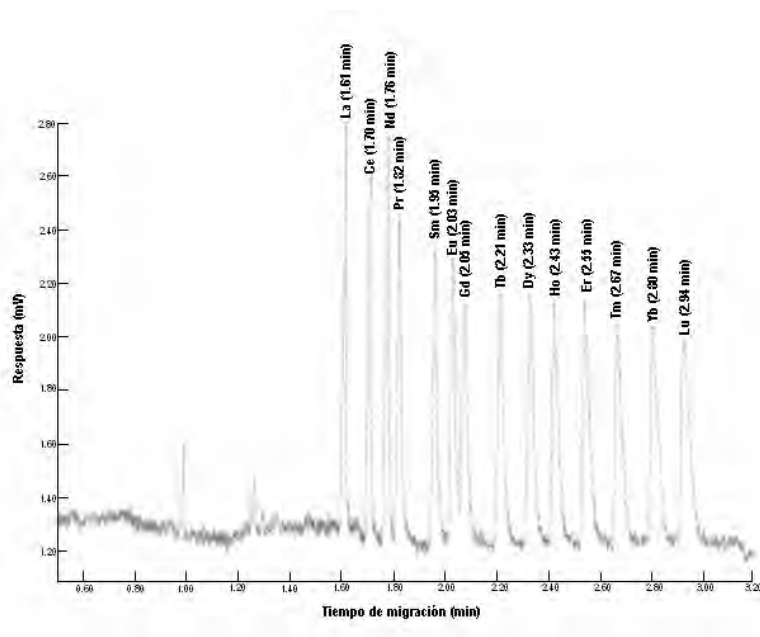


Fig. 6.14 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock STD-4A (~3.6 $\mu\text{g/mL}$) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 $^{\circ}\text{C}$. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-4A] están reportadas en la Tabla 6.10.

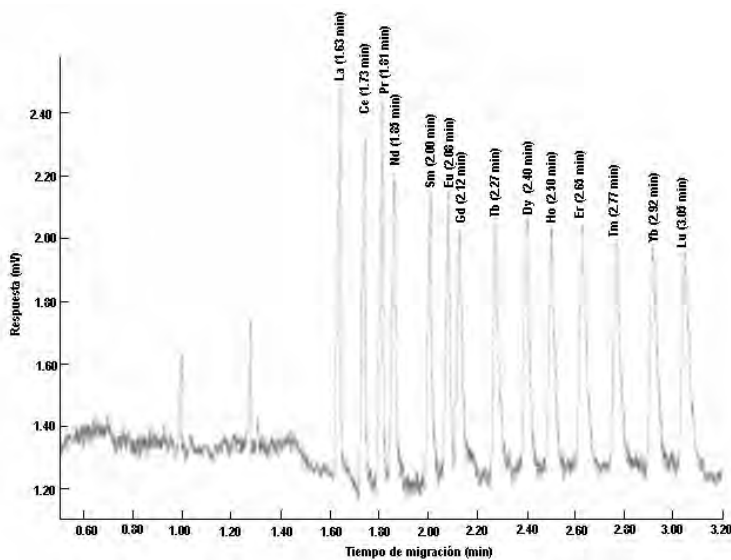


Fig. 6.15 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock STD-3A (~3.0 $\mu\text{g/mL}$) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 $^{\circ}\text{C}$. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-3A] están reportadas en la Tabla 6.10.

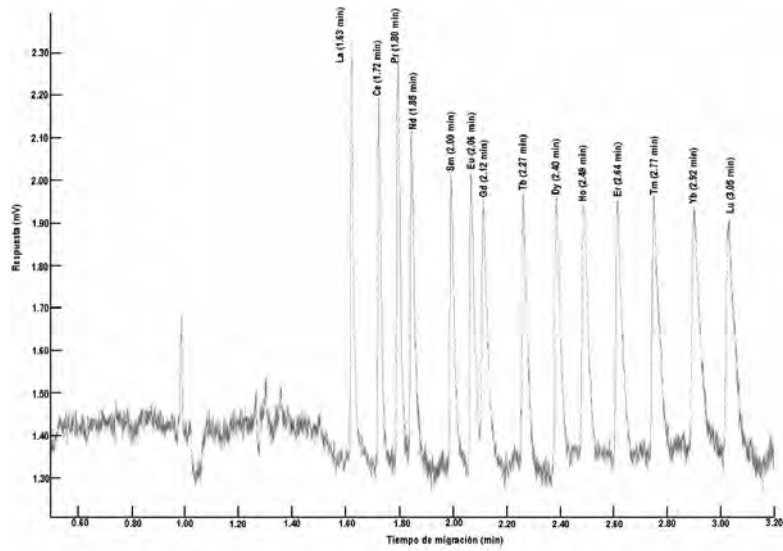


Fig. 6.16 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock STD-2A (~2.4 $\mu\text{g/mL}$) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-2A] están reportadas en la Tabla 6.10.

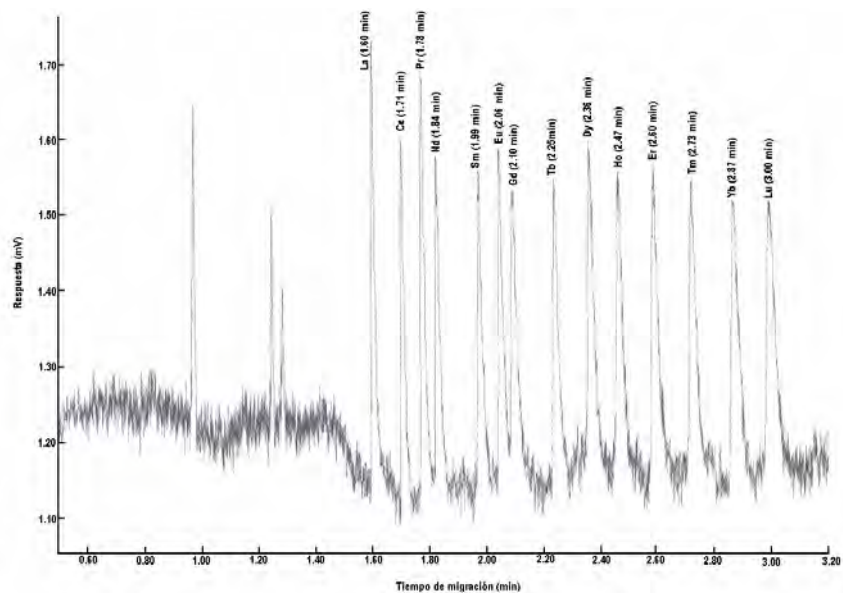


Fig. 6.17 Electroferograma experimental de la separación de LN's en la solución sintética stock STD-1A (~1.5 $\mu\text{g/mL}$) usando el electrolito [4] y a una temperatura de capilar de 15 °C. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-1A] están reportadas en la Tabla 6.10.

Tabla 6.11 Resultados de las respuestas de altura de pico obtenidas en las pruebas de calibración de LN's y comportamiento de los errores experimentales de las desviaciones estándar y el % RSD (errores heteroscedásticos).

Elemento	Alturas de pico $\pm s_H$ (% RSD) [μV]							
	STD-1A	STD-2A	STD-3A	STD-4A	STD-5A	STD-6A	STD-7A	STD-8A
La	591.50 \pm 2 (0.4%)	994.00 \pm 10 (1.0%)	1277.25 \pm 12 (0.9%)	1524.50 \pm 23 (1.5%)	1626.50 \pm 8 (0.5%)	2014.00 \pm 33 (1.7%)	2248.75 \pm 15 (0.7%)	2481.50 \pm 31 (1.2%)
Ce	508.75 \pm 8 (1.6%)	857.50 \pm 20 (2.3%)	1121.75 \pm 17 (1.5%)	1371.50 \pm 20 (1.4%)	1506.25 \pm 7 (0.5%)	1869.00 \pm 12 (0.6%)	2128.75 \pm 18 (0.9%)	2412.00 \pm 20 (0.8%)
Pr	583.25 \pm 4 (0.6%)	971.25 \pm 7 (0.7%)	1253.25 \pm 6 (0.4%)	1551.50 \pm 13 (0.8%)	1677.50 \pm 13 (0.8%)	2129.50 \pm 8 (0.4%)	2427.00 \pm 10 (0.4%)	2743.50 \pm 7 (0.3%)
Nd	439.75 \pm 10 (2.2%)	747.00 \pm 6 (0.8%)	963.50 \pm 3 (0.3%)	1207.25 \pm 7 (0.6%)	1309.50 \pm 30 (2.3%)	1692.00 \pm 7 (0.4%)	1900.75 \pm 7 (0.4%)	2188.75 \pm 5 (0.2%)
Pm**	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sm	402.75 \pm 1 (0.2%)	693.75 \pm 3 (0.5%)	919.00 \pm 17 (1.8%)	1134.50 \pm 6 (0.5%)	1238.00 \pm 11 (0.9%)	1555.50 \pm 15 (1.0%)	1761.25 \pm 14 (0.8%)	1953.25 \pm 8 (0.4%)
Eu	432.25 \pm 8 (1.8%)	718.50 \pm 12 (1.6%)	914.00 \pm 5 (0.6%)	1106.50 \pm 12 (1.1%)	1170.00 \pm 14 (1.2%)	1469.00 \pm 11 (0.8%)	1652.25 \pm 9 (0.5%)	1861.75 \pm 7 (0.4%)
Gd	339.25 \pm 12 (3.5%)	606.75 \pm 4 (0.7%)	751.50 \pm 18 (2.5%)	922.25 \pm 11 (1.2%)	956.25 \pm 18 (1.9%)	1213.25 \pm 15 (1.3%)	1359.75 \pm 8 (0.6%)	1539.25 \pm 4 (0.2%)
Tb	426.75 \pm 10 (2.5%)	660.50 \pm 6 (0.9%)	830.75 \pm 24 (2.9%)	980.00 \pm 13 (1.3%)	1031.75 \pm 24 (2.3%)	1278.25 \pm 11 (0.9%)	1397.50 \pm 9 (0.6%)	1541.00 \pm 15 (0.9%)
Dy	374.50 \pm 22 (5.8%)	624.75 \pm 17 (2.7%)	788.75 \pm 19 (2.4%)	949.75 \pm 13 (1.4%)	1003.00 \pm 10 (1.0%)	1228.50 \pm 3 (0.2%)	1327.75 \pm 26 (1.9%)	1462.50 \pm 7 (0.5%)
Ho	389.00 \pm 2 (0.6%)	634.75 \pm 7 (1.2%)	793.00 \pm 18 (2.2%)	937.00 \pm 16 (1.7%)	986.00 \pm 8 (0.9%)	1189.25 \pm 22 (1.8%)	1283.75 \pm 10 (0.8%)	1428.75 \pm 17 (1.2%)
Er	361.00 \pm 14 (3.9%)	609.25 \pm 7 (1.1%)	748.00 \pm 15 (2.0%)	882.75 \pm 16 (1.8%)	915.50 \pm 17 (1.9%)	1107.50 \pm 20 (1.8%)	1166.00 \pm 20 (1.8%)	1331.25 \pm 12 (0.9%)
Tm	377.75 \pm 13 (3.6%)	623.00 \pm 5 (0.7%)	742.00 \pm 21 (2.8%)	856.00 \pm 27 (3.1%)	915.75 \pm 21 (2.3%)	1065.25 \pm 14 (1.3%)	1166.00 \pm 20 (1.8%)	1275.75 \pm 3 (0.2%)
Yb	321.75 \pm 22 (6.9%)	562.00 \pm 3 (0.5%)	690.50 \pm 9 (1.3%)	796.00 \pm 21 (2.6%)	841.75 \pm 12 (1.4%)	1015.50 \pm 12 (1.2%)	1101.00 \pm 16 (1.4%)	1190.25 \pm 14 (1.2%)
Lu	350.00 \pm 6 (1.8%)	542.00 \pm 9 (1.6%)	681.75 \pm 11 (1.6%)	735.00 \pm 9 (1.2%)	817.25 \pm 18 (2.2%)	931.50 \pm 5 (0.6%)	1049.00 \pm 13 (1.2%)	1109.25 \pm 5 (0.5%)

* s_H = errores experimentales de la medición de altura de pico en 7 réplicas de cada estándar, reportados como la desviación estándar de la media y %RSD (porcentaje de la desviación estándar relativa); *(Pm) es un elemento radioactivo, el cual no se detecta en muestras geológicas.

Tabla 6.12 Resultados de las respuestas de área de pico obtenidas en las pruebas de calibración de LN's y comportamiento de los errores experimentales de las desviaciones estándar y el % RSD (errores heteroscedásticos).

Elemento	Áreas de pico $\pm s_A$ (% RSD)							
	[$\mu\text{V}\cdot\text{seg}$]							
	STD-1A	STD-2A	STD-3A	STD-4A	STD-5A	STD-6A	STD-7A	STD-8A
La	476.50 \pm 13 (2.8%)	818.00 \pm 22 (2.7%)	1068.25 \pm 31 (2.9%)	1339.25 \pm 33 (2.5%)	1418.50 \pm 29 (2.0%)	1788.75 \pm 27 (1.5%)	1987.50 \pm 8 (0.4%)	2146.00 \pm 28 (1.3%)
Ce	416.50 \pm 31 (7.4%)	742.25 \pm 15 (2.0%)	970.00 \pm 30 (3.1%)	1227.50 \pm 14 (1.1%)	1339.25 \pm 57 (4.2%)	1701.00 \pm 25 (1.4%)	1894.00 \pm 52 (2.7%)	2075.75 \pm 39 (1.9%)
Pr	553.00 \pm 13 (2.3%)	952.25 \pm 7 (0.8%)	1228.75 \pm 15 (1.2%)	1493.75 \pm 6 (0.4%)	1569.50 \pm 4 (0.3%)	1982.75 \pm 7 (0.4%)	2248.00 \pm 20 (0.9%)	2466.25 \pm 14 (0.6%)
Nd	429.75 \pm 25 (5.9%)	733.75 \pm 10 (1.4%)	950.25 \pm 32 (3.4%)	1242.25 \pm 28 (2.2%)	1378.25 \pm 18 (1.3%)	1747.75 \pm 11 (0.6%)	1942.00 \pm 23 (1.2%)	2036.75 \pm 32 (1.6%)
Pm ^{**}	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sm	376.75 \pm 8 (2.2%)	774.50 \pm 15 (1.9%)	936.00 \pm 39 (4.2%)	1324.00 \pm 60 (4.6%)	1320.50 \pm 32 (2.4%)	1799.50 \pm 30 (1.7%)	2031.50 \pm 16 (0.8%)	2240.50 \pm 35 (1.6%)
Eu	471.75 \pm 14 (2.9%)	844.25 \pm 7 (0.8%)	1044.00 \pm 21 (2.0%)	1314.25 \pm 44 (3.4%)	1414.50 \pm 10 (0.7%)	1742.00 \pm 54 (3.1%)	V.D.	2198.75 \pm 48 (2.2%)
Gd	403.00 \pm 30 (7.4%)	763.50 \pm 11 (1.4%)	941.00 \pm 37 (3.9%)	1211.00 \pm 52 (4.3%)	1301.75 \pm 31 (2.4%)	1645.45 \pm 51 (3.1%)	1915.75 \pm 22 (1.1%)	2041.50 \pm 120 (5.9%)
Tb	526.50 \pm 52 (9.8%)	901.25 \pm 10 (11%)	1180.50 \pm 71 (6.0%)	1348.00 \pm 36 (2.7%)	V.D.	1879.25 \pm 45 (2.4%)	2060.00 \pm 42 (2.1%)	2262.25 \pm 40 (1.8%)
Dy	508.80 \pm 51 (10.0%)	824.25 \pm 43 (5.2%)	1119.50 \pm 45 (4.0%)	1284.50 \pm 73 (5.7%)	1394.25 \pm 31 (2.3%)	1830.33 \pm 15 (0.8%)	2026.25 \pm 20 (1.0%)	2214.00 \pm 57 (2.6%)
Ho	546.14 \pm 19 (3.4%)	946.25 \pm 32 (3.4%)	1189.25 \pm 77 (6.4%)	1508.75 \pm 87 (5.8%)	1605.00 \pm 43 (2.7%)	1969.25 \pm 67 (3.4%)	V.D.	2488.33 \pm 21 (0.9%)
Er	509.29 \pm 37 (7.3%)	846.00 \pm 46 (5.5%)	1157.50 \pm 61 (5.2%)	1420.50 \pm 56 (3.9%)	1472.50 \pm 73 (5.0%)	1869.00 \pm 72 (3.8%)	2225.50 \pm 32 (1.5%)	2389.69 \pm 10 (0.4%)
Tm	553.25 \pm 32 (5.8%)	1009.50 \pm 3 (0.3%)	1277.50 \pm 67 (5.2%)	1561.00 \pm 43 (2.8%)	1691.50 \pm 103 (6.1%)	2066.25 \pm 114 (5.5%)	2360.50 \pm 52 (2.2%)	2592.50 \pm 39 (1.5%)
Yb	473.67 \pm 41 (8.6%)	947.00 \pm 36 (3.8%)	1223.75 \pm 91 (7.4%)	1475.25 \pm 19 (1.3%)	1577.50 \pm 73 (4.6%)	2010.75 \pm 56 (2.8%)	2239.75 \pm 58 (2.6%)	2441.00 \pm 91 (3.7%)
Lu	568.75 \pm 14 (2.5%)	1030.75 \pm 48 (4.7%)	1334.50 \pm 42 (3.2%)	1492.00 \pm 69 (4.6%)	1692.00 \pm 51 (3.0%)	2159.50 \pm 61 (2.8%)	V.D.	2693.75 \pm 3 (0.1%)

* s_A = errores experimentales de la medición de altura de pico en 7 réplicas de cada estándar, reportados como la desviación estándar de la media y %RSD (porcentaje de la desviación estándar relativa); *(Pm) es un elemento radioactivo, el cual no se detecta en muestras geológicas. V.D.= valor desviado ("outlier").

Es importante mencionar que la mayoría de los errores obtenidos en las mediciones de la altura y el área de pico obedecieron distribuciones normales, excepto los datos medidos para el estándar STD-7A, los cuales se identificaron como valores desviados (“outliers”) cuando se llevaron a cabo posteriormente las regresiones lineales con detección de “outliers” mediante un programa de cómputo de regresión lineal desarrollado en la Coordinación de Geoenergía (Sánchez-Upton & Santoyo, 2006). Al analizar los datos de calibración, esto es, la respuesta del detector (altura o área de pico) versus la cantidad inyectada de LN’s en picogramos, se observa una correlación lineal entre las variables independientes (cantidad de lantánido inyectado) y dependientes (respuestas del detector) del experimento. Otro aspecto importante que se puede observar de la base de datos experimental es el comportamiento de los errores de medición, los cuales se tipifican claramente por errores de tipo heteroscedásticos, en lugar de errores homoscedásticos, frecuentemente asumidos en forma equivocada en muchos experimentos de química analítica (Miller & Miller, 2002). Este comportamiento sugiere un análisis más correcto a través de una regresión lineal en forma ponderada (RLP) y no con un modelo tradicional de regresión lineal ordinaria (RLO), el cual ha sido adoptado en muchos trabajos analíticos reportados en la literatura. Esta argumentación fue ampliamente discutida y criticada por Santoyo & Verma, 2003 y Santoyo et al., 2006 e incluida en el Capítulo 3 (sección 3.9 y 3.10). Con el fin de confirmar la invalidez de la RLO (tal y como lo reportan y critican estos últimos autores), en los cálculos de regresión lineal se decidió emplear simultáneamente los dos modelos estadísticos RLO y RLP para el tratamiento estadístico de los datos medidos.

6.6.1 Regression Lineal Ordinaria (RLO) – Resultados de las Curvas de Calibración

Tal y como se mencionó anteriormente (Capítulo 3), el modelo RLO requiere que varias suposiciones se cumplan: (1) linealidad entre las dos variables Y (dependiente-respuesta del detector) y X (independiente-cantidad inyectada), suposición que se cumple en los experimentos (se demuestra en una sección posterior); (2) los errores en la variable independiente (X) son mucho menores que los errores en la variable dependiente (Y), aseveración que también se cumple; (3) los errores en la variable dependiente (Y) deben estar distribuidos normalmente, suposición que también se cumple; (4) *los errores en la variable dependiente (Y) deben ser de tipo homoscedásticos (varianza constante en todo el intervalo de respuesta), aseveración que no se cumple, debido a la presencia de errores heteroscedásticos (ver Tablas 6.11 y 6.12)*; y finalmente (5) los errores asociados con diferentes mediciones son independientes, suposición que si se cumple.

Al analizar cuidadosamente la bases de datos de resultados de altura y área de pico, se confirma que al menos **la condición de aplicabilidad de la RLO [4]** es violada por la presencia de errores heteroscedásticos, lo cual significa que el método de regresión RLO es un estadísticamente erróneo para obtener confiablemente curvas de calibración, no sólo cromatográficas (como lo exponen Santoyo & Verma, 2003 y Santoyo et al., 2006), sino también metodologías de separación electroforéticas. No obstante de esta confirmación, el método RLO **sólo fue aplicado para efectos de comparación** con las curvas de calibración obtenidas por RLP, entre las cuales estarán las siguientes: (i) altura de pico *versus* cantidad de lantánido inyectada y (ii) área de pico *versus* cantidad de lantánido inyectada.

Los resultados de calibración obtenidos por el método RLO son reportados en las Tablas 6.13 (altura-concentración) y 6.14 (área-concentración). En estas tablas se reportan individualmente para cada curva de calibración de los LN's, los valores del intercepto y la pendiente, incluyendo sus errores estimados (s.e.).

En el caso de los parámetros estadísticos calculados por la RLO, es evidente que la condición de linealidad (1) del modelo de regresión es completamente satisfecha al obtener valores muy altos del factor de correlación (R^2), los cuales varían de 0.9940 a 0.9995 (para la curva de altura de pico) y de 0.9963 a 0.9996 (para la curva de área de pico), implicando correlaciones lineales estadísticamente significantes con un 99 % de nivel de confianza dados por los valores extremadamente pequeños de la probabilidad de no-correlación, $P_{nc}(n,r)$ (sugerida por: Bevington, 1969).

6.6.2 Regression Lineal Ponderada (RLP) – Resultados de las Curvas de Calibración

Considerando que la condición [4] de aplicabilidad del método convencional de RLO fue violada por la presencia de errores heteroscedásticos (ver desviaciones estándar de la altura y el área de los picos en las Tablas 6.11 y 6.12, respectivamente), el modelo de RLP resulta ser el más adecuado para transportarlos correctamente en la regresión, tal y como lo sugiere Mahon (1996), Santoyo & Verma (2003) y Santoyo et al., 2006 (ver Capítulo 3, sección 3.10). El modelo RLP considera los errores heteroscedásticos mediante la asignación de un factor de peso inversamente proporcional a su varianza (s^2), a cada punto de la curva de calibración. Las regresiones RLP se realizaron con un programa de cómputo codificado por Sánchez-Upton & Santoyo (2006).

Los resultados RLP de las dos tipos de curvas de calibración (altura de pico y área de pico) para cada uno de los LN's son incluidos también en las Tablas 6.13 y 6.14, respectivamente. Al igual que en el caso RLO, se reportan los valores individuales del intercepto y de la pendiente de cada curva de calibración, así como sus respectivos errores estimados (s.e.).

La linealidad de las curvas de calibración obtenidas fue también verificada mediante los mismos parámetros estadísticos de regresión, esto es, muy altos factores de correlación lineal (R^2) y valores extremadamente pequeños de la probabilidad de no-correlación, $P_{nc}(n,r)$.

Los resultados RLP obtenidos en todas las curvas de calibración fueron comparados con los obtenidos por la RLO, detectándose diferencias significativas en los valores de las pendientes y sus errores o incertidumbres respectivas. Se encontró que la mayoría de las incertidumbres calculadas por el modelo RLP usando los datos de la curvas de calibración de altura de pico, fueron menores que las estimadas por el modelo RLO, siendo esto último consistente con la teoría propuesta por Miller & Miller (2002), la cual establece que el modelo RLP generalmente provee errores aleatorios más bajos en la pendiente y límites de confianza mas pequeños.

En el caso de los resultados RLP obtenidos con las curvas de calibración de área de pico, este comportamiento fue observado en forma aleatoria debido a problemas de software/hardware del equipo CE causados por una integración muy irregular en las áreas de picos. El problema se debe básicamente a la definición de la línea base de los picos separados y al proceso subsiguiente de integración bajo la curva (ver Fig. 6.18).

Por otro lado, los resultados RLP proporcionaron valores del intercepto más cercanos a cero en la mayoría de las curvas de calibración, así como valores mas pequeños para los errores del intercepto calculados por RLP, lo cual si se observó más sistemáticamente. Todos los parámetros estadísticos inferidos de la RLP incidirán significativamente en los cálculos correctos y más confiables de los LOD's, incluyendo la obtención de los patrones sistemáticos de la sensibilidad de la técnica y de los mismos LOD's.

Es importante mencionar que los métodos RLO y RLP fueron acoplados a un algoritmo estadístico de detección de valores desviados propuesto por Barnett & Lewis (1994) para identificar posibles "outliers" en las bases de datos experimentales y evitar que éstos afecten la calidad de la regresión.

Tabla 6.13 Resultados de las regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP) obtenidas de las respuestas individuales de altura de pico de los LN's separados mediante curvas de calibración de 8 niveles de concentración y 7 réplicas de cada inyección.

LN's	Número atómico	Cantidad inyectada min-max (pg)	RLO*			P _{nc} (n,r)***	RLP**	
			Intercepto ± s.e.	Pendiente ± s.e.	Linealidad (R ²)		Intercepto ± s.e.	Pendiente ± s.e.
La	[57]	63.7 – 254.8	-2.8±32	[9.7 ± 0.2]	0.9989	1.24x10 ⁻⁷	-35±5	[9.87 ± 0.05]
Ce	[58]	66.3 – 265.1	-134±29	[9.4 ± 0.2]	0.9990	1.25x10 ⁻⁷	-114±11	[9.3 ± 0.1]
Pr	[59]	66.0 – 264.1	-165±39	[10.8 ± 0.2]	0.9989	1.24x10 ⁻⁷	-133±54	[10.64 ± 0.04]
Nd	[60]	61.7 – 246.7	-171±42	[9.3 ± 0.2]	0.9979	1.04x10 ⁻⁷	-192±7	[9.45 ± 0.05]
(Pm)	[61]	-----	-----	[-----]	-----	-----	-----	[-----]
Sm	[62]	65.6 – 262.5	-119±17	[7.9 ± 0.1]	0.9995	1.27x10 ⁻⁷	-111±27	[7.80 ± 0.03]
Eu	[63]	66.7 – 266.6	-31±27	[7.0 ± 0.1]	0.9987	1.22x10 ⁻⁷	-26±8	[6.98 ± 0.05]
Gd	[64]	66.3 – 265.2	-31±28	[5.8 ± 0.2]	0.9978	1.01x10 ⁻⁷	-18±7	[5.8 ± 0.04]
Tb	[65]	65.5 – 261.9	78±24	[5.6 ± 0.1]	0.9983	1.15x10 ⁻⁷	74±9	[5.6 ± 0.1]
Dy	[66]	66.0 – 264.1	57±32	[5.4 ± 0.2]	0.9967	3.80x10 ⁻⁸	85±16	[5.4 ± 0.1]
Ho	[67]	65.9 – 263.6	97±33	[5.1 ± 0.2]	0.9962	1.00x10 ⁻⁸	46±4	[5.27 ± 0.04]
Er	[68]	66.5 – 265.9	111±11	[4.6 ± 0.2]	0.9982	1.13x10 ⁻⁷	111±11	[4.6 ± 0.1]
Tm	[69]	66.2 – 264.8	144±31	[4.3 ± 0.2]	0.9953	1.31x10 ⁻⁷	170±7	[4.18 ± 0.04]
Yb	[70]	66.1 – 264.4	98±34	[4.2 ± 0.2]	0.9940	4.10x10 ⁻⁷	129±8	[4.1 ± 0.1]
Lu	[71]	64.8 – 25.2	142±27	[3.8 ± 0.1]	0.9952	1.48x10 ⁻⁷	125±7	[3.85 ± 0.04]

*RLO—Regresión lineal ordinaria; **RLP— Regresión lineal ponderada; P_{nc}*** – Coeficiente estadístico de no correlación

Tabla 6.14 Resultados de las regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP) obtenidas de las respuestas individuales de área de pico de los LN's separados mediante curvas de calibración de 8 niveles de concentración y 7 réplicas de cada inyección.

LN's	Número atómico	Cantidad inyectada min-max (pg)	RLO*			P _{nc} (n,r) ^{***}	RLP**	
			Intercepto ± s.e.	Pendiente ± s.e.	Linealidad (R ²)		Intercepto ± s.e.	Pendiente ± s.e.
La	[57]	63.7 – 254.8	-62±38	[8.8 ± 0.2]	0.9982	1.13x10 ⁻⁷	-76±16	[8.8 ± 0.1]
Ce	[58]	66.3 – 265.1	-138±28	[8.4 ± 0.1]	0.9990	1.25x10 ⁻⁷	-163±26	[8.6 ± 0.2]
Pr	[59]	66.0 – 264.1	-60±31	[9.5 ± 0.2]	0.9990	1.25x10 ⁻⁷	-64±11	[9.5 ± 0.1]
Nd	[60]	61.7 – 246.7	-126±39	[9.0 ± 0.2]	0.9983	1.15x10 ⁻⁷	-164±20	[9.2 ± 0.1]
(Pm)	[61]	-----	-----	[-----]	-----	-----	-----	[-----]
Sm	[62]	65.6 – 262.5	-250±60	[9.5 ± 0.3]	0.9963	1.00x10 ⁻⁹	-238±12	[9.4 ± 0.1]
Eu	[63]	66.7 – 266.6	-90±19	[8.6 ± 0.1]	0.9996	1.27x10 ⁻⁷	-63±16	[8.4 ± 0.1]
Gd	[64]	66.3 – 265.2	-141±25	[8.3 ± 0.1]	0.9992	1.26x10 ⁻⁷	-131±22	[8.3 ± 0.1]
Tb	[65]	65.5 – 261.9	-145±42	[8.75 ± 0.2]	0.9982	1.13x10 ⁻⁷	-174±25	[8.7 ± 0.2]
Dy	[66]	66.0 – 264.1	-73±44	[8.68 ± 0.2]	0.9977	9.70x10 ⁻⁸	-24±4	[8.5 ± 0.2]
Ho	[67]	65.9 – 263.6	-91±26	[9.8 ± 0.1]	0.9993	1.26x10 ⁻⁸	-99±24	[9.8 ± 0.1]
Er	[68]	66.5 – 265.9	-138±42	[9.5 ± 0.2]	0.9982	1.13x10 ⁻⁷	-131±38	[9.5 ± 0.2]
Tm	[69]	66.2 – 264.8	-78±25	[10.1 ± 0.1]	0.9994	1.27x10 ⁻⁷	-57±21	[10.04 ± 0.19]
Yb	[70]	66.1 – 264.4	-110±47	[9.8 ± 0.3]	0.9979	1.04x10 ⁻⁷	-131±46	[10.00 ± 0.29]
Lu	[71]	64.8 – 25.2	-124±54	[10.8 ± 0.3]	0.9978	1.01x10 ⁻⁷	-371±13	[10.9 ± 0.1]

*RLO—Regresión lineal ordinaria; **RLP— Regresión lineal ponderada; P_{nc}^{***}— Coeficiente estadístico de no correlación

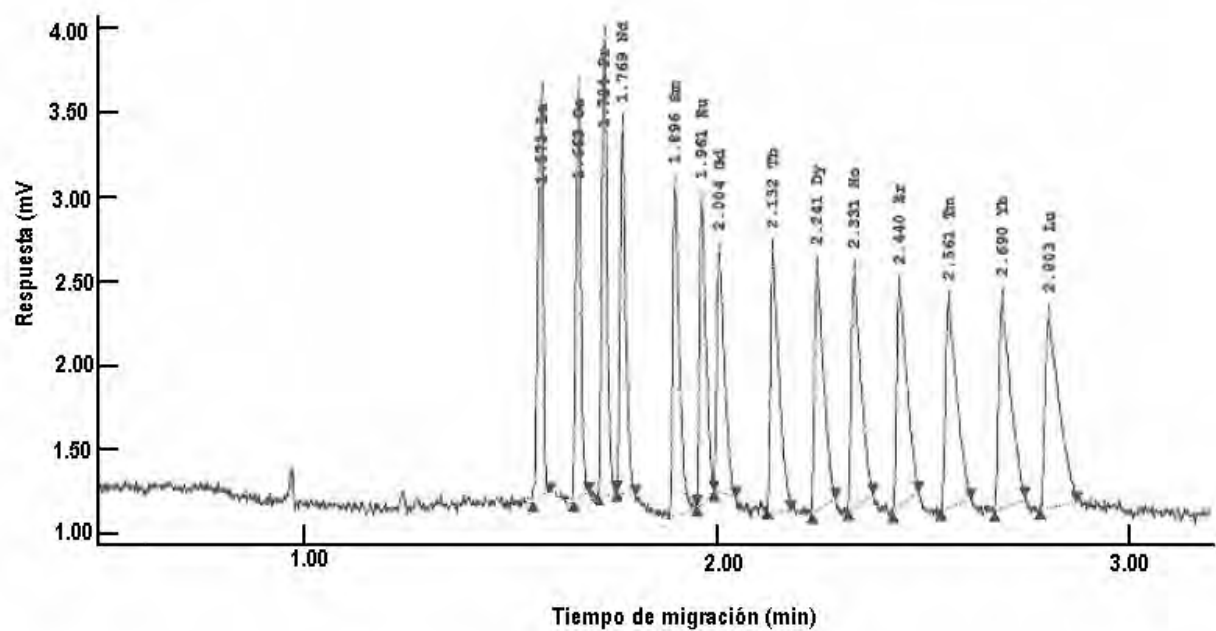


Fig. 6.18 Representación esquemática del proceso de integración de picos para la obtención del área usando un electroferograma relacionado con la separación de LN's en la solución sintética de $\sim 6.0 \mu\text{g/mL}$ (STD-8A) a una temperatura de capilar de 15°C y empleando el electrolito [4]. Las cantidades exactas inyectadas de cada lantánido de la mezcla estándar [STD-8A] están reportadas en la Tabla 6.10.

6.7 Patrón de Sensibilidades (LN's)

Uno de los objetivos propuestos en esta tesis se relaciona con la demostración de la hipótesis sobre la posible existencia de un patrón sistemático en las sensibilidades de curvas de calibración de los LN's. Esta hipótesis fue originalmente propuesta por varios autores con base en estudios experimentales de HPLC (Santoyo & Verma, 2003 y Santoyo et al., 2006), así como en bases de datos mundiales sobre la aplicación de técnicas analíticas de ICP-MS para la determinación de LN's en una amplia variedad de matrices (Verma & Santoyo, Verma & Santoyo, 2003, 2005). No obstante que estos autores proponen este patrón, los experimentos o datos experimentales en los cuales se apoyaron no estuvieron orientados a demostrar este patrón. Tomando como base estos estudios en esta tesis se analizaron los datos derivados de la calibración para estimar las sensibilidades a través de las pendientes calculadas en las curvas individuales de calibración mediante el modelo RLP.

Los resultados obtenidos en las pendientes de las curvas muestran diferencias sistemáticas en sensibilidad para todos los LN's (Tablas 6.13 y 6.14). Estas diferencias son consideradas estadísticamente significativas y se presentan tanto en los resultados de la pendiente calculada para curvas de calibración de altura y área de pico (tanto para los resultados RLO o RLP). El comportamiento de este patrón de sensibilidades se observó sistemáticamente en todas las curvas de calibración: (1) RLP — altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada; (2) RLP — área de pico versus cantidad de lantánido inyectada; (3) RLO — altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada y (4) RLO — área de pico versus cantidad de lantánido inyectada. Representaciones esquemáticas de este comportamiento de sensibilidad son únicamente mostradas para las curvas de calibración RLP de altura de pico (1), Figs. 6.19-6.22; aunque se observan en todas las curvas enumeradas.

Con respecto a este patrón, se pueden confirmar dos aseveraciones. La primera, que parece existir un decremento gradual en sensibilidad que va desde el elemento más ligero al más pesado (La-Lu), exceptuando el caso de la pareja Pr-Nd (ver Tablas 6.13 y 6.14; Figs. 6.19-6.22). Segundo, si consideramos los pares iónicos “non-par” (“odd-even”), sistemáticamente se observa que la sensibilidad del lantánido “non” es más alta que la del vecino “par”. Por ejemplo, en el caso del par La-Ce, el elemento $_{57}\text{La}$ muestra una mayor sensibilidad que la del elemento $_{58}\text{Ce}$. Este comportamiento puede observarse consistentemente a través de todo el grupo de LN's (ver Figs. 6.19-6.22). Este patrón sistemático “non-par” (“odd-even”) parece indicar que la naturaleza propia de la Tierra permite ayudar a cuantificar las concentraciones de los elementos menos abundantes de este grupo.

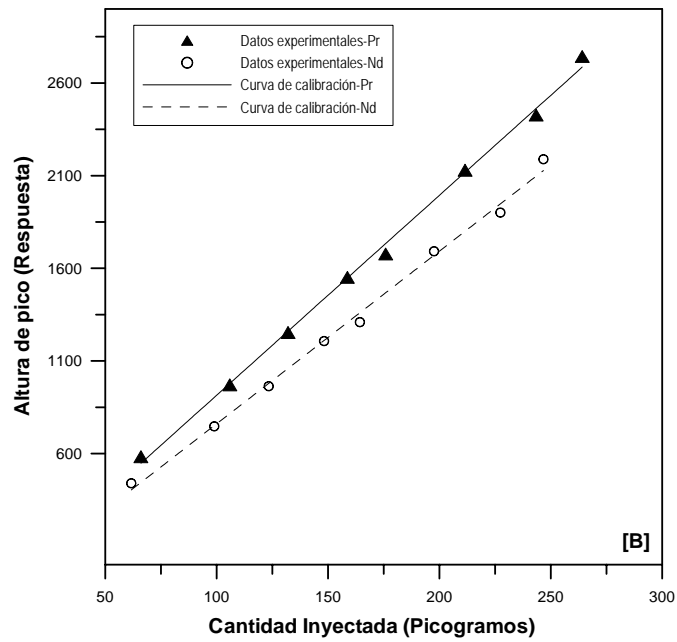
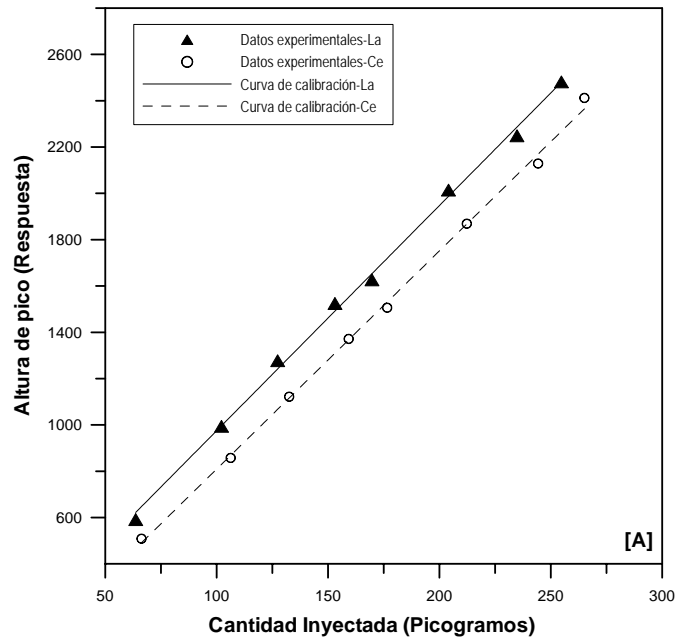


Fig. 6.19 Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de ^{57}La - ^{58}Ce [A] y ^{59}Pr - ^{60}Nd [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP.

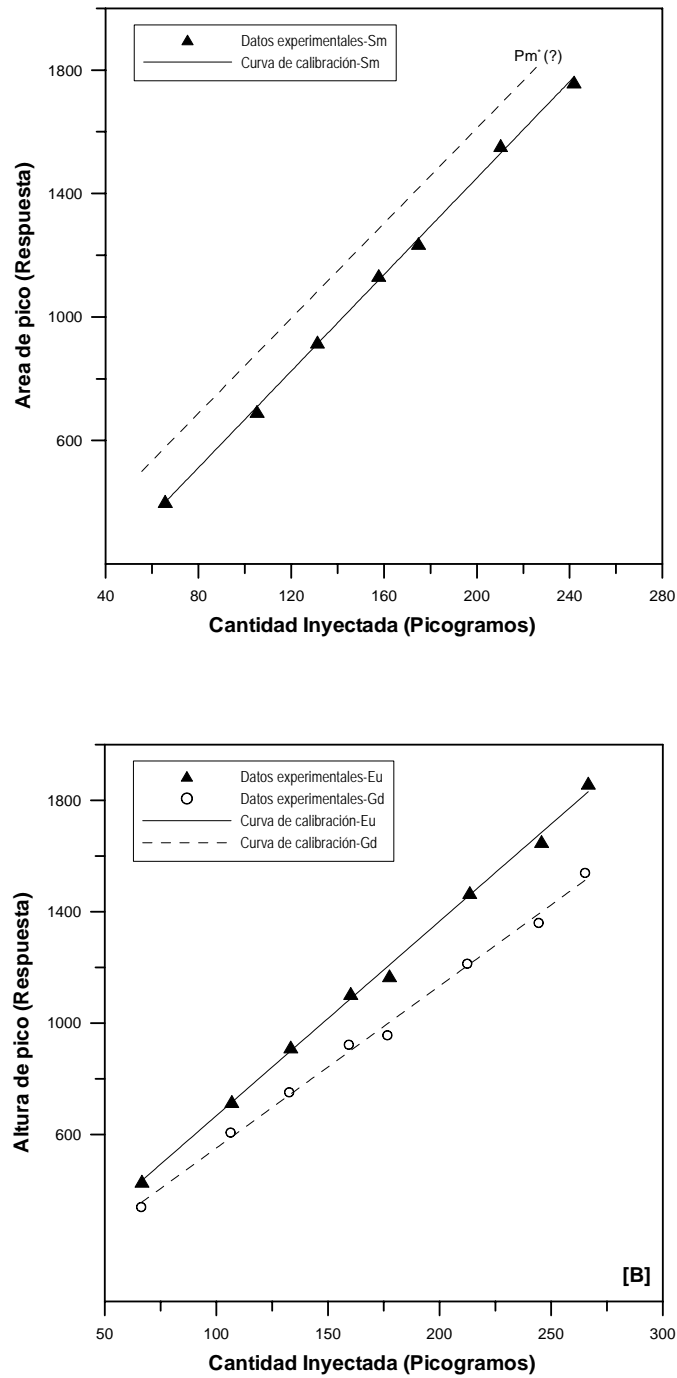


Fig. 6.20 Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de ${}_{61}\text{Pm}$ - ${}_{62}\text{Sm}$ [A] y ${}_{63}\text{Eu}$ - ${}_{64}\text{Gd}$ [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP. El comportamiento del elemento ${}_{61}\text{Pm}$ hipotético (${}_{61}\text{Pm}$ es radioactivo y no se midió).

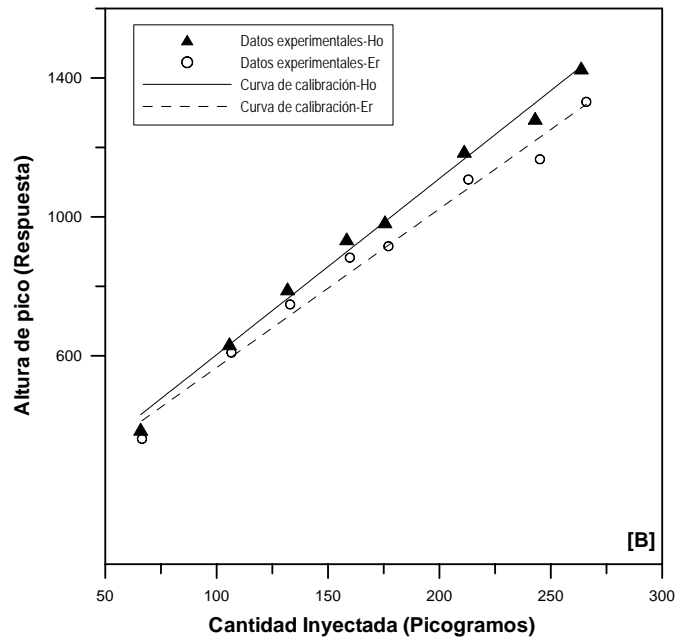
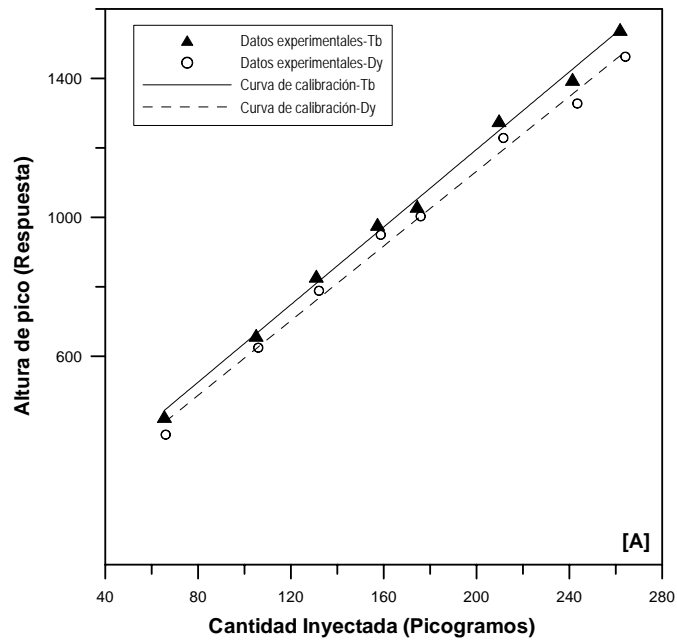


Fig. 6.21 Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de ^{65}Tb - ^{66}Dy [A] y ^{67}Ho - ^{68}Er [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP.

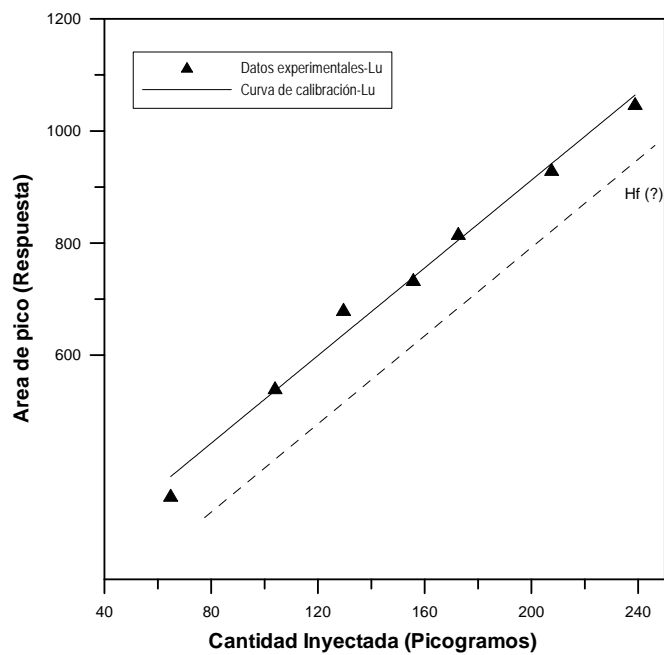
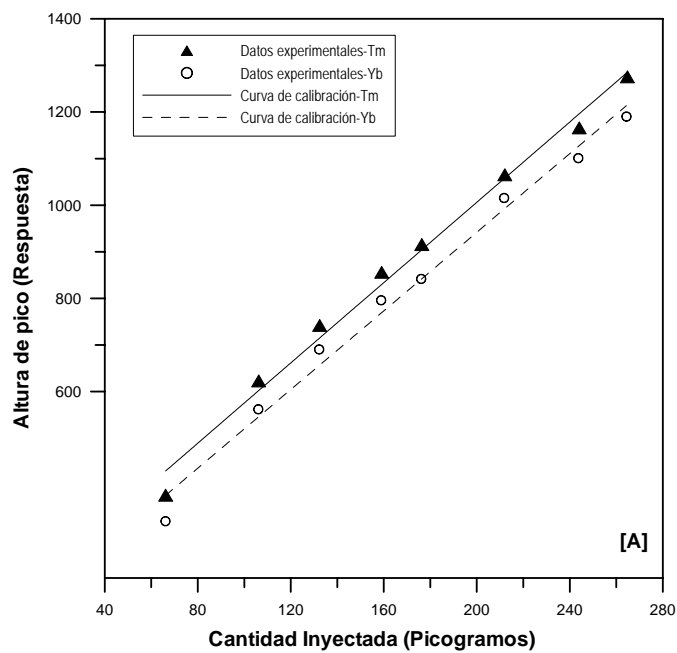


Fig. 6.22 Comportamiento del patrón de sensibilidades “non-par” (“odd-even”) de ^{69}Tm - ^{70}Yb [A] y ^{71}Lu - ^{72}Hf (?) [B] obtenidos en las curvas de calibración altura de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE utilizando los datos calculados por el modelo RLP. El ^{72}Hf es un comportamiento hipotético pero esperado (no se midió).

6.8 Estimación de Límites de Detección (LOD's)

En el Capítulo 3, se mencionó que el desarrollo de técnicas analíticas para la determinación de elementos traza requiere de métodos confiables para la estimación correcta de los LOD's. Estos parámetros de detección son usualmente calculados a partir de un número muy pequeño de observaciones, lo cual se refleja inversamente al obtener valores de incertidumbre muy grandes en la estimación de los valores correctos de los LOD's (p. ej., Vanatta & Coleman, 1997; Thompson, 1998).

Asimismo, es también muy frecuente encontrar que los LOD's sean estimados con el método estadísticamente inapropiado de RLO (p. ej., Jones et al., 1990). Esta práctica común ha generado estimaciones de los LOD's poco confiables, tal y como se puede apreciar en los valores reportados en las Tablas 6.15 y 6.16. En estas tablas de resultados se reportan los LOD's calculados mediante el uso de las dos curvas de calibración (altura y área de pico) usando el método estadísticamente erróneo de RLO y el más adecuado para el transporte de errores heteroscedásticos, RLP, respectivamente.

En este trabajo experimental, LOD's de los LN's fueron determinados individualmente mediante el "método estadístico de 3s", donde s representa la desviación estándar (ver Capítulo 4, sección 4.3). Este método 3s contempla el cálculo de los LOD's con base en las respuestas obtenidas para 30 inyecciones de un mismo "blanco" o "estándar de menor concentración", donde s será la desviación estándar de estas réplicas. En este trabajo experimental, el estándar STD-1A (Tabla 6.10) fue utilizado para determinar los LOD's individuales de los LN's. Es importante mencionar que no se usaron blancos para determinar los LOD's debido a éstos nunca dieron una señal de respuesta por arriba del ruido instrumental. Una vez procesada las 30 inyecciones del estándar, la estimación de los LOD's se realizó mediante la aplicación de la ecuación (4.20), la cual establece que los LOD's están dados por la relación $3s/b$, donde b es la pendiente o sensibilidad de la curva de calibración del lantánido. La interpretación estadística de esta ecuación propone que un valor de desviación estándar (en unidades de concentración) sea estimado y multiplicado por el valor crítico de la prueba estadística t-student (3.0) que correspondería a un 99% de nivel de confianza y para n-1 grados de libertad, cuando $n \geq 30$.

Los LOD's individuales de los LN's calculados con este procedimiento estadístico son incluidos en: (i) La Tabla 6.15 (a partir las curvas de calibración de altura de pico, ajustadas con los modelos RLO y RLP) y (ii) La Tabla 6.16 (a partir de curvas de área ajustadas por RLO y RLP). Estos resultados son también presentados en forma gráfica en las Figs. 6.23 y 6.24. En la primera gráfica se muestran los patrones de los LOD's calculados para ambas curvas de calibración (altura y área de pico) usando el método RLP (Fig. 6.23).

Los resultados correspondientes a los patrones de LOD's para las mismas curvas pero calculadas con el método RLO son mostrados en la Fig. 6.24. En estas figuras se observa claramente un patrón "zig-zag" en el comportamiento de los LOD's, mostrando que elementos lantánidos con número atómico "non" ($_{57}\text{La}$, $_{59}\text{Pr}$, $_{63}\text{Eu}$, $_{65}\text{Tb}$, $_{67}\text{Ho}$, $_{69}\text{Tm}$ y $_{71}\text{Lu}$) presentan un LOD más bajo que los elementos con número atómico "par" ($_{58}\text{Ce}$, $_{60}\text{Nd}$, $_{62}\text{Sm}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{66}\text{Dy}$, $_{68}\text{Er}$, and $_{70}\text{Yb}$). Este patrón confirma experimentalmente la hipótesis reportada en la literatura como un patrón sistemático "non-par" de los LOD's que exhiben en las técnicas analíticas, no sólo el grupo de los lantánidos, sino que también la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica (Santoyo & Verma, 2003, Verma & Santoyo, 2003, 2005; Santoyo et al., 2006).

Este patrón permite explicar analíticamente porque los elementos menos abundantes en la Tierra puedan ser detectados a nivel traza. Considerando los resultados obtenidos por estos autores más los derivados de este estudio experimental, se propone fuertemente que este patrón sistemático de pares de elementos ("non-par"), observado en los LOD's, sea empleado como un criterio analítico estándar para verificar la calidad de los análisis químicos. Asimismo se sugiere que los LOD's sean "rigurosamente estimados" a partir de, al menos 30, mediciones individuales del blanco de análisis o en su defecto del estándar de menor concentración de la curva de calibración.

6.9 Evaluación de la Precisión de la Técnica

Pruebas de precisión o reproducibilidad fueron efectuadas para evaluar las metodologías desarrolladas de CE empleando los resultados derivados del registro de datos electroforéticos de los tiempos de migración individuales de los LN's y de las alturas y áreas de pico. Estas pruebas de precisión estuvieron basadas en 30 inyecciones del estándar sintético STD-1A (ver su concentración de LN's en la Tabla 6.10). Los resultados obtenidos en estas pruebas son resumidos en las Tablas 6.17 y 6.18; y presentados en forma esquemática sólo para 7 inyecciones en la Fig. 6.25.

La Tabla 6.17 (curvas de altura de pico) reporta datos de precisión para: (1) Tiempos de migración para los LN's que fluctúan entre 0.18 y 0.27 % RSD; y (2) Alturas de pico que varían de 0.4 a 2.2% RSD para la serie La-Gd, 0.2 a 3.5% RSD en la serie Sm-Tb y 0.6 a 6.0% RSD para Dy-Lu.

La Tabla 6.18 (curvas de áreas de pico) presenta los mismos datos de precisión para tiempos de migración y en el caso de las área de pico, éstas varían en el intervalo de 2.3 a 7.4 % RSD para la serie La-Gd, 2.2 a 9.8% RSD en la serie Sm-Tb y 2.5 a 10% RSD para Dy-Lu.

Tabla 6.15 Límites de detección y cuantificación calculados mediante curvas de calibración de altura de pico usando regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP). Los límites de detección (LOD) fueron estimados con el método conocido como 3s empleando 30 réplicas del estándar de más baja concentración (STD-1A).

Elemento	RLO		RLP	
	LOD (pg)	LOQ (pg)	LOD (pg)	LOQ (pg)
La	0.684	2.280	0.674	2.246
Ce	2.549	8.497	2.590	8.632
Pr	0.999	3.330	1.013	3.377
Nd	3.114	10.381	3.072	10.241
Pm*	-----	----	-----	-----
Sm	0.365	1.217	0.368	1.226
Eu	3.408	11.360	3.408	11.360
Gd	6.103	20.344	6.109	20.362
Tb	5.617	18.722	5.614	18.715
Dy	12.144	40.480	12.191	40.638
Ho	1.450	4.832	1.394	4.645
Er	13.226	44.086	13.151	43.835
Tm	9.349	31.162	9.634	32.113
Yb	15.805	52.682	16.328	54.427

*LOD (n=30) fueron estimados utilizando el método 3s, empleando valores críticos de t con un nivel de confianza de 99%; las pendientes de las curvas de calibración fueron calculadas por los métodos de regresión lineal ordinaria (RLO) y ponderada (RLP). **LOQ=LOD*(10/3); i.e. =10s.

Tabla 6.16 Límites de detección y cuantificación calculados mediante curvas de calibración de área de pico usando regresiones lineales ordinaria (RLO) y ponderada (RLP). Los límites de detección (LOD) fueron estimados con el método conocido como 3s empleando 30 réplicas del estándar de más baja concentración (STD-1A).

Elemento	RLO		RLP	
	LOD (pg)	LOQ (pg)	LOD (pg)	LOQ (pg)
La	4.504	15.015	4.504	15.013
Ce	10.938	36.460	10.655	35.516
Pr	3.989	13.295	4.001	13.336
Nd	8.467	28.222	8.242	27.472
Pm *	-----	-----	-----	-----
Sm	2.599	8.662	2.620	8.733
Eu	4.769	15.898	4.883	16.277
Gd	10.701	35.671	10.688	35.628
Tb	17.698	58.993	17.721	59.069
Dy	28.165	93.884	28.770	95.900
Ho	5.675	18.916	5.663	18.875
Er	11.766	39.220	11.785	39.285
Tm	9.592	31.972	9.639	32.130
Yb	12.452	41.507	12.155	40.517

[†] LOD (n=30) fueron estimados utilizando el método 3s, empleando valores críticos de t con un nivel de confianza de 99%; las pendientes de las curvas de calibración fueron calculadas por los métodos de regresión lineal ordinaria (RLO) y ponderada (RLP). ^{††} LOQ=LOD*(10/3); i.e. =10s.

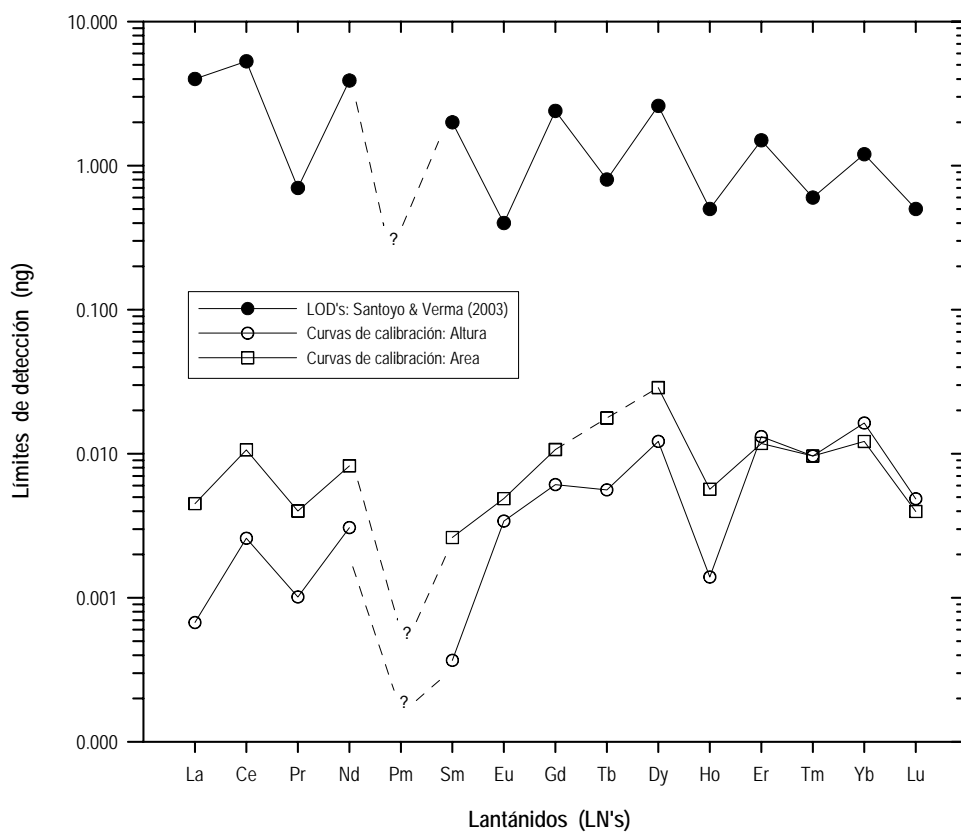


Fig. 6.23 Comportamiento del patrón de límites de detección “non-par” (“odd-even”) de LN's obtenidos mediante curvas de calibración RLP (altura y área de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE).

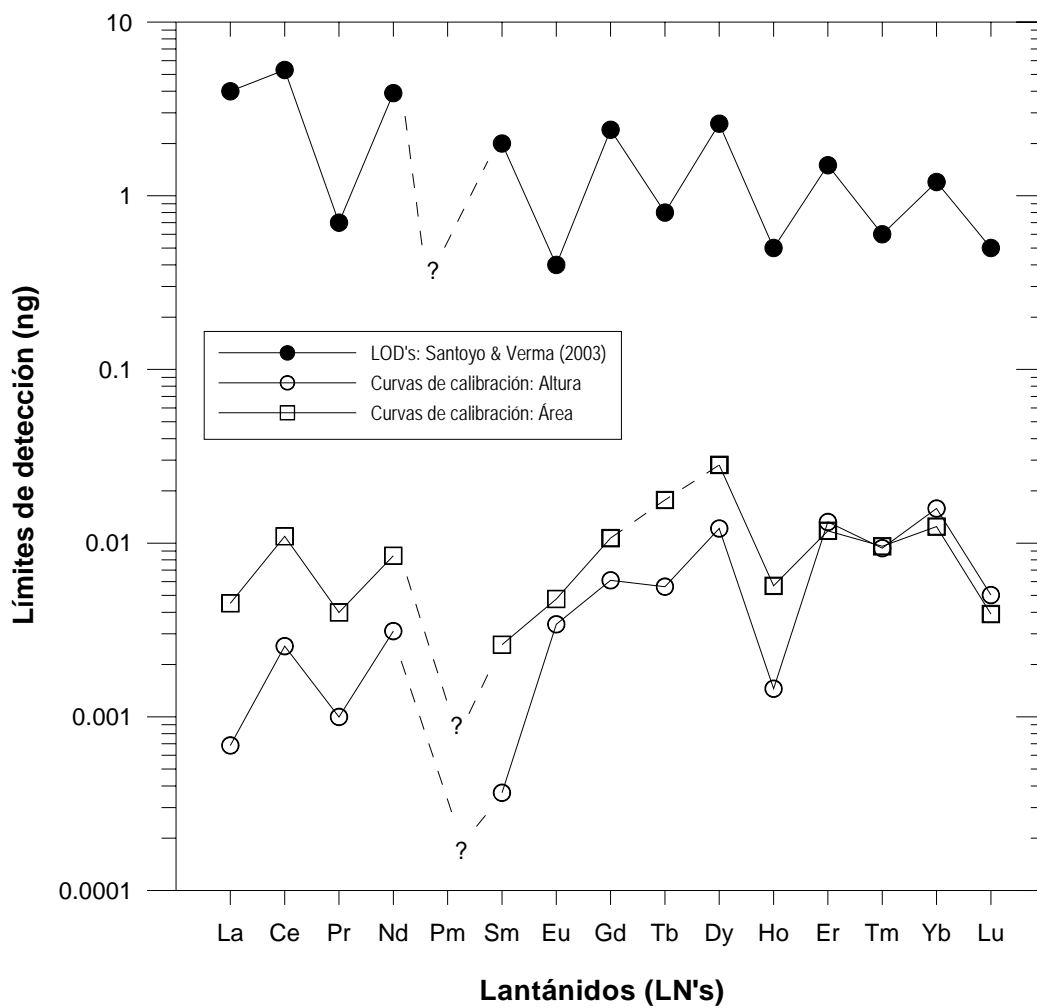


Fig. 6.24 Comportamiento del patrón de límites de detección “non-par” (“odd-even”) de LN’s obtenidos mediante curvas de calibración RLO (altura y área de pico versus cantidad de lantánido inyectada al equipo CE).

Tabla 6.17 Resultados de precisión basados en 30 inyecciones del estándar sintético de LN'S (STD-1A; 43.675 nL). Se incluyen también los límites de detección (LOD). Los resultados de precisión de respuesta están referidos a la altura de pico y corresponden únicamente a curvas de calibración ajustadas por RLP.

Elemento	Número atómico	Cantidad inyectada (pg)	%RSD		LOD (pg) ⁺	LOQ (pg) ⁺⁺
			Tiempo de migración	Altura de pico		
La	57	63.7	0.20	0.4	0.7	2.2
Ce	58	66.3	0.22	1.6	2.6	8.6
Pr	59	66.0	0.21	0.6	1.0	3.4
Nd	60	61.7	0.20	2.2	3.1	10.2
(Pm) [*]	61	-----	-----	-----	-----	-----
Sm	62	65.5	0.24	0.2	0.4	1.2
Eu	63	66.7	0.20	1.8	3.4	11.4
Gd	64	66.3	0.20	3.5	6.1	20.4
Tb	65	65.5	0.23	2.5	5.6	18.7
Dy	66	66.0	0.21	5.8	12.2	40.6
Ho	67	65.9	0.22	0.6	1.4	4.6
Er	68	66.5	0.23	3.9	13.2	43.8
Tm	69	66.2	0.23	3.6	9.6	32.1
Yb	70	66.1	0.18	6.9	16.3	54.4
Lu	71	64.8	0.27	1.8	5.0	16.5

⁺ LOD (n=30) fueron estimados utilizando el método 3s, empleando valores críticos de t con un nivel de confianza de 99%; las pendientes de las curvas de calibración fueron calculadas por el método de regresión lineal ponderada.

⁺⁺ LOQ=LOD*(10/3); i.e. =10s. LOD's y LOQ's fueron redondeados a un dígito significativo.

Tabla 6.18 Resultados de precisión basados en 30 inyecciones del estándar sintético de LN'S (STD-1A; 43.675 nL). Se incluyen también los límites de detección (LOD). Los resultados de precisión de respuesta están referidos al área de pico y corresponden únicamente a curvas de calibración ajustadas por RLP.

Elemento	Número atómico	Cantidad inyectada (pg)	%RSD		LOD (pg) ⁺	LOQ (pg) ⁺⁺
			Tiempo de migración	Área de pico		
La	57	63.7	0.20	2.8	4.5	15.0
Ce	58	66.3	0.22	7.4	10.7	35.5
Pr	59	66.0	0.21	2.3	4.0	13.3
Nd	60	61.7	0.20	5.9	8.2	27.5
(Pm) [*]	61	-----	-----	-----	-----	-----
Sm	62	65.5	0.24	2.2	2.6	8.7
Eu	63	66.7	0.20	2.9	4.9	16.3
Gd	64	66.3	0.20	7.4	10.7	35.6
Tb	65	65.5	0.23	9.8	17.7	59.1
Dy	66	66.0	0.21	10.0	28.8	95.9
Ho	67	65.9	0.22	3.4	5.7	18.9
Er	68	66.5	0.23	7.3	11.8	39.3
Tm	69	66.2	0.23	5.8	9.6	32.1
Yb	70	66.1	0.18	8.6	12.2	40.5
Lu	71	64.8	0.27	2.5	3.9	12.9

⁺ LOD (n=30) fueron estimados utilizando el método 3s, empleando valores críticos de t con un nivel de confianza de 99%; las pendientes de las curvas de calibración fueron calculadas por el método de regresión lineal ponderada.

⁺⁺ LOQ=LOD*(10/3); i.e. =10s. LOD's y LOQ's fueron redondeados a un dígito significativo.

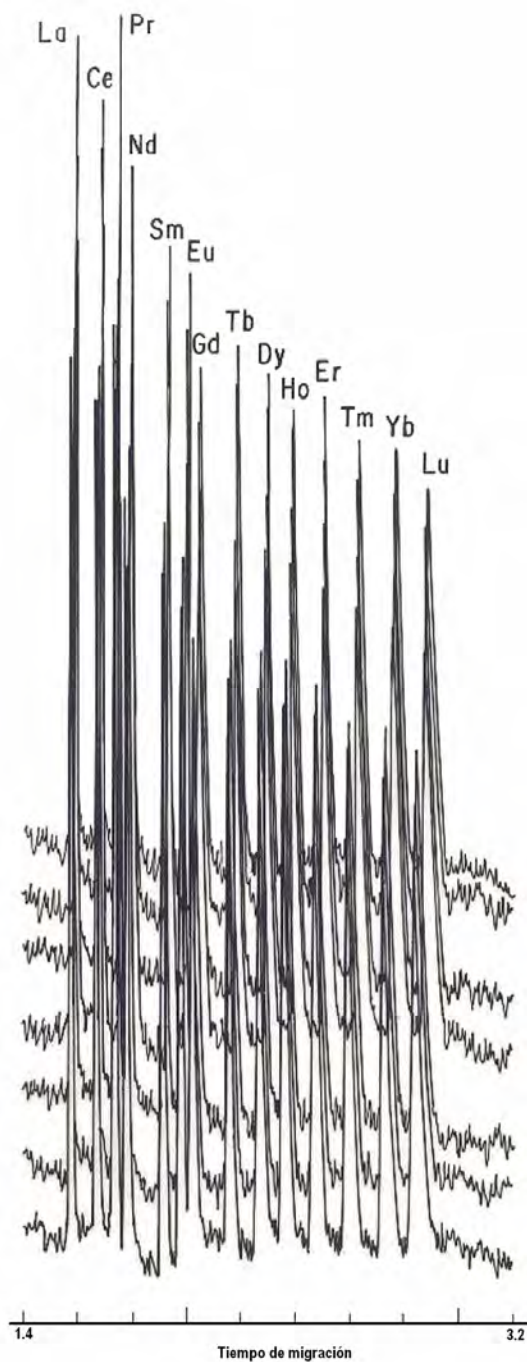


Fig. 6.25 Representación esquemática de la reproducibilidad (precisión) obtenida con un estándar sintético de trabajo (STD-7A) inyectado 7 réplicas de un volumen de LN's equivalente a 43.675 nL.

Los valores mas altos de precisión se deben probablemente a la contaminación del estándar de más baja concentración (STD-1A) ya que se observan sistemáticamente estos altos valores en los datos de área del estándar (ver Tabla 6.11).

6.10 Evaluación de la Exactitud de la Técnica y Aplicación de la Técnica Desarrollada

Pruebas de exactitud fueron también realizadas para evaluar capacidad de las nuevas metodologías de CE desarrolladas, particularmente, en lo que se refiere a su aplicación cuantitativa para calcular la concentración individual de muestras sintéticas de LN's de concentración conocida. Estas muestras sintéticas actuarán simultáneamente como muestras problema (incógnitas) y testigos o parámetros de exactitud con el objeto de evaluar la calidad de los análisis químicos.

Con este objetivo se procesaron 3 muestras de este tipo (M-1, M-2 y M-3), se inyectaron 7 réplicas de cada una al equipo CE (utilizando las mismas condiciones de operación para el electrolito [4], Tabla 6.8), se registraron las respuestas de altura y área de pico y finalmente, se procedió a calcular las concentraciones y sus incertidumbres asociadas por medio de las ecuaciones ajustadas por RLO y RLP que representan las curvas de calibración individuales de altura y área de pico obtenidas para cada lantánido (Tabla 6.18).

Las concentraciones desconocidas (X) y las incertidumbres asociadas (S_X) fueron calculadas mediante la teoría de propagación de errores aplicada a las ecuaciones de las curvas de calibración ($Y=a+bX$), las cuales dependieron de los valores del intercepto (a), pendiente (b), error de intercepto (s_a), error de pendiente (s_b) y de los valores promedio de la altura (Y ó PH) y del área de pico (Y ó PA), y de los errores individuales de las respuestas registradas en cada las 7 réplicas (altura, s_{PH} y área de pico, s_{PA}).

Una vez estimadas las concentraciones (Tabla 6.18), se procedió a calcular el porcentaje de exactitud en los análisis efectuados usando para ello la siguiente ecuación:

$$\% \text{Exactitud} = \left(\frac{\text{Concentración} \cdot \text{Real} - \text{Concentración} \cdot \text{calculada}}{\text{Concentración} \cdot \text{Real}} \right) \times 100 \quad (6.1)$$

Los resultados de exactitud obtenidos para las 3 muestras (M-1, M-2 y M-3) usando separadamente las curvas de calibración de altura y de área de pico son presentados en las Tablas 6.19 y 6.20, respectivamente. Cada una de las tablas reporta la exactitud obtenida para cada muestra usando las ecuaciones individuales de LN's derivadas de los ajustes RLP. Los cálculos de concentración obtenidos por medio de las ecuaciones RLO sólo son presentados, en forma gráfica y para efectos de comparación, en las Figs. 6.26 y 6.27. En estas figuras se muestra sistemáticamente que las mejores estimaciones de concentración son proporcionadas por el modelo RLP, lo cual soporta fuertemente el uso de este tipo de regresiones para trabajos futuros de cuantificación.

La Tabla 6.19 reporta datos de exactitud inferidos de las curvas individuales de calibración de alturas de pico usando las ecuaciones RLP. Los valores de exactitud (como % Desviación) fluctúan entre 0.2 y 5.0%, 0.03 y 5.0% y 0.1 y 2.1% para las muestras M-1, M-2 y M-3, respectivamente. Claramente se observa que los errores menores de exactitud corresponden a la muestra M-2 y M-3, cuyas respuestas caen más cerca del "centroide" de la curva, es decir en la región de menor error según los límites de confianza de la curva de calibración (Miller & Miller, 2002). Es importante mencionar que en estas gráficas también se observa sistemáticamente errores de exactitud mayores para la muestra M-1, lo cual se debe probablemente a una posible contaminación de esta muestra.

La Tabla 6.20 presenta los datos de exactitud derivados de las curvas de calibración de área de pico usando las ecuaciones inferidas del modelo RLP. Los valores de exactitud (como % Desviación) varían entre 0.3 y 6.2%, 0.4 y 3.8% y 0.1 y 1.1% para las muestras M-1, M-2 y M-3, respectivamente. Nuevamente se observa, en forma sistemática, que los errores menores de exactitud corresponden a las muestras M-2 y M-3 que caen en la zona cercana al "centroide" de la curva (Miller & Miller, 2002). Es importante mencionar que en estas gráficas también se observa sistemáticamente errores de exactitud mayores para la muestra M-1, lo cual se debe probablemente a una posible contaminación de esta muestra.

Tabla 6.19 Resultados de exactitud (% desviación del valor real) obtenidos en la caracterización química de muestras sintéticas M-1, M-2 y M-3 mediante las curvas de calibración individual de lantánidos usando las respuestas de altura de pico. Las cantidades teóricas o reales de LN's en estas muestras son reportadas en picogramos.

Elemento	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	Teórica (pg)	Estimada (pg)	% Desviación	Teórica (pg)	Estimada	% Desviación	Teórica (pg)	Estimada (pg)	% Desviación
La	42.4190	41.3553	-2.6	84.9546	84.8134	-0.2	153.1134	154.0019	0.6
Ce	44.1301	42.4954	-3.8	88.3815	90.0253	1.8	159.2897	160.9428	1.0
Pr	43.9712	44.6303	1.5	88.0633	88.4161	0.4	158.7163	158.9809	0.2
Nd	41.0706	42.3868	3.1	82.2541	84.4130	2.6	148.2463	148.5639	0.2
Sm	43.6961	44.0487	0.8	87.5124	89.6611	2.4	157.7234	158.4641	0.5
Eu	44.3850	43.2755	-2.6	88.8921	88.6765	-0.2	160.2099	160.4301	0.1
Gd	44.1438	44.0726	-0.2	88.4089	87.0555	-1.6	159.3392	159.9546	0.4
Tb	43.5943	42.3576	-2.9	87.3084	87.2827	0.03	157.3557	157.2655	-0.1
Dy	43.9747	42.0914	-4.5	88.0704	88.2112	0.2	158.7291	159.3516	0.4
Ho	43.8915	42.8528	-2.4	87.9037	90.2728	2.6	158.4286	156.2815	-1.4
Er	44.2742	42.2745	-4.7	88.6702	90.3781	1.9	159.8101	163.2952	2.1
Tm	44.0846	42.5009	-3.7	88.2905	84.3580	-4.7	159.1258	158.9833	-0.1
Yb	44.0124	42.9694	-2.4	88.1459	89.9732	2.0	158.8652	156.3172	-1.6
Lu	43.1443	42.6863	-1.1	86.4072	86.5368	0.1	155.7314	155.5560	-0.1

Tabla 6.20 Resultados de exactitud (% desviación del valor real) obtenidos en la caracterización química de muestras sintéticas M-1, M-2 y M-3 mediante las curvas de calibración individual de lantánidos usando las respuestas de áreas de pico. Las cantidades teóricas o reales de LN's en estas muestras son reportadas en picogramos.

Elemento	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	Teórica (pg)	Estimada (pg)	% Desviación	Teórica (pg)	Estimada (pg)	% Desviación	Teórica (pg)	Estimada (pg)	% Desviación
La	42.4190	42.5595	0.3	84.9546	84.3238	-0.7	153.1134	153.7796	0.4
Ce	44.1301	47.0205	6.1	88.3815	86.9498	-1.6	159.2897	160.5587	0.8
Pr	43.9712	44.3865	0.9	88.0633	88.9048	0.9	158.7163	158.5171	-0.1
Nd	41.0706	42.8248	4.1	82.2541	84.3202	2.5	148.2463	148.8446	0.4
Sm	43.6961	46.5487	6.1	87.5124	89.9973	2.8	157.7234	156.8167	-0.6
Eu	44.3850	43.4932	-2.1	88.8921	89.9980	1.2	160.2099	159.4254	-0.5
Gd	44.1438	41.5838	-6.2	88.4089	91.0073	2.9	159.3392	160.1043	0.5
Tb	43.5943	45.5599	4.3	87.3084	84.1007	-3.8	157.3557	159.1236	1.1
Dy	43.9747	41.6600	-5.6	88.0704	86.5122	-1.8	158.7291	160.0886	0.8
Ho	43.8915	45.2633	3.0	87.9037	87.0543	-1.0	158.4286	156.9777	-0.9
Er	44.2742	47.0173	5.8	88.6702	88.0108	-0.7	159.8101	159.9865	0.1
Tm	44.0846	41.8608	-5.3	88.2905	88.6823	0.4	159.1258	158.7153	-0.3
Yb	44.0124	43.8173	-0.4	88.1459	89.9989	2.1	158.8652	157.9719	-0.6
Lu	43.1443	43.5739	1.0	86.4072	87.2647	1.0	155.7314	156.6021	0.6

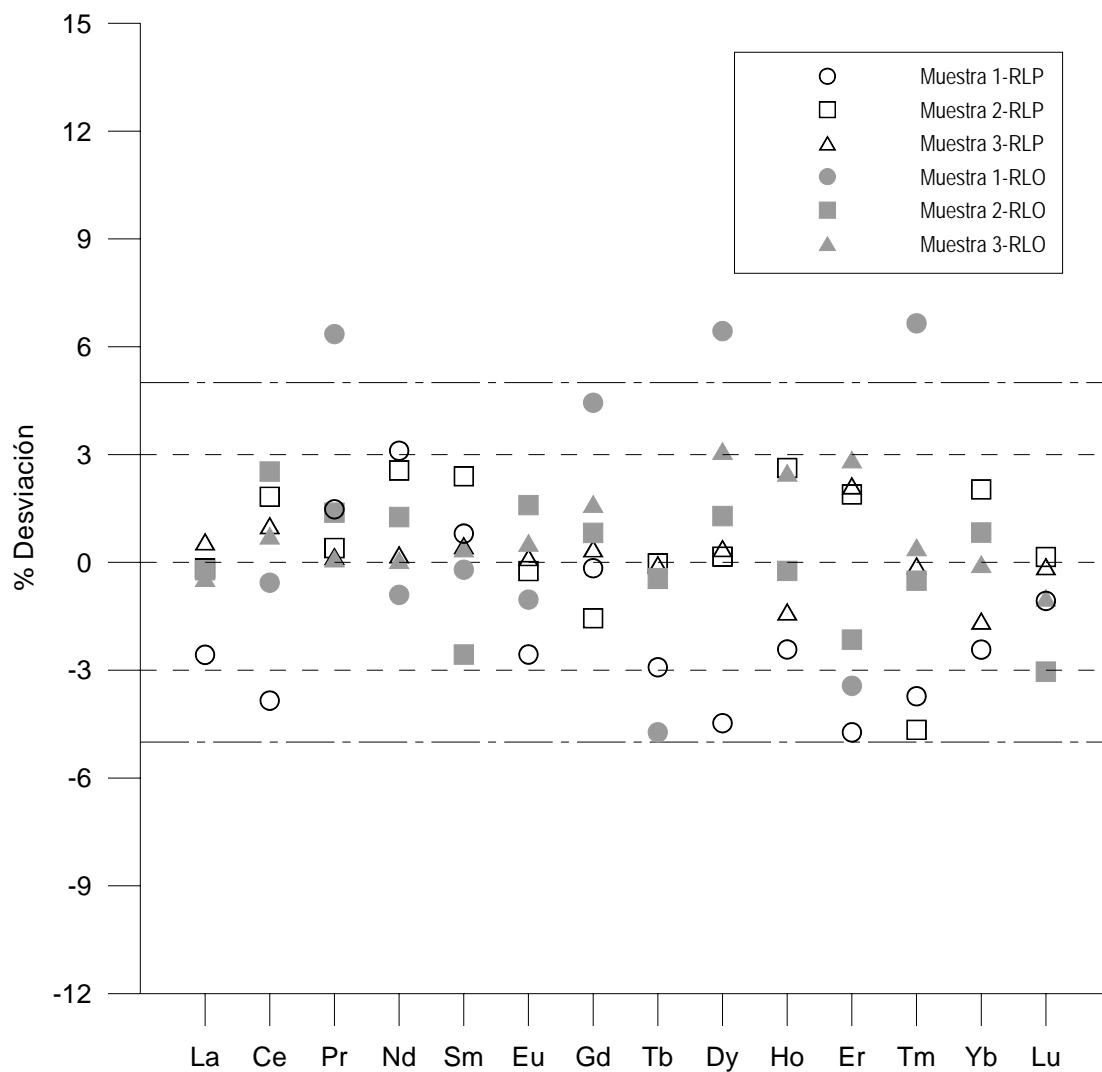


Fig. 6.26 Comportamiento de la exactitud de la técnica CE en la caracterización cuantitativa de LN's usados datos electroforéticos de altura de pico y las curvas de calibración individual obtenidas mediante el ajuste datos experimentales con los modelos de regresión RLO y RLP.

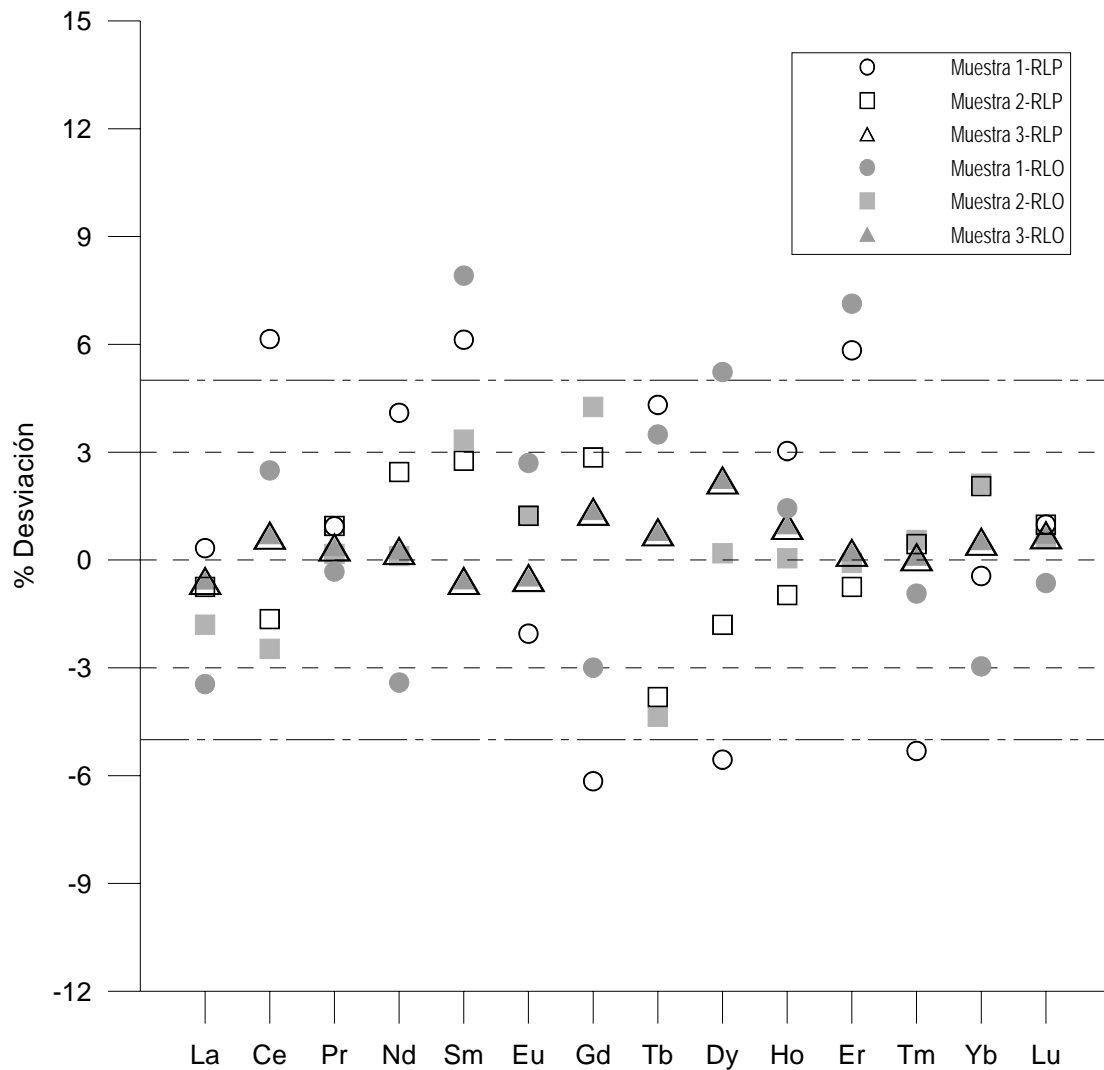


Fig. 6.27 Comportamiento de la exactitud de la técnica CE en la caracterización cuantitativa de LN's usados datos electroforéticos de área de pico y las curvas de calibración individual obtenidas mediante el ajuste datos experimentales con los modelos de regresión RLO y RLO.

CONCLUSIONES

Atendiendo a los objetivos propuestos en este trabajo de tesis, y relacionados con el desarrollo de una nueva metodología de electroforesis capilar (CE) para la determinación de lantánidos en estándares sintéticos, los resultados alcanzados en la fase experimental de esta investigación permitieron establecer las siguientes conclusiones:

- Se realizó una compilación y análisis de literatura, al estado del arte, sobre resultados y avances en el uso de técnicas de separación (HPLC, IC y CE) con una aplicación al análisis químico cualitativo y cuantitativo de lantánidos en una amplia variedad de matrices y con especial énfasis hacia las técnicas de CE.
- Se prepararon mezclas de estándares sintéticos de lantánidos (La-Lu), con concentraciones similares de cada elemento y a partir de soluciones patrón de estándares internacionales certificados con una concentración de 1000 µg/mL. La preparación de estas mezclas se realizó mediante técnicas novedosas de “Geoquimiometría” con el objeto de estimar tanto su concentración real como sus incertidumbres (o errores de concentración).
- Se evaluó experimentalmente, y en forma exitosa, la técnica de electroforesis capilar para la detección UV-Vis de lantánidos en estándares sintéticos usando 4 electrolitos iónicos. El electrolito que mejor funcionó fue la mezcla electrolítica de 10mM UV-Cat 1 y 4.0mM HIBA ajustada a un pH=4.4 con ácido acético. Los resultados encontrados en la separación del grupo completo de lantánidos mostró un tiempo de análisis total de ~ 2.9 min. En este tiempo, el grupo de LN's se separó eficientemente con los siguientes tiempos de migración: La (1.605±0.015 min); Ce (1.703±0.019 min); Pr (1.771±0.022 min); Nd (1.819±0.025 min); Sm (1.961±0.033 min); Eu (2.032±0.036 min); Gd (2.077±0.037 min); Tb (2.219±0.044 min); Dy (2.337±0.049 min); Ho (2.435±0.054 min); Er (2.556±0.060 min); Tm (2.686±0.067 min); Yb (2.828±0.074 min) y Lu (2.950±0.079 min).
- Con base en los resultados de respuesta obtenidos del detector UV-Vis (altura y área de pico), se observó sistemáticamente que sus errores se comportan heteroscedásticamente, razón por la cual el modelo de regresión lineal ponderada resultó el más adecuado para construir las curvas de calibración individual de los elementos y para transportar correctamente los errores heteroscedásticos.

- Las ecuaciones que se derivan de las curvas de calibración de alturas y áreas de pico permitieron calcular correctamente los patrones individuales de sensibilidades y límites de detección del grupo completo de los lantánidos. A partir de estos resultados experimentales, se alcanzó otro objetivo primordial de la tesis y se comprobó plenamente la hipótesis de la existencia de un patrón de “zig-zag” o “non-par”, tanto en las sensibilidades individuales de los lantánidos como en los límites de detección. En estos patrones se observa claramente que elementos con número atómico “non” ($_{57}\text{La}$, $_{59}\text{Pr}$, $_{63}\text{Eu}$, $_{65}\text{Tb}$, $_{67}\text{Ho}$, $_{69}\text{Tm}$ y $_{71}\text{Lu}$), presentan una mayor sensibilidad y por ende, un límite de detección más bajo, que los correspondientes a elementos con número atómico par ($_{58}\text{Ce}$, $_{60}\text{Nd}$, $_{62}\text{Sm}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{66}\text{Dy}$, $_{68}\text{Er}$ y $_{70}\text{Yb}$).
- Los resultados de precisión globales alcanzados con la nueva metodología de CE indicaron niveles de precisión muy satisfactorios, tanto para la altura, como para el área de pico, mostrando errores de precisión en el intervalo de 0.2% a 6.0% y 2.2% a 10.0%, respectivamente. Asimismo, se analizaron tres muestras de concentración conocida, consideradas en este estudio como muestras incógnita, para evaluar la exactitud de la técnica. Los resultados obtenidos en estas pruebas de exactitud también mostraron errores de exactitud muy aceptables. Las concentraciones calculadas a partir de las curvas de calibración de altura mostró errores de exactitud en el intervalo de 0.03% a 5.0%, mientras que las concentraciones estimadas a partir de las curvas de área de pico indicaron errores de 0.3% a 6.0%. Estos resultados de precisión y exactitud, junto con los obtenidos para los tiempos de migración, definen a la CE, como una técnica reproducible y altamente confiable.
- Se demostró que al aplicar las curvas de calibración de altura y área de pico, derivadas de los modelos RLP y RLO, para el análisis de muestras desconocidas, las curvas obtenidas mediante un ajuste RLP proveen sistemáticamente mejor estimaciones, tanto de la concentración o cantidad de lantánido presente en muestras, como de las incertidumbres asociadas con esta determinación. Por lo que se concluye, que la regresión RLP es el método de regresión estadísticamente más adecuado para la obtención de curvas de calibración experimentales de análisis químicos instrumentales.
- Finalmente y a manera de conclusión de este trabajo de investigación, se puede establecer con base en los resultados experimentales, que la técnica de electroforesis capilar constituye una excelente herramienta geoanalítica, confiable, reproducible y sobretodo económica, cuya capacidad de análisis garantiza la separación y detección de lantánidos a niveles muy bajos de concentración. Esta capacidad analítica respaldará los trabajos a futuro que pretenden realizarse en el área de geotermia para analizar muestras de fluidos o rocas en niveles traza (ng/g) o ultra-traza (pg/g).

Atendiendo a esta última conclusión, es importante mencionar que los resultados obtenidos en este trabajo de investigación serán enviados a un Congreso Nacional y a dos revistas internacionales indizadas del Padrón “Science Citation Index” para buscar su posible publicación:

1. Santoyo, E. & **Galicia-Alanis, K.A.** (2006) Improved UV-Vis detection of lanthanides in synthetic standards by capillary electrophoresis: A new experimental evidence of the actual systematic odd-even pattern in sensitivities and detection limits (Abstract). **Congreso Nacional de Geoquímica 2006**, Mérida, Yucatán, México (Accepted, June 2006).
2. Santoyo, E., **Galicia-Alanis, K.A.**, Verma, S.P., García, R. & Aparicio, A. (2006) Separation and quantification of lanthanides in synthetic standards by CE: A new experimental evidence of the systematic odd-even pattern observed in sensitivities and detection limits. Accepted Abstract for the 26th International Symposium on Chromatography, Copenhagen, Denmark (August 21-25, 2006): **Journal of Chromatography A** (Extended manuscript to be submitted in August 2006).
3. **Galicia-Alanis, K.A.**, Santoyo, E., Verma, S.P., García, R. & Aparicio, A. (2006) Rapid separation and determination of lanthanides in synthetic mixtures by capillary electrophoresis using different running electrolytes. Accepted Abstract for the International Ion Chromatography Symposium 2006, Pennsylvania, USA (September 24-27, 2006): **Journal of Chromatography A** (Extended manuscript to be submitted in August 2006).

RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

Con base en los resultados exitosos obtenidos en este trabajo de investigación, se demostró experimentalmente la capacidad analítica de la técnica CE para separar eficientemente y detectar, a muy bajos niveles de concentración, el grupo de lantánidos en estándares sintéticos (esto es, sin la presencia de interferencias químicas). Sin embargo, es importante señalar que su aplicación al análisis de fluidos geotérmicos o rocas requiere de técnicas de pre-tratamiento y pre-concentración para garantizar que no existan interferencias químicas de iones mayores que afecten la separación y sensibilidad de detección. Con base en estos requerimientos y con el objetivo de aplicar esta nueva metodología a muestras geotérmicas de fluidos y rocas, a continuación se enlistan algunas recomendaciones sugeridas para alcanzar esta meta en el futuro.

- **Métodos de pre-tratamiento: Uso de resinas para eliminación de interferencias y separación de grupo.** Se sugiere utilizar resinas de intercambio iónico para lograr extraer, en forma limpia y eficiente, el grupo completo de los lantánidos. Con este objetivo se recomienda realizar las siguientes dos etapas de pre-tratamiento:

Etapas 1. Usar dispositivos de separación para remover las principales interferencias causadas por la presencia de iones mayores (p. ej., aniones, cationes o algún metal de transición), para lo cual se recomienda utilizar: (i) Cartuchos On-Guard II Ag/H (Dionex®) compuestos por un lecho mixto de intercambio iónico, para remover cationes, aniones y algunos metales alcalinotérreos o metales de transición; o (ii) Columnas empacadas con la resina catiónica AG50W-X4 (Bio-Rad®), la cual es recomendada para eliminar cationes y aniones mayores.

Etapas 2. Una vez eliminadas las interferencias principales, el efluente de las columnas empleadas en la etapa 1 debe pasar a través de columnas catiónicas para separar el grupo completo de lantánidos. En esta etapa 2, se recomienda evaluar la capacidad de separación del grupo completo de lantánidos mediante 2 diferentes tipos de columnas empacadas con resina catiónica: (i) RE (Eichrom®) y (ii) LN (Eichrom®). En estos procesos de separación, la elución del grupo de lantánidos viene acompañada de varios retrolavados de las resinas catiónicas con soluciones de HNO₃ de variada composición (desde soluciones diluidas hasta muy concentradas). Las soluciones extraídas de cualquiera de las dos columnas catiónicas (RE y LN), requieren ser evaporadas a sequedad y diluidas en agua deionizada para su análisis final en el equipo de CE.

- **Método de Pre-concentración (adición de estándares).** Se recomienda también, en forma alternativa, evaluar el método de adición sucesiva de estándares como método de pre-concentración para la cuantificación de lantánidos en muestras geotérmicas de fluidos y rocas. Básicamente, el método consiste en adicionar estándares de concentración conocida a la muestra que se pretende analizar. Esto requiere considerar una alícuota de muestra (en peso y volumen), y la adición sucesiva de concentraciones (en peso y volumen) de estándar. En este procedimiento se espera obtener una dependencia lineal entre la concentración del estándar adicionado a la muestra y una correspondiente respuesta en el detector. La extrapolación lineal del comportamiento de estos datos al punto de respuesta cero (dado por el intercepto de la línea recta) permite calcular la concentración del analito en la muestra.
- **Acoplamiento en línea con columnas cromatográficas HPLC.** Asimismo, se recomienda también evaluar la remoción de interferencias químicas de matriz en la muestra a través de una columna cromatográfica de HPLC y con la ayuda de un cromatógrafo simple equipado con una bomba isocrática y un detector UV-Vis para calibrar la columna y determinar los tiempos de retención del grupo completo de lantánidos (como si fuera un solo pico). Así, el flujo correspondiente al pico eluido de la columna HPLC (LN's) se deberá acoplar al sistema de inyección del equipo CE para su posterior análisis. Esta metodología, en caso de ser exitosa, sería una excelente contribución a la geoquímica analítica, ya que reduciría considerablemente los tiempos y los costos asociados con los procesos de pre-tratamiento y pre-concentración en las muestras.
- **Uso de diferentes tipos detectores de CE.** Finalmente, se recomienda realizar estudios adicionales de CE con otros detectores para tratar de mejorar la metodología y bajar los límites de detección. Específicamente, se recomienda evaluar la técnica de fluorescencia inducida por láser (LIF).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Shawi, A.W. & Dahl, R. (1994) Determination of lanthanides in Kola nitrophosphate solution by cation-exchange ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 671, pp. 173-179.
- Ambard, C., Delorme, A., Baglan, N., Aupiais, J., Pointurier, F. & Madic, C. (2005) Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium. *Radiochimica Acta*, Vol. 93, pp. 665-673.
- Andaverde, J., Verma, S.P. & Santoyo, E. (2005) Uncertainty estimates of static formation temperatures in boreholes and evaluation of regression models. *Geophysical Journal International*, Vol. 160, pp. 1112-1122.
- Arnórsson, S. (2000) Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. *International Atomic Energy Agency*, Vienna, 351 p.
- Bach, W., Roberts, S., Vanko, D.A., Binns, R.A., Yeats, C.J., Craddock, P.R. & Humphris, S.E. (2003) Controls of fluid chemistry and complexation on rare-earth element contents of anhydrite from the Pacmanus seafloor hydrothermal system, Manus Basin, Papua New Guinea. *Mineralium Deposita*, Vol. 38, pp. 916-935.
- Baes, C.F. & Mesmer, R.E. (1976) *The Hydrolysis of Cations*. Wiley-Interscience, New York, 489 p.
- Baker, D.R. (1995) *Capillary Electrophoresis*. Wiley-Interscience Publication, USA, 244 p.
- Barbier E. (1997) Nature and technology of geothermal energy: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 1, pp. 1-69.
- Barbier E. (2002) Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 6, pp. 3-65.
- Bargagli, R., Cateni, D., Nelli, L., Olmastroni, S. & Zagarese, B. (1997) Environmental impact of trace element emissions from geothermal power plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 33, pp. 172-181.
- Baria R., Baumgartner J., Gérard A., & Garnish J. (2000) The European HDR Programme: Main targets and results of the deepening of the Well GPK2 to 5000 m. In: *Proc. World Geothermal Congress*, Kyushu - Tohoku, Japan, pp. 3643-3652.
- Barkley, D.J., Blanchette, M., Cassidy R.M. & Elchuk, S. (1986) Dynamic chromatographic systems for the determination of rare earth and thorium in samples from uranium ore refining processes. *Analytical Chemistry*, Vol. 58, pp. 2222-2226.
- Barnett, V. & Lewis, T. (1994) *Outliers in statistical data*. John Wiley & Sons, Chichester, 584 p.
- Baumann, K. (1997) Regression and calibration for analytical separation techniques. Part II: Validation, weighted and robust regression. *Process Control and Quality*, Vol. 10, pp. 75-112.

- Beale, S.C (1998) Capillary electrophoresis (Review). *Analytical Chemistry*. Vol. 70, pp. 279R-300R.
- Beckers, J.L. & Boček, P. (2003) The preparation of background electrolytes in capillary zone electrophoresis: Golden rules and pitfalls. *Electrophoresis*, Vol. 24, pp. 518-535.
- Bédard, J.H. (2006) A catalytic delamination-driven model for coupled genesis of Archaean crust and sub-continental lithospheric mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (In press: available online).
- Bertani, R. (2005) World geothermal generation in the period 2001-2005. *Geothermics*, Vol. 34, pp. 651-690.
- Bevington, P. R. (1969) Data reduction and error analysis for the physical science. Mc-Graw Hill, New York, 336 p.
- Bevington, P.R. & Robinson, D.K. (2003) Data reduction and error analysis for the physical sciences. *Mc Graw Hill*, Boston, 320 p.
- Bonnet, A.L., Corriveau, L. & La Fleche, M.R. (2005) Chemical imprint of highly metamorphosed volcanic-hosted hydrothermal alterations in the La Romaine Supracrustal Belt, eastern Grenville Province, Quebec. *Canadian Journal of Earth Sciences*, Vol. 42, pp. 1783-1814.
- Boynnton, W.V. (1984) Cosmochimistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies (Chapter 3). In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson (editor), Elsevier, The Netherlands, pp. 63-106.
- Brownlow, A.H. (1979) *Geochemistry*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, Inc., 498 p.
- Brunsmann, A., Franz, G. & Erzinger, J. (2001) REE mobilization during small-scale high-pressure fluid-rock interaction and zoisite/fluid partitioning of La to Eu. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, pp. 559-570.
- Buchmeiser, M.R. (2001) Recent advances in the quantification of lanthanides. *Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 20, pp. 161-184.
- Buchmeiser, M.R., Seeber, G. & Tessadri, R. (2000) Quantification of lanthanides in rocks using succinic acid-derivatized sorbents for on-line SPE-RP-ion-pair HPLC. *Analytical Chemistry*, Vol. 72, pp. 2595-2602.
- Cameron, A.G.W. (1973) Abundances of the elements in the solar systems. *Space Science Reviews*, Vol. 15, pp. 121-146.
- Cantrell, K.J. & Byrne, R.H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51, pp. 597-606.
- Cassidy, R.M. (1988). Determination of rare earth elements in rocks by liquid chromatography. *Chemical Geology*, Vol. 67, pp. 185-195.
- Centro de Investigación en Energía-UNAM. <http://www.cie.unam.mx>

- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G. & Blanc, G. (2006). Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Marine Chemistry*, (In press: available online).
- Channer, D.M. Der., Bray, C.J. & Spooner, E.T.C. (1999) Integrated cation-anion / volatile fluid inclusion analysis by gas and ion chromatography; methodology and examples. *Chemical Geology*, Vol. 154, pp. 59-82.
- Chen, M. & Cassidy, R.M. (1993) Separation of metal ions by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 640, pp. 425-431.
- Church, M.N., Spear, J.D., Russo, R.E., Klunfer, G.L., Grant, P.M. & Andresen, B.D. (1998) Transient isotachophoretic-electrophoretic separations of lanthanides with indirect laser-induced fluorescence detection. *Analytical Chemistry*, Vol. 70, pp. 2475-2480.
- Comisión Federal de Electricidad, CFE (2005). Datos compilados de la página Web: <http://www.cfe.gob.mx>.
- Cullers, R.L. & Graf, J.L. (1984) Rare Earth Elements in Igneous Rocks of the Continental Crust: Intermediate and Silicic Rocks-Ore Petrogenesis (Chapter 8). In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson (editor), Elsevier, The Netherlands, pp. 275-308.
- Day, J.A., Caruso, J.A., Becker, J.S. & Dietze, H.J. (2000) Application of capillary electrophoresis interfaced to double focusing sector field ICP-MS for nuclide abundance determination of lanthanides produced via spallation reactions in an irradiated tantalum target. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 15, pp. 1343-1348.
- D'Angelo, J.A., Martinez, L.D., Resnizky, S., Perino, E. & Marchevsky, E.J. (2001) Determination of eight lanthanides in apatites by ICP-AES, XRF, and NAA. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, Vol. 19, pp. 79-90.
- Demitras, G.C., Russ, C.R., Salmon, J.F., Weber, J.H. & Weiss, G.S. (1973) *Química Inorgánica*. Englewood Cliffs: *Prentice Hall*, Inc., 514 p.
- De Bièvre P. (1997) Measurement results without statements of reliability (uncertainty) should not be taken seriously. *Accreditation and Quality Assurance*, Vol. 2, pp. 269-269.
- Dia, A. (2000) The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, pp. 4131-4151.
- Dickson, M.H. & Fanelli, M. (2005) *Geothermal Energy: Utilization and Technology*. *Earthscan/James & James*, Oregon, USA, 205 p.
- Dini, A., Gianelli, G., Puxeddu, M. & Ruggieri, G. (2005) Origin and evolution of Pliocene-Pleistocene granites from the Larderello geothermal field (Tuscan Magmatic Province, Italy). *Lithos*, Vol. 81, pp. 1-31.

- DiPippo, R. (2005) *Geothermal Power Plants: Principles, Applications and Case Studies*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 512 p.
- Drake, M.J. (1975) The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 39, pp. 55-64.
- Druschel, G.K. & Rosenberg, P.E. (2001) Non-magmatic fracture-controlled hydrothermal systems in the Idaho Batholith: South Fork Payette geothermal system. *Chemical Geology*, Vol. 173, pp. 271-291.
- Dybczynski R. & Kulisa, K. (2005) Effect of temperature and the mechanism of zone spreading during cation-exchange separation of rare earth elements by ion chromatography. *Chromatographia*, Vol. 61, pp. 573-580.
- Elchuk, S. & Cassidy, R.M. (1979) Separation of the lanthanides on high-efficiency bonded phases and conventional ion-exchange resins. *Analytical Chemistry*, Vol. 51, pp. 1434-1438.
- Elchuk, S., Lucy, C.A. & Burns, K.I. (1992) High-resolution determination of ¹⁴⁷Pm in urine using dynamic ion-exchange chromatography. *Analytical Chemistry*, Vol. 64, pp. 2339-2343.
- Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J. (1964) Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 28, pp. 1323-1357.
- Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J. (1977) *Chemistry and Geothermal Systems*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 392 p.
- Fernández Pierna, J.A., Jin, L., Wahl, F., Faber, N.M. & Massart, D.L. (2003) Estimation of partial least squares regression prediction uncertainty when the reference values carry a sizeable measurement error. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 65, pp. 281-291.
- Foret, F., Fanali, S., Nardi, A. & Bocek, P. (1990) Capillary zone electrophoresis of rare earth metals with indirect UV absorbance detection. *Electrophoresis*, Vol. 11, pp. 780-783.
- Fraser, D.A.S. (1958) *Statistics, an Introduction*. Wiley. New York, 398 p.
- Frei, D., Liebscher, A., Franz, G. & Dulski, P. (2004) Trace element geochemistry of epidote minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 56, pp. 553.
- Frey, F.A. (1984) Rare Earth Element Abundances in Upper Mantle Rocks (Chapter 5). In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson (editor), Elsevier, The Netherlands, pp. 153-196.
- Fritz, J.S., Freze, R.C., Thornton, M.J. & Gjerde, D.T. (1996) Methods for concentrating metal ions prior to analysis by ion chromatography or capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 739, pp. 57-61.
- Fulginiti, P., Gioncada, A. & Sbrana, A. (1999) Rare-earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 88, pp. 325-342.

- Galiana-Mingot, T. (1987) Gran Diccionario de las Ciencias (Tomo 3). *Larousse*, México, 592 p.
- Ganapathy, R & Anders, E. (1974) Bulk compositions of the moon and earth, estimated from meteorites. In: *Proc. 5th. Lunar scientific conference*, pp. 1181-1206.
- García-Pelayo y Gross, R. (1984) Diccionario Básico de la Lengua Española. *Larousse*, México, 639 p.
- García-Valls, R., Hrdlicka, A., Perutka, J., Havel, J., Deorkar, N.V., Tavlarides, L.L., Muñoz, M. & Valiente, M. (2001) Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 439, pp. 247-253.
- Gautier, E.A., Gettar, R.T., Servant, R.E. & Batistoni, D.A. (1997) Surfactant-sensitized post-column reaction with xylenol orange for the determination of lanthanides by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 770, pp. 75-83.
- Gawlik, K. & Kutscher, C. (2000) Investigation of the opportunity for small-scale geothermal plants in the western United States. *Internal Report: National Renewable Energy Laboratory*, Colorado, USA, pp. 1-49.
- Gawlik, K & Hassani, V. (1998) Advanced binary cycles: optimum working fluids. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 21, pp. 497-502.
- Gettar, R.T., Gautier, E.A., Servant, R.E. & Batistoni, D.A. (1999) Eriochrome Black T as a post-column reagent for the ion chromatographic determination of rare earths. *Journal of Chromatography A*, Vol. 855, pp. 111-119.
- Goff, F. & Janik, C. (1999) Geothermal Systems. Part VI Volcanic Interactions. In: *Encyclopedia of Volcanoes* (H. Sigurdsson, J. Stix, B. Houghton, H. Rymer, S. McNutt, eds.), Academic Press, San Diego CA, USA, pp. 817-834.
- Govindaraju, K. (1994) 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter.*, Vol. 18, pp. 1-158.
- Grossman, P.D. (1992) Free-solution capillary electrophoresis. In: *Capillary Electrophoresis*, Paul D. Grossman & Joel C. Colburn, Eds. San Diego: Academic, Harcourt Brace Jovanovich, pp. 463-471.
- Gschneidner, K.A., Buzli, J.-C.G. & Pecharsky, V.K. (2005) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 34, *Elsevier*, The Netherlands, 463 p.
- Gutiérrez-Negrín, L.C.A., Garduño-Monroy, V.H. & Casarrubias-Unzueta, Z. (2000) Tectonic characteristics of the geothermal zone of Pathé, Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congress*, Kyushu - Tohoku, Japan, pp. 1189-1193.
- Guevara, M., Verma, S.P., Velasco-Tapia, F., Cruz, R.L.S. & Giron, P. (2005) Comparison of linear regression models for quantitative geochemical analysis: An example using X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, Vol. 29, pp. 271-284.

- Gutiérrez-Negrín, L.C.A. & Quijano-León, J.L. (2005) Update of geothermics in Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congress*, Antalya, Turkey, pp. 1-10.
- Guttman, A. (1996) Effect of temperature on separation efficiency in capillary gel electrophoresis. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 15, pp. 194-198.
- Habenschuss, A. & Spedding, F.H. (1974) A survey of some properties of aqueous rare earth salt solutions, I. volume, thermal expansion, Raman spectra and x-ray diffraction. In: *Proc. 11th Rare Earth Conference*. U.S. J. M. Haschke and H. A. Eick, Eds., Atomic Energy Commission, Oak Ridge, TN, Vol. 2, pp. 9.
- Haddad, P.R. (1990) Ion Chromatography: Principles and Applications, *Journal of Chromatography Library*, Vol. 46, Elsevier, Amsterdam.
- Haddad, P.R. (1997) Comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis for the determination of inorganic ions. *Journal of Chromatography A*, Vol. 770, pp. 281-290.
- Hahn, M., Behrens, H., Tegge-Schuring, A., Koepke, J., Horn, I., Rickers, K., Falkenberg, G. & Wiedenbeck, M. (2005) Trace element diffusion in rhyolitic melts: comparison between synchrotron radiation X-ray fluorescence microanalysis (mu-SRXRF) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). *European Journal of Mineralogy*, Vol. 17, pp. 233-242.
- Haley, B.A. & Klinkhammer, G.P. (2003) Complete separation of rare earth elements from small volume seawater samples by automated ion chromatography: method development and application to benthic flux. *Marine Chemistry*, Vol. 82, pp. 197-220.
- Hammersley, L. & DePaolo, D.J. (2006) Isotopic and geophysical constraints on the structure and evolution of the Clear Lake volcanic system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, (In press: available online).
- Hammons, T.J. (2004) Geothermal power generation worldwide: global perspective, technology, field experience, and research and development. *Electric Power Components and Systems*, Vol. 32, pp. 529-553.
- Harris, D.C. (1992) Análisis Químico Cuantitativo. *Grupo editorial Iberoamérica*, México, D.F., pp. 301.
- Harrold, M.P., Wojtusik, M.J., Riviello, J. & Henson, P. (1993) Parameters influencing separation and detection of anions by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 640, pp. 463-471.
- Haskin, L.A. (1984) Petrogenetic Modelling- Use of Rare Earth Elements (Chapter 4). In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson (editor), Elsevier, The Netherlands, pp. 115-148.
- Heberling, S.S., Raviello, J.M., Shifen, M. & Ip, A.W. (1987) Separation of lanthanides by ion chromatography. *Dionex Research & Development*, pp. 74-77.
- Henderson, P. (1984) Rare Earth Element Geochemistry. *Elsevier Editorial*, Amsterdam, 499 p.

- Hennebruder, K., Engewald, W., Stark, H.J. & Wennrich, R. (2005) Enrichment of rare-earth elements (REE) and Gd-DTPA in surface water samples by means of countercurrent chromatography (CCC). *Analytica Chimica Acta*, Vol. 542, pp. 216-221.
- Hepbasli, A. & Akdemir, O. (2004) Energy and exergy analysis of a ground source (geothermal) heat pump system. *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, pp. 737-753.
- Hiriart, G. & Gutiérrez-Negrin, L. C. A. (2003) Main aspects of geothermal energy in México. *Geothermics*, Vol. 32: 389-396.
- Hirokawa, T. & Hashimoto, Y. (1997) Simultaneous separation of yttrium and lanthanide ions by isotachopheresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 772, pp. 357-367.
- Hirokawa, T., Aoki, N. & Kiso, Y. (1984) Complex-forming equilibria in isotachopheresis: VI. simulation of isotachopheretic equilibria of lathanoids and determination mobilities and stability constants of acetate and β -hydroxyisobutyrate complexes. *Journal of Chromatography A*, Vol. 312, pp. 11-29.
- Hirokawa, T., Xia, W. & Kiso, Y. (1995) Isotachopheretic separation of rare earth ions I. Separation behaviour of yttrium and fourteen lanthanide ions forming complexes with tartaric acid and α -hydroxyisobutyric acid. *Journal of Chromatography A*, Vol. 689 pp. 149-156
- Hirokawa, T., Okamoto, H. & Ikuta, N. (2001) Operational modes for transient isotachopheretic preconcentration-capillary zone electrophoresis and detectable concentration of rare earth ions. *Electrophoresis*, Vol. 22, pp. 3483-3489.
- Hodgson, S.F. (1999) Geysers Album: Five Eras of Geothermal History. *Diane Publishing Company*, California, USA, 52 p.
- Hu, X., Ding, Z.H., Chen, Y.J., Wang, X.R. & Dai, L.M. (2002) Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *Chemosphere*, Vol. 48, pp. 621-629.
- Huang, X.J., Wang, Q.Q. & Huang, B.L. (2006) Preparation and evaluation of stable coating for capillary electrophoresis using coupled chitosan as coated modifier. *Talanta*, Vol. 69, pp. 463-468.
- Humphris, S.E. (1984) The Mobility of the Rare Earth Elements in the Crust (Chapter 9). In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson (editor), Elsevier, The Netherlands, pp. 317-340.
- Hutter, G.W. (2001) The status of world geothermal power generation 1995-2000. *Geothermics*, Vol. 30, pp. 1-27.
- Hwang, J.-M., Shih, J.-S., Yeh, Y.-C. & Wu, S.-C. (1981) Determination of rare earths in monzanite sand and rare-earth impurities in high-purity rare-earth oxides by high-performance liquid chromatography. *Analyst*, Vol. 106, pp. 869-873.
- Ihnat, M. (2001) Twenty five years of reference material activity at Agriculture and Agri-Food Canada. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 370, pp. 279-285.

International Geothermal Association, IGA (2006). Información compilada y modificada de la página Web: <http://iga.igg.cnr.it/geo/geoenergy.php>.

Inorganic ventures (estándares). <http://inorganicventures.com>

Ionov, D.A., Chazot, G., Chauvel, C., Merlet, C. & Bodinier, J.-L. (2006) Trace element distribution in peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: A record of pervasive, multi-stage metasomatism in shallow refractory mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, pp. 1231-1260.

Ishikawa, T., Sugimoto, K. & Nagaishi, K. (2003) Determination of rare-earth elements in rock samples by an improved high-performance ion chromatography. *Geochemical Journal*, Vol. 37, pp. 671-680.

Jandik, P. & Jones, W.R. (1991) Optimization of detection sensitivity in the capillary electrophoresis of inorganic anions. *Journal of Chromatography A*, Vol. 546, pp. 431-443.

Janos, P. (2003) Analytical separations of lanthanides and actinides by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, Vol. 24, pp. 1982-1992.

Jensen, J.L., Lake, L.W., Corbett, P.W. & Goggin, D.J. (2000) Statistics for petroleum engineers and geoscientists. *Elsevier*, Amsterdam, 338 p.

Jochum, K.P. (2001) Progress in multi-ion counting spark-source mass spectrometry (MIC-SSMS) for the analysis of geological samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 370, pp. 647.

Johns, C., Macka, M. & Haddad, P.R. (2003) Highly sensitive indirect photometric detection of cations by capillary electrophoresis with the cationic dye chrysoidine. *Journal of Chromatography A*, Vol. 997, pp. 87-94.

Johns, C., Yang, W., Macka, M. & Haddad, P.R. (2004) Simultaneous separation of anions and cations by capillary electrophoresis with high magnitude, reversed electroosmotic flow. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1050, pp. 217-222.

Jones, P., Williams, T. & Ebdon, L. (1990) Development of a novel multi-element detection system for trace metal determination based on chemiluminescence after separation by ion chromatography. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 237, pp. 291-298.

Jorgenson, J.W. & Luckacs, K.D. (1981) Zone electrophoresis in open-tubular glass capillaries. *Analytical Chemistry*, Vol. 53, pp. 1298-1302.

Jorgenson, C.K. (1988) Influence of Rare Earth on Chemical Understanding and Classification. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* (K.A. Gschneider and L. Eyring, eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, Vol. 11, pp. 197-292.

- Kaieda H., Jones R.H., Moriya H., Sasaki S. & Ushijima K. (2000) Ogachi HDR reservoir evaluation by AE and geophysical methods. In: *Proc. World Geothermal Congress, Kyushu - Tohoku, Japan*, pp. 3755-3760.
- Kalantar, A.H. (1990) Weighted least squares evaluation of slope from data having errors in both axes. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 9, pp. 149-151.
- Kantipuly, C.J. & Westland, A.D. (1988) Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples. *Talanta*, Vol. 35, pp. 1-13.
- Kautenburger, Nowotka, K. & Beck, H.P. (2006) Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 384, pp. 1416-1422.
- Kendall, M.G. & Stuart, A. (1977). The Advanced Theory of Statistics. 4th ed. Vol. 1. *Hafner Press*, New York, 457 p.
- Kikawada, Y., Oi, T., Honda, T., Osaka, T. & Kakihana, H. (1993) Lanthanoid abundances of acidic hot spring and crater lake waters in the Kusatsu-shirane volcano region. *Geochemical Journal*, Vol. 27, pp. 19-33.
- Kikawada, Y., Osaka, T., Oi, T. & Honda, T. (2001) Experimental studies on the mobility of lanthanides accompanying alteration of andesite by acidic hot spring water. *Chemical Geology*, Vol. 176, pp. 137-149.
- Klinkhammer, G., German, C.R., Elderfield, H., Greaves, M.J. & Mitra, A. (1994) Rare-earth elements in hydrothermal fluids and plume particulates by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Marine Chemistry*, Vol. 45, pp. 179-186.
- Knight, C.H., Cassidy, R.M., Recoskie, B.M. & Green, L.W. (1984) Dynamic ion exchange chromatography for determination of number of fissions in thorium-uranium dioxide fuels. *Analytical Chemistry*, Vol. 56, pp. 474-478.
- Kohr, J. & Engelhardt, H. (1993) Characterization of quartz capillaries for capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 652, pp. 309-316.
- Köse, R. (2005) Research on the generation of electricity from the geothermal resources in Simav region, Turkey. *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 67-79.
- Kühn, M., Niewöhner, C., Isenbeck-Schröter, M. & Schulz, H.D. (1998) Determination of major and minor constituents in anoxic thermal brines of deep sandstone aquifers in northern Germany. *Water Research*, Vol. 32, pp. 265-274.
- Kutscher, C.F. (2000) The status and future of geothermal electric power. In: *Proc. American Solar Energy Society (ASES) Conference, Wisconsin, USA*, pp. 1-6.
- Landers, J.P. (1996) Handbook of Capillary Electrophoresis. 2nd. Edition. *CRC Press*, USA, 894 p.

- Lauer, H.H. & McManíggill, D. (1986) Capillary zone electrophoresis of proteins in untreated fused silica tubing. *Analytical Chemistry*, Vol. 58, pp. 166-170.
- Lewis, A.J., Palmer, M.R., Kemp, A.J. & Sturchio, N.C. (1995) REE behaviour in the Yellowstone geothermal system. In: *Proc. 8th International Symposium Water-Rock Interaction*, Vladivostok, Rusia, pp. 91-94.
- Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C. & Kemp, A.J. (1997) The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, pp. 695-706.
- Lewis, A.J., Komninou, A., Yardley, B.W.D. & Palmer, M.R. (1998) Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, pp. 657-663.
- Li, S.F.Y. (1993) Capillary Electrophoresis: Principles, Practice and Applications. *Journal of Chromatography Library*. Vol. 52, Elsevier, The Netherlands, 582 pp.
- Lichti, K.A. & Wilson, P.T. (1999) Corrosion in New Zealand geothermal systems. *Corrosion Reviews*, Vol. 17, pp. 181-203.
- Linde, D.R. (1991) Handbook of Chemistry and Physics. *CRC Press*, Florida, USA, pp. 6-151.
- Lindsay, J.M., Trumbull, R.B. & Siebel, W. (2005) Geochemistry and petrogenesis of late Pleistocene to Recent volcanism in Southern Dominica, Lesser Antilles. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 148, pp. 253-294.
- Ling, Q.C. & Liu, C.Q. (2002) Review of rare earths and fluid-rock interaction. *Journal of Rare Earths*, Vol. 20, pp. 570-578.
- Lipin, B.R. & McKay, G.A. (1989) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. *Reviews in Mineralogy*, Vol. 21, 348 p.
- Liu, S.F., Yang, J.H., Wu, X., Su, B.Y., Sun, C.X. & Wang, F. (2004) Analysis of tryptophan at nmol 1(-1) level based on the fluorescence enhancement of terbium-gadolinium-tryptophan-sodium dodecyl benzene sulfonate system. *Talanta*, Vol. 64, pp. 387-394.
- Love, J.L. (2002) Chemical metrology, chemistry and the uncertainty of chemical measurements. *Accreditation and Quality Assurance*, Vol. 7, pp. 95-100.
- Lu, H., Mou, S., Yan, Y., Liu, F., Li, K., Tong, S. & Raviello, J.M. (1997) Application of chelation ion chromatography to the determination of lanthanides in agriculture. *Talanta*, Vol. 45, pp. 119-126.
- Lucy, C.A., Gureli, L. & Elchuk, S. (1993) Determination of trace lanthanide impurities in nuclear grade uranium by coupled-column liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, Vol. 65, pp. 3320-3325.

- Lund, J.W., & Boyd, T.L. (2001) Direct use of geothermal energy in the U.S. – 2001. *Geothermal Resources Council, Transactions*, Vol. 25, 57-60.
- Lund, J.W., Freeston, D.H. & Boyd, T.L. (2005) Direct application of geothermal energy: 2005 Worldwide review. *Geothermics*, Vol. 34, pp. 691-727.
- Macka, M., Nesterenko, P., Anderson, P. & Haddad, P.R. (1998) Separation of Uranium (VI) and lanthanides by capillary electrophoresis using on-capillary complexation with arsenazo III. *Journal of Chromatography A*, Vol. 803, pp. 279-290.
- Macka, M., Nesterenko, P. & Haddad, P.R. (1999) Investigation of solute-wall interactions in separation of uranium (VI) and lanthanides by capillary electrophoresis using on-capillary complexation with arsenazo. *Journal of Microcolumn Separation*. Vol. 11, pp. 1-9.
- Mahon, K.L. (1996) The New "York" regression: application of an improved statistical method to geochemistry. *International Geology Review*, Vol. 38, pp. 293-303.
- Mao, Q., Hasimoto, Y., Manabe, Y., Ikuta, N., Nishiyama, F. & Hirokawa, T. (1998) Separation of rare-earth ions by isotachopheresis and capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 802, pp. 203-210.
- Marshall, C.D. & Fairbridge, R.W. (1998) Encyclopedia of Geochemistry. *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, Springer, Germany, 768 p.
- Martin, A.J.P. & Synge, R.L.M. (1941) A new form of chromatogram employing two liquid phases. *Biochemical Journal*. Vol. 35, pp. 1358.
- Marzilli, L.A., Bedard, P. & Mabrouk, P.A. (1996) Learning to learn: An introduction to capillary electrophoresis. *The Chemical Educator*, Vol. 1, pp. 1-12.
- Mazzucotelli, A., Dadone, A., Frache, R., Baffi, F. (1985) Determination of trace amounts of lanthanides in rocks and minerals by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 349, pp. 137-142.
- McLennan, S.M. (1994) Rare earth geochemistry and the "tetrad" effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, pp. 2025-2033.
- Mendenhall, W., Scheaffer, R.L. & Wackerly, D.D. (1986) Estadística Matemática con Aplicaciones. *Editorial Iberoamérica*, México, D.F., 751 p.
- Mercado, S. (1990) Manifestaciones hidrotermales marinas de alta temperatura (350 °C) localizadas a 21 °N, a 2600 m de profundidad en la elevación Este del Pacífico. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía*, Vol. 6, pp. 225-263.
- Mercado, S. (1993) Geotermoquímica de manifestaciones hidrotermales marinas de alta temperatura. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía*, Vol. 9, pp. 155-164.

- Michard, A. & Albaréde, F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, Vol. 55, pp. 51-60.
- Michard, A. (1989) Rare earth elements systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 53, pp. 745-750.
- Michard., A, Albaréde, F., Michard, G., Minster, J.F. & Charlou, J.L. (1983) Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 °N). *Nature*, Vol. 303, pp. 795-797.
- Middlesworth, P.E., & Wood, S.A. (1998) The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Applied Geochemistry*, Vol. 13, pp. 861-884.
- Miller, J. N. (1991) Basic statistical methods for analytical chemistry Part 2. Calibration and regression methods: a review. *Analyst*, Vol. 116, pp. 3-14.
- Miller, J. N. & Miller, J. C. (2002) Estadística y quimiometría para química analítica. *Prentice Hall*, Pearson Education, Madrid, España, 296 p.
- Miranda Jr., P., Máduar, M.F., Vicentini, G., Zinner, L.B., de Moraes, N.M.P. & Shihomatsu, H.M. (2002) Study of the rare earth elements fractionation by solvent extraction: use of HPLC as an analytical control technique. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 344, pp. 46-50.
- Moeller, T. & Vicentini, G. (1965) Observations on the rare earth-LXXVII. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 27, pp. 1477-1482.
- Möller, P. (2002) The distribution of rare earth elements and yttrium in water-rock interactions: field observation and experiments. In: *Water-rock interaction, I. Stober & K. Bucher* (eds.), pp. 97-123.
- Möller, P., Dulski, P. & Morteani, G. (2003) Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and steam of Larderello-Travalle geothermal field, Tuscany (Central Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, pp. 171-183.
- Möller, P., Dulski, P., Savascin, Y. & Conrad, M. (2004) Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of the origin. *Chemical Geology*, Vol. 206, pp. 97-118.
- Moraes, N.M.P. & Shihomatsu, H.M. (1994) Dynamic ion-exchange chromatography for the determination of lanthanides in rock standards. *Journal of Chromatography A*, Vol. 679, pp. 387-391.
- Moraes, N.M.P., Shihomatsu, H.M., Zinner, L.B. & Miranda Jr., P. (1997) High-performance liquid chromatography determination of rare earth elements in solutions from solvent extraction process. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 249, pp. 133-135.
- Museo Nacional de Ciencias Naturales. <http://www.mncn.csic.es>

- Na, C.-K., Nakano, T., Tazawa, K., Sakagawa, M. & Ito, T. (1995) A systematic and practical method of liquid chromatography for the determination of Sr and Nd isotopic ratios and REE concentrations in geological samples. *Chemical Geology*, Vol. 123, pp. 225-237.
- Nakatsuka, I., Taga, M. & Yoshida, H. (1981) Separation of lanthanides by capillary tube isotachopheresis using complex-forming equilibria. *Journal of Chromatography A*, Vol. 205, pp. 95-102.
- Nakayama, K. & Nakamura, T. (2005) X-ray fluorescence analysis of rare earth elements in rocks using low dilution glass beads. *Analytical Sciences*, Vol. 21, pp. 815-822.
- Newton R.C. & Manning, C.E. (2005) Solubility of anhydrite, CaSO₄, in NaCl-H₂O solutions at high pressures and temperatures: Applications to fluid-rock interaction. *Journal of Petrology*, Vol. 46, pp. 701-716.
- Nash, K.L. & Jensen, M.P. (2001) Analytical-scale separations of the lanthanides: a review of techniques and fundamentals. *Separation Science & Technology*, Vol. 36, pp. 1257-1282.
- Nicholson, K. (1993) Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques. *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, Germany, 263 p.
- Nieva, D., Verma, M., Santoyo, E., Barragán, R.M., Portugal, E., Ortiz, J., & Quijano J.L. (1987) Chemical and isotopic evidence of steam up-flow and partial condensation in Los Azufres reservoir. In: *Proc. 12th Workshop on Geothermal Resources Engineering*, Stanford University, California, USA, pp. 253-257.
- Okamoto, H. & Hitokawa, T. (2003) Application of electrokinetic supercharging capillary zone electrophoresis to rare-earth ore samples. *Journal of Chromatography A*, Vol. 990, pp. 335-341.
- Özdemir, Y., Karaoğlu, Ö., Tolluoğlu, A.Ü. & Güleç, N. (2005) Volcanostratigraphy and petrogenesis of the Nemrut stratovolcano (East Anatolian High Plateau): The most recent post-collisional volcanism in Turkey. *Chemical Geology*, Vol. 266, pp. 189-211.
- Öztekin, N. & Bedia Erim, F. (2000) Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with cupferron by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 895, pp. 263-268.
- Öztekin, N. & Bedia Erim, F. (2001) Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with pyridine-2-carboxylic acid by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 924, pp. 541-546.
- Pasinli, T., Eroglu, A.E. & Shahwan, T. (2005) Preconcentration and atomic spectrometric determination of rare earth elements (REEs) in natural water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 547, pp. 42-49.

- Pang, Z-H. & Reed, M. (1998) Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, pp. 1083-1091.
- Pedreira, W.R., Sarkis, J.E.S., da Silva Queiroz, C.A., Rodrigues, C., Tomiyoshi, I.A. & Abrão, A. (2003) Determination of trace amounts of rare-earth elements in highly pure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 171, pp. 3-6.
- Perna, L., Bocci, F., Aldave de las Heras, L., De Pablo, J. & Betti, M. (2002) Studies on simultaneous separation and determination of lanthanides and actinides by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry combined with isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 17, pp. 1166-1171.
- Philpotts, J.A. (1970) Redox estimation from a calculation of Eu^{2+} and Eu^{3+} concentrations in natural phase. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 9, pp. 257-268.
- Pin, C. & Joannon, S. (2002) Combined cation-exchange and extraction chromatography for the concomitant separation of Zr, Hf, Th, and the lanthanides from geological materials. *Talanta*, Vol. 57, pp. 393-43.
- Potts, P. J. (1987) A Handbook of Silicate Rock Analysis. *Chapman & Hall*, Glasgow and London, 610 pp.
- Potts, P.J. (1997) Geoanalysis: past, present and future. *Analyst*, Vol. 122, pp. 1179-1186.
- Potts, P.J. (1998) A perspective on the evolution of geoanalytical techniques for silicate rocks. *Geostandards Newsletter-The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. Vol. 22, pp. 57-68.
- Premadas, A. & Srivastava, P.K. (2002) Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of lanthanides and Y in various uranium hydrometallurgical products. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 251, pp. 233-239.
- Pretorius, V., Hopkins, B.J. & Schieke, J.D. (1974) Electro-osmosis : A new concept for high-speed liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 99, pp. 23-30.
- Quijano-León, J.L. & Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (2000) Geothermal production and development plans in Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congress*, Kyushu - Tohoku, Japan, pp. 355-361.
- Quijano-León, J.L. & Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (2005) Update of geothermics in Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congress 2005*, Antalya, Turkey, pp. 1-10.
- Raczek, I., Stoll, B., Hofmann, A.W. & Jochum, K.P. (2001) High-precision trace element data for the USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostandards Newsletter-The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, Vol. 25, pp. 77-86.
- Rao, T.P. & Biju, V.M. (2000) Trace determinations of lanthanides in metallurgical, environmental and geological samples. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 30, pp. 179-220.

- Raut, N.M., Jaison, P.G. & Aggarwal, S.K. (2002) Comparative evaluation of three α -hydroxycarboxylic acids for the separation of lanthanides by dynamically modified reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 959, pp. 163-172.
- Raut, N.M., Jaison, P.G. & Aggarwal, S.K. (2004) Separation and determination of lanthanides, thorium and uranium using a dual gradient in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1052, pp. 131-136.
- Ren, J. & Huang, X. (2001) Sensitive and universal indirect chemiluminescence detection for capillary electrophoresis of cations using cobalt(II) as a probe ion. *Analytical Chemistry*, Vol. 73, pp. 2663-2668.
- Riu, J. & Rius, F.X. (1996) Assessing the accuracy of analytical methods using linear regression with errors in both axes. *Analytical Chemistry*, Vol. 68, pp. 1851-1857.
- Röllin, S., Kopatjic, Z., Wernli, B. & Magyar, B. (1996) Determination of lanthanides and actinides in uranium materials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, Vol. 739, pp. 139-149.
- Rollinson, H.R. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Science & Technology, New York, USA, 344 p.
- Ross, J.E. & Aller, L.H. (1976) The chemical composition of the sun. *Science*, Vol. 191, pp. 1223-1229.
- Saito, S., Sakuma, S. & Uchida, T. (1998) Drilling procedures, techniques and test results for a 3.7 km deep, 500 degrees C exploration well, Kakkonda, Japan. *Geothermics*, Vol. 27, pp. 573-590.
- Saito, S. & Sakuma, S. (2000) Frontier geothermal drilling operations succeed at 500 degrees C BHST. *SPE Drilling & Completion*, Vol. 15, pp. 152-161.
- Saito, S. & Hoshino, H. (2004) Highly-sensitive simultaneous detection of lanthanide(III) ions as kinetically stable aromatic polyaminocarboxylato complexes via capillary electrophoresis using resolution enhancement with carbonate ion. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 378, pp. 1644-1647.
- Sanchez-Upton, P. & Santoyo, E. (2006) Comunicación personal.
- Sandeman, H.A., Hanmer, S., Tella, S., Armitage, A.A., Davis, W.J. & Ryan, J.J. (2006) Petrogenesis of Neoproterozoic volcanic rocks of the MacQuoid supracrustal belt: A back-arc setting for the northwestern Hearne subdomain, western Churchill Province, Canada. *Precambrian Research*, Vol. 144, pp. 140-165.
- Sanjuan, B., Michard, A. & Michard, G. (1988) Influence of the temperature of CO₂-rich springs on their aluminum and rare-earth element contents. *Chemical Geology*, Vol. 68, pp. 57-67.

- Santoyo, E., Barragán, R.M., Nieva, D. & Verma, S.P. (1990) Application of ion chromatography to the chemical characterization of brines produced from wells of the Los Azufres geothermal field (Mexico). In: *Proc. International Ion Chromatography Symposium*, San Diego CA, USA, 10 p.
- Santoyo, E. (1991) Modelación matemática de yacimientos geotérmicos bifásicos en estado estacionario para la determinación de perfiles de composición y temperatura. *Tesis de Maestría*, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México, 81 p.
- Santoyo, E., Verma, S P, Nieva, D. & Portugal E. (1991) Variability in the gas phase composition of fluids discharged from Los Azufres geothermal caldera (México). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 47, pp. 161-181.
- Santoyo, E, García, R., Verma, S.P. & Aparicio, A. (2000a) Cromatografía de líquidos y electroforesis capilar iónica: técnicas analíticas de separación útiles para la caracterización químico-cuantitativa de tierras raras en muestras de origen geológico. In: *Mem. X Congreso Nacional de Geoquímica*, Temixco, Mor., México, Actas INAGEQ, Vol. 6, 105-123.
- Santoyo, E., Santoyo-Gutiérrez, S. & Verma, S.P. (2000b) Trace analysis of heavy metals in groundwater samples by ion chromatography using UV-Vis with post-column reaction detection. *Journal of Chromatography A*, Vol. 884, pp. 229-241.
- Santoyo, E. & Verma, S. P. (2003) Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: Estimation of method sensitivities and detection limits. *Journal of Chromatography A*, Vol. 997, pp. 171-182.
- Santoyo, E. & Sánchez-Upton, P. (2006) Comunicación personal.
- Santoyo, E., Guevara, M. & Verma, S.P. (2006) Determination of lanthanides in international geochemical reference materials by reversed-phase high-performance liquid chromatography using error propagation theory to estimate total analysis uncertainties. *Journal of Chromatography A* (in press, available online).
- Sarzanini, C. (1999) Liquid chromatography: a tool for the analysis of metal species. *Journal of Chromatography A*, Vol. 850, pp. 213-228.
- Sasaki, M., Fujimoto, K., Tsukamoto, H., Sawaki, T., Sasada, M., Kurosawa, M., Yagi, M., Muramatsu, Y., Kato, O., Komatsu, R., Kasai, K. & Doi, N. (2003) Geochemical features of vein anhydrite from the Kakkonda geothermal system, northeast Japan. *Resource Geology*, Vol. 53, pp. 127-142.
- Sayago, A. & Asuero, A.G. (2004) Fitting straight lines with replicated observations by linear regression: Part II. testing for homogeneity of variances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 34, pp. 133-146.
- Sayago, A., Boccio, M. & Asuero, A.G. (2004) Fitting straight lines with replicated observations by linear regression: the least squares postulates. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 34, pp. 39-50.

- Schick, A. (1999) Improving weighted least-squares estimates in heteroscedastic linear regression when the variance is a function of the mean response. *Journal of Statistical Planning and Inference*, Vol. 76, pp. 127-144.
- Schulz, B., Klemm, R. & Brätz, H. (2006) Host rock compositional controls on zircon trace element signatures in metabasites from the Austroalpine basement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, pp. 697-710.
- Sevenich, G.J. & Fritz, J.S. (1983) Addition of complexing agents in ion chromatography for separation of polyvalent metal ions. *Analytical Chemistry*, Vol. 55, pp. 12-16.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32, pp. 751-767.
- Shannon, W.M., Wood, S.A., Brown, K. & Arehart, G. (2001) REE contents and speciation in geothermal fluids from New Zealand. In: *Proc. Water-Rock Int. Cong.*, Edinburgo, Escocia pp. 1001-1004.
- Shi, Y. & Fritz, J.S. (1993) Separation of metal ions by capillary electrophoresis with a complexing electrolyte. *Journal of Chromatography A*, Vol. 640, pp. 473-479.
- Sitko, R., Zawisza, B. & Czaja, M. (2005) Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 20, pp. 741-745.
- Sivaraman, N., Kumar, R., Subramaniam, S. & Vasudeva Rao, P.R. (2002) Separation of lanthanides using ion-interaction chromatography with HDEHP coated columns. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 252, pp. 491-495.
- Smith, J.V. (1977) Possible controls on the bulk composition of the earth: implications for the origin of the earth and moon. In: *Proc. 8th. Lunar Sci. Conf.*, pp. 333-369.
- Smith, R.L. & Pietrzyk, D.J. (1984) Liquid chromatography separation of metal ions on a silica column. *Analytical Chemistry*, Vol. 56, pp. 610-614.
- Sonke, J.E. & Salters, V.J.M. (2004) Disequilibrium effects in metal speciation by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS); theory, simulations and experiments. *Analyst*, Vol. 129, pp. 731-738.
- Suárez, M.C. (2000) Flujo de fluidos no-isotérmicos en reservorios fracturados con porosidad y permeabilidad múltiples. *Tesis Doctorado*, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 295 p.
- Sun, Y. (2004) Detailed study on simultaneous separation of rare earth elements by capillary. Electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1048, pp. 245-251.

- Sun, Y., Sun, M. & Zhao, G. (2006) Applicability of capillary electrophoresis to the analysis of trace rare earth elements in geological samples. *Analytical Sciences*, Vol. 22, pp. 551-555.
- Tamisier-Karolak, S.L., Le-Potier, I., Barlet, O. & Czok, M. (1999) Analysis of anions in aqueous samples by ion chromatography and capillary electrophoresis: a comparative study peak modeling and validation criteria. *Journal of Chromatography A*, Vol. 852, pp. 487-498.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985) *The continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 312 p.
- Taylor, S.R. (1964) The abundance of chemical elements in the continental crust – a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 28, pp. 1273-1285.
- Tenzer, H. (2001) Development of hot dry rock technology. *Bulletin Geo-Heat Center*, Vol. 32, pp. 14-22.
- Terakado, Y. & Fujitani, T. (1998) Behavior of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, pp. 1903-1917.
- Thompson, L.C. (1979) Complexes. In: K. A. Gschneider and L. Eyring, Eds., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*. Elsevier Sci. Pubs., North Holland Physics Pub. Div., Amsterdam, Vol. 4, pp. 209-295.
- Thompson, M. & Ellison, S.L.R. (2005) A review of interference effects and their correction in chemical analyses with special reference to uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, Vol.10, pp. 82-97.
- Tielrooy, J.A., Kraaf J.C. & Maessen, F.J.M.J. (1985) High-performance liquid chromatography with post-column reaction detection for the determination of rare-earth elements in phosphoric acids produced for the manufacture of phosphate fertilizers. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 176, pp. 161-174.
- Tielrooy, J.A., Vleeschhouwer, P.H.M., Kraak, J.C. & Maessen F.J.M.J. (1988) Determination of rare-earth elements by high-performance liquid chromatography/inductively-coupled plasma/atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 207, pp. 149-159.
- Timerbaev, A.R., Semenova, O.P., Bonn, G.K. and Fritz, J.S.(1994a) Determination of metal ions complexed with 2,6-diacetylpyridinebis(N-methylenepyridiniohydrazone) by capillary electrophoresis. *Analytical Chimica Acta*, Vol. 296, pp. 119-128.
- Timerbaev, A.R., Semenova, O.P., Bonn, G.K. (1994b) Capillary zone electrophoresis of lanthanoid elements after complexation with aminopolycarboxylic acids. *Analyst*, Vol. 119, pp. 2795-2799.
- Timerbaev, A.R., Semenova, O.P. (1995) Theoretical estimation of capillary electrophoresis behaviour of metal complexes using multivariate regression analysis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 690, pp. 141-148.

- Timerbaev, A.R., Semenova, O.P. and Fritz, J.S. (1996) Advanced possibilities on multi-element separation and detection of metal ions by capillary zone electrophoresis using precapillary complexation. *Journal of Chromatography A*, Vol. 756, pp. 300-306.
- Timerbaev, A.R. (2002) Recent advances and trends in capillary electrophoresis of inorganic ions. *Electrophoresis*, Vol. 23, pp. 3884-3906.
- Torres, V., Arellano, V., Barragán, R.M., González, E., Herrera, J.J., Santoyo, E. & Venegas, S. (1993) Geotermia en México. *Programa Universitario de Energía*, UNAM, México, 161 p.
- Towell, D.G., Winchester, J.W. & Spirn, R.V. (1965) Rare earth distribution in some rocks and associated minerals of the batholith of southern California. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 70, pp. 3485-3496.
- Tsakanika, L.V., Ochsenkühn-Petropoulou, M.T. & Mendrinou, L.N. (2004) Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 379, pp. 796-802.
- Tsuda, T., Nomura, K. & Nakagawa, G. (1982) Open-tubular microcapillary liquid chromatography with electro-osmosis flow using a UV detector. *Journal of Chromatography A*, Vol. 248, pp. 241-247.
- Tyler, G. (2004) Rare earth elements in soil and plant systems – A review. *Plant and Soil*. Vol. 267, pp. 191-206.
- Valsami-Jones, E., Baltatzis, E., Bailey, E.H., Boyce, A.J., Alexander, J.L., Magganis, A., Anderson, L., Waldron, S. & Ragnarsdottir, K.V. (2005) The geochemistry of fluids from an active shallow submarine hydrothermal system: Milos island, Hellenic Volcanic Arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 148, pp. 130-151.
- Vander Slijs, K.L. & Nugent, L.J. (1972) Relative energies of the lowest levels of the f^qps^2 , f^qds^2 , and $f^{q+1}s^2$ electron configurations of the lanthanide and actinide neutral atoms. *Physical Review A*, Vol. 6, pp. 86-94.
- Velasco, F., Verma, S.P. & Guevara, M. (2000) Comparison of the performance of fourteen statistical tests for detection of outlying values in geochemical reference material databases. *Mathematical Geology*, Vol. 32, pp. 439-464.
- Verma, M.P., Nieva, D., Quijano, J.L., Santoyo, E., Barragán, R.M. & Portugal, E. (1989) A hydrothermal model of Los Azufres geothermal. In: *Proc. Water-Rock Interaction*, WRI-6 (Ed. Douglas L. Miles), Balkema Editorial, pp. 723-726.
- Verma, S.P. (1991a) Determination of thirteen rare-earth elements by high-performance liquid chromatography in thirty and of K, Rb, Cs, Sr and Ba by isotope dilution mass spectrometry in eighteen international geochemical reference samples. *Geostandards Newsletter*, Vol. 15, pp. 129-134.
- Verma, S.P. (1991b) Usefulness of liquid chromatography for determination of thirteen rare-earth elements in rocks and minerals. *Lanthanide Actinide Research*. Vol. 3, pp. 237-257.

- Verma, S.P. & Santoyo, E. (1997) Improved equations for Na/K, Na/Li, and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology & Geothermal Research*, Vol. 79, pp. 9-23.
- Verma, S.P. & Santoyo E. (2000) Energía geotérmica. Notas del primer curso de energías renovables y ambiente. In: *Proc. ISES Millenium Solar Forum*, México, D.F., pp. 82-89.
- Verma, S.P., García, R., Santoyo, E. & Aparicio, A. (2000) Improved capillary electrophoresis method for measuring rare earth elements in synthetic geochemical standards. *Journal of Chromatography A*, Vol. 884, pp. 317-328.
- Verma, S.P., Santoyo, E. & Velasco-Tapia, F. (2002) Statistical evaluation of analytical methods for the determination of rare-earth elements in geological materials and implications for detection limits. *International Geology Review*, Vol. 44, pp. 287-335.
- Verma, S.P. & Santoyo, E. (2003) An unusual systematic behaviour of detection limits of elements from ⁵⁵Cs to ⁷³Ta. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 377, pp. 82-84.
- Verma, S.P. (2004) La Estadística Aplicada a la Geoquímica Analítica. In: Curso corto Pre-congreso, XIV Congreso Nacional de Geoquímica, Sonora, México, 142 p.
- Verma, S.P. (2005) Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría). *Universidad Autónoma de México, México*, D. F., 186 p.
- Verma, S.P. & Santoyo, E. (2005) Is odd-even effect reflected in detection limits?. *Accreditation and Quality Assurance*, Vol. 10, pp. 144-148.
- Verma, S.P. & Quiroz-Ruiz, A. (2006) Simulation of new, precise, and accurate critical values for six Dixon discordancy tests for univariate normal samples and applications in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* (In press: available online).
- Verma, S.P. & Santoyo, E. (2006) High performance liquid chromatography: A separation and quantification analytical technique for rare-earth elements, 'Back to Basics' review. *Geostandards and Geoanalytical Research* (submitted in March 2006).
- Verma, S. P., Andaverde, J. & Santoyo, E. (2006a) Statistical evaluation of methods for the calculation of static formation temperatures in geothermal and oil wells using an extension of the error propagation theory. *Journal of Geochemical Exploration* (In press: available online).
- Verma, S. P., Andaverde, J. & Santoyo, E. (2006b) Application of the error propagation theory in estimates of static formation temperatures in geothermal and petroleum boreholes. *Energy Conversion and Management* (In press: available online).
- Vogt, C. & Conradi, S. (1994) Complex equilibria in capillary zone electrophoresis and their use for the separation of rare earth metal ions. *Analytical Chimica Acta*, Vol. 294, pp. 145-153.
- Walbroehl, Y. & Jorgenson, J.W. (1984) On-column UV absorption detector for open tubular capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 315, pp. 135-143.

- Walbroehl, Y. & Jorgenson, J.W. (1986) Capillary zone electrophoresis of neutral organic molecules by solvophobic association with tetraalkylammonium ion. *Analytical chemistry*, Vol. 58, pp. 479-481.
- Wan, Z., Zhao, Y. & Kang, J. (2005) Forecast and evaluation of hot dry rock geothermal resource in China. *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 1831-1846.
- Wang, Q., Gao, F., Yang, L., Shi, T. & Xie, Q. (1995) Study of the thermodynamic behavior of rare earths in the system of R-SO₃-H- α -HIBA on HPLC and its application to analytical chemistry. *Microchemical Journal*, Vol. 52, pp. 236-245.
- Wang, W.-N., Chen, Y.-J. & Wu, M.-T. (1984) Complementary analytical methods for cyanide, sulphide, certain transition metals and lanthanides in ion chromatography. *Analyst*, Vol. 109, pp. 281-286.
- Wedepohl, S.R. (1995) The composition of the continental crust. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, pp. 1217-1232.
- Weston, A., Brown, P.R., Jandik, P., Jones, W.R. & Heckenberg, A.L. (1992) Factors affecting the separation of inorganic metal cations by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 593, pp. 289-295.
- Weston, A. & Brown, P.R. (1997) HPLC and CE: Principles and Practice. *Academic Press*, California, USA, 280 pp.
- White, D.E., Muffler, L.J.P. & Truesdell, A.H. (1971) Vapor-dominated hydrothermal system compared with hot-water system. *Economic Geology*, Vol. 66, pp. 75-97.
- White, P.A. & Hunt, T.M. (2005) Simple modelling of the effects of exploitation on hot springs, Geysir Valley, Wairakei, New Zealand. *Geothermics*, Vol. 34, pp. 184-204.
- Whitehouse, M.J. (2004) Multi-collector SIMS determination of trace lanthanides in zircon. *Geostandards and Geoanalytical Research*, Vol. 28, pp. 195-201.
- Williams, A. (1996) Measurement uncertainty in analytical chemistry. *Accreditation and Quality Assurance*, Vol. 1, pp. 14-17.
- Williamson, J.H. (1968) Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of Physics*, Vol. 46, pp. 1845-1847.
- Witkowska, E., Szczepaniak, K. & Biziuk, M. (2005) Some applications of neutron activation analysis: A review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 265, pp. 141-150.
- Wohletz, K. (1992) *Volcanology and Geothermal Energy*. *University of California Press*, Berkeley, USA, 450 p.

- Wood, S.A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium : 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, Vol. 82, pp. 159-186.
- Wood, S.A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium : 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, Vol. 82, pp. 99-125.
- Wood, S.A. & Shannon, W.M. (2003) Rare-earth elements in geothermal waters from Oregon, Nevada, and California. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 171, pp. 246-253.
- Wu, H., Watanabe, N., Gohshi, Y. & Kotama, R. (1999) Mixture of HIBA and glycolic acid as eluent for effective separation of yttrium and dysprosium by HPLC. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 363, pp. 424-426.
- Xu, T.F., Ontoy, Y., Molling, P., Spycher, N., Parini, M. & Pruess, K. (2004) Reactive transport modeling of injection well scaling and acidizing at Tiwi field, Philippines. *Geothermics*, Vol. 33, pp. 477-491.
- Xu, Y., Ma, J., Frey, F.A., Feigenson, M.D. & Liu, J. (2005) Role of lithosphere–asthenosphere interaction in the genesis of Quaternary alkali and tholeiitic basalts from Datong, western North China Craton. *Chemical Geology*, Vol. 224, pp. 247-271.
- Yan, X.-P., Kerrich, R. & Hendry, M.J. (1999) Flow injection on-line pre-concentration and separation of (ultra) trace rare-earth elements in environmental and geological samples by precipitation using a knotted reactor as a filterless collector for inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 14, pp. 215-221.
- Yang, Y., Kang, J. You, J. & Ou, Q. (1998) Improved separation and determination of rare earth metal ions in real samples by capillary electrophoresis with indirect UV detection. *Analytical Letters*, Vol. 31, pp. 1955-1964.
- York, D. (1966) Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of Physics*, Vol. 44, pp. 1079-11086.
- York, D. (1969) Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planetary Science Letters*, Vol. 5, pp. 320-324.
- Yoshida, K., Fuwa, K. & Haraguchi, H. (1983) Determination of 15 rare Herat elements by liquid chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection. *Chemistry Letters*, pp. 1879-1882.
- Yoshida, K. Haraguchi, H. (1984) Determination of rare earth elements by liquid chromatography/inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, Vol. 56, pp. 2580-2585.
- Zhang, Y. & Cheng, J. (1998) On-column chemiluminescence detection of rare earth ions with capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 813, pp. 361-368.

Zorn, M.E., Gibbons, R.D. & Sonzogni, W.C. (1997) Weighted least-squares approach to calculating limits of detection and quantification by modeling variability as a function of concentration. *Analytical Chemistry*, Vol. 69, pp. 3069-3075.

ANEXO I



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
 Catalog Number: CGLA1-1 and CGLA1-5

1000 µg/mL Lanthanum in 1.4% HNO₃ (abs)

Lot Number: S-QLA01054

Starting Material: Lanthanum Oxide
 Starting Material Purity: 99.999%
 Starting Material Lot No: LA-0-5-017

CERTIFIED VALUE: 1001 µg/mL

The certified value is the average of the classical wet assay and instrument analysis unless otherwise specified. All standards are accurate to a relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level for a period of 1 year. (See expiration date below)

Classical Wet Assay: 1002 µg/mL

Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.3% at the 95% confidence level

Instrument Analysis: 999 µg/mL

Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3127a

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

<u>Q</u> Al <0.04	<u>M</u> Dy <0.0006	<u>M</u> Li <0.001	<u>Q</u> Pr <0.02	<u>M</u> Te <0.003
<u>M</u> Sb <0.00005	<u>M</u> Er 0.001	<u>M</u> Lu 0.00004	<u>M</u> Re <0.0001	<u>M</u> Tb <0.00003
<u>M</u> As <0.001	<u>M</u> Eu <0.0003	<u>M</u> Mg <0.003	<u>M</u> Rh <0.0001	<u>M</u> Tl <0.0001
<u>Q</u> Ba <0.02	<u>M</u> Gd 0.039	<u>M</u> Mn <0.0004	<u>M</u> Rb <0.0001	<u>M</u> Th <0.0001
<u>M</u> Be <0.00005	<u>M</u> Ga <0.0001	<u>Q</u> Hg <0.03	<u>M</u> Ru <0.0002	<u>M</u> Tm <0.00004
<u>M</u> Bi <0.00004	<u>M</u> Ge <0.0006	<u>M</u> Mo <0.0002	<u>M</u> Sm 0.0004	<u>M</u> Sn <0.0005
<u>Q</u> B <0.02	<u>M</u> Au <0.0003	<u>M</u> Nd 0.0002	<u>M</u> Sc <0.001	<u>M</u> Ti <0.005
<u>M</u> Cd <0.0003	<u>M</u> Hf <0.0002	<u>Q</u> Ni <0.05	<u>Q</u> Se <0.4	<u>M</u> W <0.001
<u>Q</u> Ca <0.01	<u>M</u> Ho 0.0001	<u>M</u> Nb <0.00005	<u>Q</u> Si <0.02	<u>M</u> U <0.0002
<u>Q</u> Ce i	<u>Q</u> In <0.03	<u>n</u> Os	<u>M</u> Ag <0.0002	<u>M</u> V <0.0002
<u>n</u> Cs	<u>M</u> Ir <0.0005	<u>M</u> Pd <0.0005	<u>Q</u> Na <0.09	<u>M</u> Yb <0.0001
<u>M</u> Cr <0.0005	<u>Q</u> Fe <0.05	<u>Q</u> P <0.05	<u>M</u> Sr <0.00005	<u>M</u> Y <0.004
<u>M</u> Co <0.0003	<u>s</u> La	<u>M</u> Pt <0.0002	<u>n</u> S	<u>M</u> Zn <0.002
<u>M</u> Cu <0.0006	<u>M</u> Pb <0.0003	<u>n</u> K	<u>M</u> Ta <0.0007	<u>M</u> Zr <0.0005

M - checked by ICP-MS Q - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.009 g/mL

QA:KSL Rev. 11/01/04

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Gaines

Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION

1000 µg/mL Cerium in 5% HNO₃ (abs)

Catalog Number: CGCE1-1 and CGCE1-5

Lot Number: T-CE01042

Starting Material: Cerium Oxide
 Starting Material Purity: 99.999%
 Starting Material Lot No: CE-0-5-015-BL

CERTIFIED CONCENTRATION: 998 ± 2 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2((\sum s_i)^2)^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum s_i$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 998 ± 2 µg/mL
 Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate.

Instrument Analysis: 998 ± 3 µg/mL
 Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3110.

The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Al <0.00090	M Dy 0.0050	M Li <0.0010	i Pr	M Te <0.0030
M Sb <0.00050	M Er 0.0070	M Lu 0.00090	M Re <0.00010	M Tb 0.030
M As <0.0010	M Eu 0.0010	M Mg <0.0030	M Rh <0.00010	M Tl <0.00010
Q Ba <0.020	i Gd	M Mn <0.00040	M Rb <0.00010	M Th <0.00010
M Be <0.000050	i Ga	Q Hg <0.030	M Ru <0.00020	M Tm 0.00050
M Bi <0.000040	M Ge 0.0010	M Mo <0.00020	M Sm <0.030	M Sn <0.00050
M B <0.0070	M Au <0.00030	M Nd 0.0050	M Sc <0.0010	M Ti <0.0050
M Cd <0.00030	M Hf <0.00020	Q Ni <0.050	Q Se <0.40	M W <0.0010
Q Ca <0.010	M Ho 0.00050	M Nb <0.000050	Q Si <0.020	M U 0.00030
s Ce	Q In <0.070	n Os	M Ag <0.00020	M V <0.00020
n Cs	M Ir <0.00050	M Pd <0.00050	i Na	M Yb 0.0040
M Cr 0.0012	Q Fe <0.050	Q P <0.050	M Sr <0.000050	M Y 0.0060
M Co <0.00030	n La	M Pt <0.00020	n S	M Zn 0.0040
M Cu <0.00060	M Pb 0.00070	n K	M Ta <0.00070	M Zr 0.00050

M - checked by ICP-MS Q - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.040 g/mL

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Gaines

Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
Catalog Number: CGPR1-1 and CGPR1-5

1000 µg/mL Praseodymium in 3.5% HNO₃ (abs)

Lot Number: T-QPR01032

Starting Material: Praseodymium Oxide
Starting Material Purity: 99.999%
Starting Material Lot No: PR05005

CERTIFIED VALUE: 1001 µg/mL

The certified value is the average of the classical wet assay and instrument analysis unless otherwise specified. All standards are accurate to a relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level for a period of 1 year. (See expiration date below)

Classical Wet Assay: 1004 µg/mL

Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.3% at the 95% confidence level.

Instrument Analysis: 997 µg/mL

Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3142a

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room.
An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

<u>Q</u> Al <0.020	<u>M</u> Dy 0.00060	<u>M</u> Li <0.0010	<u>s</u> Pr	<u>M</u> Ta <0.0030
<u>M</u> Sb <0.000050	<u>M</u> Er <0.00050	<u>M</u> Lu <0.000040	<u>M</u> Re <0.00010	<u>M</u> Tb 0.0090
<u>M</u> As <0.0010	<u>M</u> Eu <0.00030	<u>Q</u> Mg <0.010	<u>M</u> Rh <0.00010	<u>M</u> Tl <0.00010
<u>Q</u> Ba <0.010	<u>Q</u> Gd <0.10	<u>M</u> Mn 0.0020	<u>M</u> Rb <0.00010	<u>M</u> Th 0.00020
<u>M</u> Be <0.000050	<u>Q</u> Ga <0.050	<u>i</u> Hg	<u>M</u> Ru <0.00020	<u>M</u> Tm <0.000040
<u>M</u> Bi 0.00020	<u>M</u> Ge <0.00060	<u>M</u> Mo <0.00020	<u>M</u> Sm 0.0015	<u>M</u> Sn <0.00050
<u>M</u> B <0.0070	<u>M</u> Au <0.00030	<u>M</u> Nd 0.00090	<u>M</u> Sc <0.0010	<u>M</u> Ti <0.0050
<u>M</u> Cd <0.00030	<u>M</u> Hf <0.00020	<u>Q</u> Ni <0.010	<u>Q</u> Se <0.20	<u>M</u> W <0.0010
<u>Q</u> Ca <0.050	<u>M</u> Ho 0.000050	<u>M</u> Nb <0.000050	<u>i</u> Si	<u>M</u> U 0.00030
<u>Q</u> Ce <0.020	<u>i</u> In	<u>n</u> Os	<u>M</u> Ag <0.00020	<u>M</u> V <0.00020
<u>n</u> Cs	<u>M</u> Ir <0.00050	<u>M</u> Pd <0.00050	<u>Q</u> Na <0.050	<u>M</u> Yb 0.00050
<u>M</u> Cr 0.0040	<u>Q</u> Fe <0.020	<u>Q</u> P <0.050	<u>M</u> Sr 0.0050	<u>M</u> Y <0.0040
<u>M</u> Co <0.00030	<u>Q</u> La <0.020	<u>M</u> Pt <0.00020	<u>n</u> S	<u>Q</u> Zn <0.010
<u>M</u> Cu <0.00060	<u>M</u> Pb 0.00070	<u>n</u> K	<u>M</u> Ta <0.00070	<u>M</u> Zr <0.00050

M - checked by ICP-MS Q - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.027 g/mL

QA:KL Rev. 06/02/04

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Haines

Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION

1000 µg/mL Neodymium in 1.4% HNO₃ (abs)

Catalog Number: CGND1-1 and CGND1-5

Lot Number: T-QND01043

Starting Material: Nd₂O₃
Starting Material Purity: 99.987%
Starting Material Lot No: ND-O-CG-021-BS

CERTIFIED VALUE: 1005 µg/mL

The certified value is the average of the classical wet assay and instrument analysis unless otherwise specified. All standards are accurate to a relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level for a period of 1 year. (See expiration date below)

Classical Wet Assay: 1004 µg/mL

Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.3% at the 95% confidence level.

Instrument Analysis: 1006 µg/mL

Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3135a

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

Q Al <0.020	Q Dy <0.010	M Li <0.0010	M Pr 0.020	M Te <0.0030
M Sb 0.0010	M Er 0.058	M Lu 0.00035	M Re 0.0010	Q Tb <0.020
Q As <0.040	Q Eu <0.010	Q Mg <0.010	M Rh <0.00010	M Tl 0.00040
M Ba 0.0055	M Gd 0.0022	M Mn 0.0013	M Rb <0.00010	M Th <0.00010
M Be 0.0010	i Ga	n Hg	M Ru <0.00020	M Tm 0.00060
M Bi 0.00030	n Ge	M Mo <0.00020	i Sm	M Sn <0.00050
M B <0.0070	M Au <0.00030	s Nd	M Sc <0.0010	M Ti <0.0050
M Cd <0.00030	M Hf 0.00020	Q Ni 0.040	i Se	M W <0.0010
Q Ca <0.010	M Ho 0.014	M Nb 0.00020	Q Si 0.080	M U <0.00020
M Ce 0.0012	i In	n Os	M Ag <0.00020	M V <0.00020
M Cs <0.000030	M Ir <0.00050	M Pd <0.00050	n Na	M Yb 0.0056
M Cr 0.00070	Q Fe <0.020	Q P <0.050	M Sr 0.00050	M Y 0.0040
M Co <0.00030	M La 0.0013	M Pt <0.00020	n S	M Zn 0.0044
M Cu <0.00060	M Pb 0.0010	n K	M Ta <0.00070	M Zr <0.00050

M - checked by ICP-MS

Q - checked by ICP-OES

i - spectral interference

n - not checked for

s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.010 g/mL

QA:KL 6/26/10/2010

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Haines

Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
Catalog Number: CGSM1-1 and CGSM1-5

1000 µg/mL Samarium in 3.5% HNO₃ (abs)

Lot Number: T-QSM01036

Starting Material: Samarium Oxide
Starting Material Purity: 99.999%
Starting Material Lot No: SM-05-007

CERTIFIED CONCENTRATION: 1004 ± 5 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2\{(\sum S_i)^2\}^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum S_i$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 1001 ± 8 µg/mL
Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate.

Instrument Analysis: 1004 ± 5 µg/mL
Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3147.

The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Al <0.0009	M Dy <0.0006	M Li <0.001	M Pr 0.0004	M Te <0.003
M Sb <0.00005	M Er 0.048	M Lu 0.0095	M Re <0.0001	M Tb 0.0015
Q As <0.04	n Eu	M Mg <0.003	M Rh <0.0001	M Tl 0.0002
M Ba <0.001	M Gd 0.021	M Mn 0.0007	M Rb <0.0001	M Th 0.0004
M Be <0.00005	M Ga <0.0001	Q Hg <0.02	M Ru <0.0002	M Tm 0.036
M Bi <0.00004	M Ge <0.1	M Mo <0.0002	s Sm	M Sn <0.0005
M B <0.007	M Au <0.0003	n Nd	M Sc <0.001	M Ti <0.005
M Cd 0.0008	M Hf 0.0002	Q Ni <0.01	Q Se <0.2	M W <0.001
Q Ca <0.05	M Ho <0.00005	M Nb 0.0002	Q Si <0.02	M U 0.0013
M Ce 0.0011	Q In i	n Os	M Ag <0.0002	M V <0.0002
M Cs 0.0002	M Ir <0.0005	M Pd <0.0005	Q Na <0.05	M Yb 0.0056
M Cr 0.0013	Q Fe i	Q P <0.05	M Sr 0.003	M Y 0.057
M Co 0.001	M La 0.0037	M Pt <0.0002	n S	Q Zn <0.01
M Cu <0.0006	M Pb <0.0003	n K	M Ta <0.0007	M Zr 0.0005

M - checked by ICP-MS Q - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.026 g/mL

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701
Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903
Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Haines
Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION

1000 µg/mL Europium in 5% HNO₃ (abs)

Catalog Number: CGEU1-1 and CGEU1-5

Lot Number: T-EU01034

Starting Material: Europium Oxide
 Starting Material Purity: 99.99%
 Starting Material Lot No: EU0489030

CERTIFIED CONCENTRATION: 1004 ± 2 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2[(\sum s_i)^2]^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum s_i$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 1004 ± 2 µg/mL
 Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate.

Instrument Analysis: 996 ± 6 µg/mL
 Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3117a.

The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room.
 An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

<u>Q</u> Al <0.020	<u>M</u> Dy <0.00060	<u>M</u> Li <0.0010	<u>M</u> Pr <0.000030	<u>M</u> Te <0.0030
<u>M</u> Sb <0.000050	<u>Q</u> Er <0.010	<u>M</u> Lu <0.000040	<u>M</u> Re <0.00010	<u>M</u> Tb 0.00010
<u>M</u> As <0.010	<u>s</u> Eu	<u>Q</u> Mg <0.010	<u>M</u> Rh <0.00010	<u>M</u> Tl <0.00010
<u>M</u> Ba <0.0010	<u>M</u> Gd 0.00030	<u>M</u> Mn 0.00080	<u>M</u> Rb <0.00010	<u>M</u> Th <0.00010
<u>M</u> Be <0.000050	<u>M</u> Ga <0.00010	<u>i</u> Hg	<u>M</u> Ru <0.00020	<u>Q</u> Tm <0.020
<u>M</u> Bi <0.000040	<u>M</u> Ge <0.00060	<u>M</u> Mo <0.00020	<u>Q</u> Sm <0.030	<u>M</u> Sn <0.00050
<u>M</u> B <0.0070	<u>M</u> Au <0.00030	<u>Q</u> Nd <0.030	<u>M</u> Sc <0.0010	<u>M</u> Ti <0.0050
<u>M</u> Cd <0.00030	<u>M</u> Hf <0.00020	<u>Q</u> Ni <0.010	<u>Q</u> Se <0.20	<u>M</u> W <0.0010
<u>Q</u> Ca <0.010	<u>M</u> Ho 0.00040	<u>Q</u> Nb <0.000050	<u>Q</u> Si <0.020	<u>M</u> U <0.00020
<u>M</u> Ce <0.00050	<u>Q</u> In <0.030	<u>n</u> Os	<u>M</u> Ag <0.00020	<u>M</u> V <0.00020
<u>M</u> Cs <0.000030	<u>M</u> Ir <0.00050	<u>M</u> Pd <0.00050	<u>Q</u> Na <0.050	<u>M</u> Yb 0.00040
<u>M</u> Cr 0.0020	<u>Q</u> Fe <0.020	<u>i</u> P	<u>M</u> Sr 0.00050	<u>M</u> Y <0.0040
<u>M</u> Co <0.00030	<u>M</u> La <0.000050	<u>M</u> Pt <0.00020	<u>n</u> S	<u>M</u> Zn <0.0020
<u>M</u> Cu <0.00060	<u>M</u> Pb 0.00060	<u>n</u> K	<u>M</u> Ta <0.00070	<u>M</u> Zr <0.00050

M - checked by ICP-MS Q - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.039 g/mL

(over)

QA:KL

Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Haines
 Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
 Catalog Number: CGGD1-1 and CGGD1-5

1000 µg/mL Gadolinium in 5% HNO₃ (abs)

Lot Number: **S-QGD01032**

Starting Material: Gadolinium Oxide
 Starting Material Purity: 99.999%
 Starting Material Lot No: GD-0-5-026

CERTIFIED VALUE: 1005 µg/mL

The certified value is the classical wet assay value. The instrument analysis is for confirmational purposes only. All standards are accurate to a relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level for a period of 1 year. (See expiration date below)

Classical Wet Assay: 1005 µg/mL

Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.3% at the 95% confidence level.

Instrument Analysis: 994 µg/mL

Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3118a

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

<u>O</u> Al <0.02	<u>M</u> Dy <0.0006	<u>M</u> Li <0.001	<u>M</u> Pr <0.00003	<u>M</u> Ta <0.003
<u>M</u> Sb 0.0014	<u>M</u> Er <0.0005	<u>O</u> Lu <0.01	<u>M</u> Re <0.0001	<u>M</u> Tb 0.005
<u>M</u> As <0.001	<u>M</u> Eu <0.0003	<u>O</u> Mg <0.01	<u>M</u> Rh <0.0001	<u>M</u> Th <0.0001
<u>M</u> Ba <0.001	<u>s</u> Gd	<u>M</u> Mn 0.0009	<u>M</u> Rb <0.0001	<u>M</u> Tl <0.0001
<u>M</u> Be <0.00005	<u>M</u> Ga <0.0001	<u>O</u> Hg i	<u>M</u> Ru <0.0002	<u>M</u> Tm 0.0007
<u>M</u> Bi <0.00004	<u>M</u> Ge <0.0006	<u>M</u> Mo <0.0002	<u>M</u> Sm i	<u>M</u> Sn <0.0005
<u>M</u> B <0.007	<u>M</u> Au <0.0003	<u>M</u> Nd <0.0002	<u>M</u> Sc <0.001	<u>M</u> Ti <0.005
<u>M</u> Cd <0.0003	<u>M</u> Hf 0.0064	<u>O</u> Ni <0.01	<u>O</u> Se <0.2	<u>M</u> W 0.0029
<u>O</u> Ca <0.01	<u>M</u> Ho 0.00005	<u>M</u> Nb <0.00005	<u>O</u> Si <0.02	<u>M</u> U <0.0002
<u>M</u> Ce <0.0005	<u>O</u> In i	<u>n</u> Os	<u>M</u> Ag <0.0002	<u>M</u> V <0.0002
<u>M</u> Cs 0.0015	<u>M</u> Ir <0.0005	<u>M</u> Pd <0.0005	<u>O</u> Na <0.05	<u>O</u> Yb <0.02
<u>M</u> Cr <0.0005	<u>O</u> Fe <0.02	<u>O</u> P <0.05	<u>M</u> Sr 0.0017	<u>M</u> Y 0.007
<u>M</u> Co <0.0003	<u>M</u> La 0.0003	<u>M</u> Pt <0.0002	<u>n</u> S	<u>M</u> Zn 0.027
<u>M</u> Cu <0.0006	<u>M</u> Pb 0.0013	<u>n</u> K	<u>M</u> Ta <0.0007	<u>M</u> Zr 0.0004

M - checked by ICP-MS

O - checked by ICP-OES

i - spectral interference

n - not checked for

s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.035 g/mL

QA:KL Rev.01100204

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Gaines

Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
Catalog Number: CGTB1-1and CGTB1-5

1000 µg/mL Terbium in 3.5% HNO₃ (abs)

Lot Number: **T-TB01039**

Starting Material: Terbium Oxide
Starting Material Purity: 99.999%
Starting Material Lot No: TB-O-CG-015BS

CERTIFIED VALUE: 997 ± 3 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2(\sum s_i^2)^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum S_i$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 997 ± 3 µg/mL
Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate

Instrument Analysis: 995 ± 4 µg/mL
Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM.3157a

The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

Q Al 0.0037	M Dy 0.011	Q Li <0.010	M Pr <0.000030	M Te <0.0030
M Sb <0.000050	M Er 0.0025	i Lu	M Re <0.00010	s Tb
M As <0.0010	M Eu <0.00030	Q Mg <0.10	M Rh <0.00010	M Ti <0.00010
Q Ba <0.10	M Gd 0.0060	M Mn <0.00040	M Rb <0.00010	M Th <0.00010
M Be <0.000050	M Ga <0.00010	i Hg	M Ru <0.00020	M Tm 0.00046
M Bi 0.00030	M Ge <0.00060	M Mo 0.00075	M Sm 0.0048	M Sn <0.00050
M B <0.0070	M Au <0.00030	M Nd 0.0014	M Sc <0.0010	M Ti <0.0050
M Cd <0.00030	M Hf 0.0011	M Ni <0.030	M Se <0.010	M W <0.0010
Q Ca <0.10	M Ho 0.0014	M Nb <0.000050	i Si	M U <0.00020
M Ce 0.00096	M In <0.0010	n Os	M Ag <0.00020	M V <0.00020
M Cs <0.000030	M Ir <0.00050	M Pd <0.00050	i Na	M Yb 0.0036
M Cr <0.00050	i Fe	i P	M Sr 0.0021	M Y 0.0049
M Co <0.00030	M La <0.000050	M Pt <0.00020	n S	M Zn 0.0023
M Cu <0.00060	M Pb 0.0026	Q K <0.10	M Ta <0.00070	M Zr <0.00050

M - checked by ICP-MS O - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.025 g/mL

(over)

Inorganic Ventures, Inc.
195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701
Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903
Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Laine
Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION

1000 µg/mL Dysprosium in 5% HNO₃ (abs)

Catalog Number: CGDY1-1 and CGDY1-5

Lot Number: T-DY01022

Starting Material: Dysprosium Oxide
 Starting Material Purity: 99.999%
 Starting Material Lot No: DY-05-007BS

CERTIFIED CONCENTRATION: 1008 ± 2 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2[(\sum S_i)^2]^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum S_i$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 1008 ± 2 µg/mL
 Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate.

Instrument Analysis: 1005 ± 4 µg/mL
 Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3115a.

The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M	Al	<0.10	g	Dy		M	Li	<0.001	M	Pr	<0.00003	M	Te	<0.003
M	Sb	<0.00005	M	Er	0.011	M	Lu	0.0007	M	Re	<0.0001	M	Tb	0.0016
M	As	<0.001	M	Eu	<0.0003	M	Mg	<0.003	M	Rh	<0.0001	M	Ti	<0.0001
M	Ba	<0.001	M	Gd	0.005	M	Mn	<0.0004	M	Rb	<0.0001	M	Th	<0.0001
M	Be	<0.00005	M	Ga	<0.0001	Q	Hg	i	M	Ru	<0.0002	M	Tm	0.0013
M	Bi	0.0003	M	Ge	<0.0006	M	Mo	<0.0002	M	Sm	0.007	M	Sn	<0.0005
M	B	<0.007	M	Au	<0.0003	M	Nd	0.0016	M	Sc	<0.001	M	Tl	<0.005
M	Cd	<0.0003	n	Hf		Q	Ni	<0.01	Q	Se	<0.2	M	W	0.0013
Q	Ca	<0.05	Q	Ho	<0.01	M	Nb	<0.00005	Q	Si	<0.02	M	U	0.0002
M	Ce	0.0014	Q	In	<0.03	n	Os		M	Ag	<0.0002	M	V	<0.0002
M	Cs	<0.00003	M	Ir	<0.0005	M	Pd	<0.0005	Q	Na	<0.05	M	Yb	<0.02
M	Cr	<0.0005	Q	Fe	<0.02	Q	P	<0.05	M	Sr	0.0011	M	Y	0.074
M	Co	<0.0003	M	La	0.003	M	Pt	<0.0002	n	S		M	Zn	0.053
M	Cu	<0.0006	M	Pb	0.0004	n	K		M	Ta	<0.3	M	Zr	<0.0005

M - checked by ICP-MS O - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.036 g/mL

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Gaines
 Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION 1000 µg/mL Holmium in 3.5% HNO₃ (abs)
 Catalog Number: CGHO1-1 and CGHO1-5

Lot Number: T-HO01031

Starting Material: Holmium Oxide
 Starting Material Purity: 99.999%
 Starting Material Lot No: HO-0-5 009-BS

CERTIFIED CONCENTRATION: 1006 ± 3 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2(\sum s_i^2)^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum s_i^2$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 1006 ± 3 µg/mL
 Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate.

Calculated Value: 1001 µg/mL
 Method: Calculated, based on starting material.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

<u>O</u> Al <0.020	<u>i</u> Dy	<u>M</u> Li <0.0010	<u>M</u> Fr 0.0020	<u>M</u> Te <0.0030
<u>M</u> Sb <0.000050	<u>M</u> Er 0.011	<u>M</u> Lu 0.0016	<u>M</u> Re <0.00010	<u>M</u> Tb 0.00030
<u>M</u> As <0.0010	<u>M</u> Eu 0.00040	<u>M</u> Mg <0.0030	<u>M</u> Rh <0.00010	<u>M</u> Tl 0.00015
<u>M</u> Ba <0.0010	<u>M</u> Gd 0.011	<u>M</u> Mn <0.00040	<u>M</u> Rb <0.00010	<u>M</u> Th <0.00010
<u>M</u> Be <0.000050	<u>M</u> Ga <0.00010	<u>O</u> Hg <0.15	<u>M</u> Ru <0.00020	<u>M</u> Tm 0.042
<u>M</u> Bi <0.000040	<u>M</u> Ge <0.00060	<u>M</u> Mo <0.00020	<u>M</u> Sm 0.0020	<u>M</u> Sn <0.00050
<u>M</u> B <0.0070	<u>M</u> Au <0.00030	<u>M</u> Nd 0.0040	<u>M</u> Sc <0.0010	<u>M</u> Ti <0.0050
<u>M</u> Cd <0.00030	<u>M</u> Hf 0.00050	<u>O</u> Ni <0.010	<u>O</u> Se <0.20	<u>M</u> W 0.13
<u>O</u> Ca 0.050	<u>s</u> Ho	<u>M</u> Nb <0.000050	<u>O</u> Si <0.030	<u>M</u> U <0.00020
<u>M</u> Ce 0.0020	<u>O</u> In <0.030	<u>n</u> Os	<u>M</u> Ag <0.00020	<u>M</u> V <0.00020
<u>M</u> Cs <0.000030	<u>M</u> Ir <0.00050	<u>M</u> Pd <0.00050	<u>O</u> Na <0.050	<u>M</u> Yb 0.0028
<u>M</u> Cr <0.00050	<u>O</u> Fe <0.020	<u>O</u> P <0.050	<u>M</u> Sr 0.00090	<u>M</u> Y <0.0040
<u>M</u> Co <0.00030	<u>M</u> La 0.0012	<u>M</u> Pt <0.00020	<u>n</u> S	<u>M</u> Zn <0.0020
<u>M</u> Cu <0.00060	<u>M</u> Pb 0.0011	<u>n</u> K	<u>n</u> Ta	<u>M</u> Zr <0.00050

M - checked by ICP-MS O - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.029 g/mL

(OVER)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Laine
 Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
Catalog Number: CGER1-1 and CGER1-5

1000 µg/mL Erbium in 5% HNO₃ (abs)

Lot Number: T-QER01043

Starting Material: Erbium Oxide
Starting Material Purity: 99.999%
Starting Material Lot No: ER 0 5 010 BS

CERTIFIED VALUE: 1003 µg/mL

The certified value is the classical wet assay. All standards are accurate to a relative precision of ± 0.3% at the 95% confidence level for a period of 1 year. (See expiration date below)

Classical Wet Assay: 1003 µg/mL

Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.3% at the 95% confidence level.

Instrument Analysis: 994 µg/mL *

Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3116a

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level.

* For informational purposes.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

<u>Q</u> Al <0.030	<u>M</u> Dy 0.0020	<u>M</u> Li <0.0010	<u>M</u> Pr <0.000030	<u>M</u> Te <0.0030
<u>M</u> Sb <0.000050	<u>s</u> Er	<u>M</u> Lu 0.00010	<u>M</u> Re 0.010	<u>M</u> Tb <0.000030
<u>M</u> As <0.0010	<u>M</u> Eu 0.00050	<u>i</u> Mg	<u>M</u> Rh <0.00010	<u>M</u> Tl 0.00010
<u>M</u> Ba <0.0010	<u>M</u> Gd <0.00010	<u>M</u> Mn <0.00040	<u>M</u> Rb <0.20	<u>M</u> Th <0.00010
<u>M</u> Be <0.000050	<u>M</u> Ga <0.00010	<u>i</u> Hg	<u>M</u> Ru <0.00020	<u>M</u> Tm 0.0040
<u>M</u> Bi <0.000040	<u>M</u> Ge <0.00060	<u>M</u> Mo <0.00020	<u>M</u> Sm <0.00010	<u>M</u> Sn <0.00050
<u>M</u> B <0.0070	<u>M</u> Au 0.00030	<u>M</u> Nd <0.00020	<u>M</u> Sc <0.0010	<u>M</u> Ti <0.0050
<u>M</u> Cd <0.00030	<u>M</u> Hf <0.010	<u>Q</u> Ni <0.010	<u>Q</u> Se <0.20	<u>i</u> W
<u>Q</u> Ca 0.030	<u>M</u> Ho 0.0020	<u>M</u> Nb <0.000050	<u>Q</u> Si <0.020	<u>M</u> U <0.00020
<u>M</u> Ce <0.00050	<u>Q</u> In <0.030	<u>n</u> Os	<u>M</u> Ag <0.00020	<u>M</u> V <0.00020
<u>M</u> Cs <0.000030	<u>M</u> Ir <0.00050	<u>M</u> Pd <0.00050	<u>Q</u> Na <0.050	<u>M</u> Yb 0.0020
<u>M</u> Cr <0.00050	<u>Q</u> Fe <0.020	<u>Q</u> P <0.050	<u>M</u> Sr 0.00070	<u>M</u> Y <0.0040
<u>M</u> Co <0.00030	<u>M</u> La 0.00034	<u>M</u> Pt <0.00020	<u>n</u> S	<u>M</u> Zn 0.033
<u>M</u> Cu <0.00060	<u>M</u> Pb 0.0014	<u>n</u> K	<u>M</u> Ta <0.010	<u>M</u> Zr <0.00050

M - checked by ICP-MS

Q - checked by ICP-OES

i - spectral interference

n - not checked for

s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.033 g/mL

QA:KL Rev. 05/03/2004

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Gaine
Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
Catalog Number: CGTM1-1 and CGTM1-5

1000 µg/mL Thulium in 3.5% HNO₃ (abs)

Lot Number: T-QTM01039

Starting Material: Tm₂O₃
Starting Material Purity: 99.999%
Starting Material Lot No: 431-0001

CERTIFIED VALUE: 994 µg/mL

The certified value is the average of the classical wet assay and instrument analysis unless otherwise specified. All standards are accurate to a relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level for a period of 1 year. (See expiration date below)

Classical Wet Assay: 996 µg/mL

Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.3% at the 95% confidence level.

Instrument Analysis: 992 µg/mL

Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3160a

Sufficient number of sample measurements were made to give a minimum relative precision of ± 0.5% at the 95% confidence level.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

Q	Al	i	M	Dy	<0.0006	M	Li	<0.001	M	Pr	<0.00003	M	Te	<0.003
M	Sb	<0.00005	M	Er	<0.0005	M	Lu	0.0012	M	Re	0.0029	M	Tb	<0.00003
M	As	<0.001	M	Eu	<0.0003	Q	Mg	<0.01	M	Rh	<0.0001	M	Tl	<0.0001
M	Ba	<0.001	M	Gd	<0.0001	M	Mn	<0.0004	M	Rb	<0.2	M	Th	0.0004
M	Be	<0.00005	M	Ga	<0.0001	Q	Hg	i	M	Ru	<0.0002	s	Tm	
M	Bi	0.0003	M	Ge	<0.0006	M	Mo	<0.0002	M	Sm	<0.0001	M	Sn	<0.0005
M	B	<0.007	M	Au	<0.0003	M	Nd	<0.0002	M	Sc	0.0085	M	Ti	<0.005
M	Cd	<0.0003	M	Hf	<0.0002	Q	Ni	<0.01	Q	Se	<0.4	M	W	<0.001
Q	Ca	0.02	M	Ho	<0.00005	M	Nb	<0.00005	Q	Si	i	M	U	<0.0002
M	Ce	0.0005	Q	In	i	n	Os		M	Ag	<0.0002	M	V	<0.0002
M	Cs	<0.00003	M	Ir	<0.0005	M	Pd	<0.0005	Q	Na	i	M	Yb	0.015
M	Cr	<0.0005	Q	Fe	<0.02	Q	P	<0.05	M	Sr	<0.00005	M	Y	<0.004
M	Co	<0.0003	M	La	<0.00005	M	Pt	<0.0002	n	S		M	Zn	<0.002
M	Cu	<0.0006	M	Pb	<0.0003	n	K		M	Ta	<0.0007	M	Zr	<0.0005

M - checked by ICP-MS Q - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.027 g/mL

QA:KSL Rev. 02/20/04

(over)



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701

Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903

Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Haines

Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
Catalog Number: CGYB1-1 and CGYB1-5

1000 µg/mL Ytterbium in 5% HNO₃ (abs)

Lot Number: T-YB01028

Starting Material: Ytterbium Oxide
Starting Material Purity: 99.999%
Starting Material Lot No: YB-0-5-012

CERTIFIED CONCENTRATION: 1001 ± 2 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2(\sum s_i^2)^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum s_i$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 1001 ± 2 µg/mL
Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate.

Instrument Analysis: 1001 ± 4 µg/mL
Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3116a.

The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

<u>Q</u> Al <0.03	<u>M</u> Dy 0.0007	<u>M</u> Li <0.001	<u>M</u> Pr <0.00003	<u>M</u> Te <0.003
<u>M</u> Sb <0.00005	<u>M</u> Er <0.0005	<u>M</u> Lu 0.017	<u>M</u> Re <0.04	<u>M</u> Tb <0.00003
<u>M</u> As <0.001	<u>M</u> Eu <0.0003	<u>Q</u> Mg <0.01	<u>M</u> Rh <0.0001	<u>M</u> Tl 0.0002
<u>M</u> Ba <0.001	<u>M</u> Gd <0.0001	<u>M</u> Mn <0.0004	<u>M</u> Rb <0.02	<u>M</u> Th <0.0001
<u>M</u> Be <0.00005	<u>M</u> Ga <0.0001	<u>Q</u> Hg i	<u>M</u> Ru <0.0002	<u>M</u> Tm <0.00004
<u>M</u> Bi <0.00004	<u>M</u> Ge <0.0006	<u>M</u> Mo <0.0002	<u>M</u> Sm <0.0001	<u>M</u> Sn <0.0005
<u>M</u> B <0.007	<u>M</u> Au <0.0003	<u>M</u> Nd <0.0002	<u>M</u> Sc <0.001	<u>M</u> Ti <0.005
<u>M</u> Cd <0.0003	<u>M</u> Hf <0.0002	<u>Q</u> Ni <0.01	<u>Q</u> Se <0.2	<u>M</u> W <0.001
<u>Q</u> Ca <0.01	<u>M</u> Ho <0.00005	<u>M</u> Nb <0.00005	<u>Q</u> Si <0.02	<u>M</u> U <0.0002
<u>M</u> Ce <0.0005	<u>Q</u> In <0.03	<u>n</u> Os	<u>M</u> Ag <0.0002	<u>M</u> V <0.0002
<u>M</u> Cs <0.00003	<u>M</u> Ir 0.015	<u>M</u> Pd <0.0005	<u>Q</u> Na <0.05	<u>s</u> Yb
<u>M</u> Cr <0.0005	<u>Q</u> Fe <0.02	<u>Q</u> P <0.05	<u>M</u> Sr <0.05	<u>M</u> Y 0.0005
<u>M</u> Co <0.0003	<u>M</u> La <0.00005	<u>M</u> Pt <0.0002	<u>n</u> S	<u>M</u> Zn <0.002
<u>M</u> Cu <0.0006	<u>M</u> Pb 0.001	<u>n</u> K	<u>M</u> Ta <0.0007	<u>M</u> Zr <0.0005

M - checked by ICP-MS O - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.034 g/mL

(over)

QA:KSL Rev. 02200206



Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701
Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903
Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Gaine

Quality Assurance Manager



Certificate of Analysis



CUSTOM-GRADE SOLUTION
Catalog Number: CGLU1-1 and CGLU1-5

1000 µg/mL Lutetium in 1.4% HNO₃ (abs)

Lot Number: T-LU01034

Starting Material: Lutetium Oxide
Starting Material Purity: 99.99862%
Starting Material Lot No: 99193/01

CERTIFIED CONCENTRATION: 997 ± 3 µg/mL

The Certified Value is based upon the most precise method used to analyze this CRM. The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty:

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{Uncertainty } (\pm) = \frac{2[(\sum s_i)^2]^{1/2}}{(n)^{1/2}}$$

(\bar{x}) = mean x_i = individual results n = number of measurements $\sum S_i$ = The summation of all significant estimated errors.

Classical Wet Assay: 997 ± 3 µg/mL
Method: EDTA Titration vs NIST SRM 928 Lead Nitrate.

Instrument Analysis: 997 ± 5 µg/mL
Method: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) vs NIST SRM 3130a.

The independent samples t-test was used to determine if there is agreement between the above assay methods at the 95% confidence interval. Both methods were compared and showed agreement within the stated uncertainties. This agreement is a confirmation of the accuracy of this CRM.

TRACE METALLIC IMPURITIES DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES IN µg/mL:

Custom-Grade solutions tested for trace metallic impurities by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

Q Al 0.0010	M Dy <0.0061	Q Li <0.000030	M Pr <0.00030	M Te <0.031
M Sb <0.00051	M Er <0.0051	s Lu	M Re <0.0011	M Tb <0.00030
M As <0.011	M Eu <0.0031	Q Mg <0.000060	M Rh <0.0011	M Tl <0.0011
M Ba <0.011	M Gd <0.0011	M Mn <0.0041	M Rb <0.0011	M Th <0.0011
Q Be <0.000010	M Ga <0.0011	i Hg	M Ru <0.0021	M Tm <0.00040
M Bi <0.00040	M Ge <0.0061	M Mo <0.0021	M Sm <0.0011	M Sn <0.0051
Q B 0.0017	M Au <0.0031	M Nd 0.0044	M Sc 0.0013	M Ti <0.051
M Cd <0.0031	M Hf <0.0021	Q Ni <0.0030	M Se <0.0081	M W <0.011
Q Ca 0.0016	M Ho <0.00051	M Nb <0.00051	Q Si <0.050	M U <0.0021
M Ce <0.0051	M In <0.011	n Os	M Ag 0.0011	M V <0.0021
M Cs <0.00030	Q Ir <0.010	M Pd <0.0051	Q Na 0.0044	Q Yb 0.00016
M Cr <0.0051	Q Fe 0.0011	Q P <0.0030	Q Sr <0.000040	M Y <0.041
M Co <0.0031	M La <0.00051	M Pt <0.0021	l S	M Zn <0.021
M Cu <0.0061	M Pb <0.0031	Q K 0.0017	M Ta <0.0071	M Zr <0.0051

M - checked by ICP-MS Q - checked by ICP-OES i - spectral interference n - not checked for s - solution standard element

ANALYZED DENSITY OF SOLUTION (measured at 22°C): 1.009 g/mL

(over)

Inorganic Ventures, Inc.

195 Lehigh Avenue • Suite 4 • Lakewood, NJ 08701
Orders: 800-669-6799 • FAX (732) 901-1903
Technical Support: 800-569-6799

Paul R. Gaines
Quality Assurance Manager

ANEXO II

Tablas de concentración de cada uno de los estándares de trabajos (STD-1 a STD-8)

Estándar	Elemento	A (μg)	B (g)	Concentración ($\mu\text{g/g}$)
STD 1	La	69.4478 \pm 0.0006	47.6035 \pm 0.0003	1.45888 \pm 0.00001
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	47.6035 \pm 0.0003	1.51773 \pm 0.00002
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	47.6035 \pm 0.0003	1.51227 \pm 0.00002
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	47.6035 \pm 0.0003	1.41251 \pm 0.00002
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	47.6035 \pm 0.0003	1.50281 \pm 0.00001
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	47.6035 \pm 0.0003	1.52650 \pm 0.00001
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	47.6035 \pm 0.0003	1.51820 \pm 0.00001
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	47.6035 \pm 0.0003	1.49930 \pm 0.00001
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	47.6035 \pm 0.0003	1.51239 \pm 0.00002
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	47.6035 \pm 0.0003	1.50953 \pm 0.00002
	Er	72.4853 \pm 0.0010	47.6035 \pm 0.0003	1.52269 \pm 0.00002
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	47.6035 \pm 0.0003	1.51617 \pm 0.00001
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	47.6035 \pm 0.0003	1.51368 \pm 0.00001
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	47.6035 \pm 0.0003	1.48383 \pm 0.00002
STD 2	La	69.4478 \pm 0.0006	29.6792 \pm 0.0003	2.33995 \pm 0.00002
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	29.6792 \pm 0.0003	2.43434 \pm 0.00003
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	29.6792 \pm 0.0003	2.42557 \pm 0.00003
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	29.6792 \pm 0.0003	2.26557 \pm 0.00003
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	29.6792 \pm 0.0003	2.41040 \pm 0.00002
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	29.6792 \pm 0.0003	2.44840 \pm 0.00002
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	29.6792 \pm 0.0003	2.43509 \pm 0.00002
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	29.6792 \pm 0.0003	2.40478 \pm 0.00002
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	29.6792 \pm 0.0003	2.42577 \pm 0.00003
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	29.6792 \pm 0.0003	2.42118 \pm 0.00003
	Er	72.4853 \pm 0.0010	29.6792 \pm 0.0003	2.44229 \pm 0.00003
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	29.6792 \pm 0.0003	2.43183 \pm 0.00002
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	29.6792 \pm 0.0003	2.42785 \pm 0.00002
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	29.6792 \pm 0.0003	2.37996 \pm 0.00002

A: Concentración de 1 mL del estándar primario II

B: Peso del volumen de agua que se adicionó para diluir el mL de estándar primario II

Estándar	Elemento	A (μg)	B (g)	Concentración ($\mu\text{g/g}$)
STD 3	La	69.4478 \pm 0.0006	23.8013 \pm 0.0002	2.91781 \pm 0.00002
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	23.8013 \pm 0.0002	3.03551 \pm 0.00003
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	23.8013 \pm 0.0002	3.02458 \pm 0.00003
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	23.8013 \pm 0.0002	2.82506 \pm 0.00003
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	23.8013 \pm 0.0002	3.00566 \pm 0.00002
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	23.8013 \pm 0.0002	3.05305 \pm 0.00002
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	23.8013 \pm 0.0002	3.03645 \pm 0.00002
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	23.8013 \pm 0.0002	2.99865 \pm 0.00002
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	23.8013 \pm 0.0002	3.02483 \pm 0.00003
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	23.8013 \pm 0.0002	3.01910 \pm 0.00003
	Er	72.4853 \pm 0.0010	23.8013 \pm 0.0002	3.04543 \pm 0.00003
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	23.8013 \pm 0.0002	3.03239 \pm 0.00002
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	23.8013 \pm 0.0002	3.02742 \pm 0.00002
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	23.8013 \pm 0.0002	2.96770 \pm 0.00002
STD 4	La	69.4478 \pm 0.0006	19.8097 \pm 0.0002	3.50574 \pm 0.00003
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	19.8097 \pm 0.0002	3.64716 \pm 0.00004
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	19.8097 \pm 0.0002	3.63403 \pm 0.00004
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	19.8097 \pm 0.0002	3.39431 \pm 0.00004
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	19.8097 \pm 0.0002	3.61130 \pm 0.00003
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	19.8097 \pm 0.0002	3.66823 \pm 0.00003
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	19.8097 \pm 0.0002	3.64829 \pm 0.00002
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	19.8097 \pm 0.0002	3.60288 \pm 0.00003
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	19.8097 \pm 0.0002	3.63432 \pm 0.00003
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	19.8097 \pm 0.0002	3.62744 \pm 0.00004
	Er	72.4853 \pm 0.0010	19.8097 \pm 0.0002	3.65908 \pm 0.00004
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	19.8097 \pm 0.0002	3.64341 \pm 0.00003
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	19.8097 \pm 0.0002	3.63744 \pm 0.00002
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	19.8097 \pm 0.0002	3.56569 \pm 0.00003

A: Concentración de 1 mL del estándar primario II

B: Peso del volumen de agua que se adicionó para diluir el mL de estándar primario II

Estándar	Elemento	A (μg)	B (g)	Concentración ($\mu\text{g/g}$)
STD 5	La	69.4478 \pm 0.0006	17.8723 \pm 0.0003	3.88578 \pm 0.00003
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	17.8723 \pm 0.0003	4.04253 \pm 0.00004
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	17.8723 \pm 0.0003	4.02798 \pm 0.00004
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	17.8723 \pm 0.0003	3.76226 \pm 0.00005
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	17.8723 \pm 0.0003	4.00278 \pm 0.00003
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	17.8723 \pm 0.0003	4.06588 \pm 0.00003
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	17.8723 \pm 0.0003	4.04378 \pm 0.00003
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	17.8723 \pm 0.0003	3.99345 \pm 0.00003
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	17.8723 \pm 0.0003	4.02830 \pm 0.00004
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	17.8723 \pm 0.0003	4.02068 \pm 0.00004
	Er	72.4853 \pm 0.0010	17.8723 \pm 0.0003	4.05574 \pm 0.00004
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	17.8723 \pm 0.0003	4.03837 \pm 0.00003
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	17.8723 \pm 0.0003	4.03175 \pm 0.00003
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	17.8723 \pm 0.0003	3.95222 \pm 0.00004
STD 6	La	69.4478 \pm 0.0006	14.8622 \pm 0.0003	4.67278 \pm 0.00004
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	14.8622 \pm 0.0003	4.86127 \pm 0.00005
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	14.8622 \pm 0.0003	4.84377 \pm 0.00005
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	14.8622 \pm 0.0003	4.52424 \pm 0.00005
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	14.8622 \pm 0.0003	4.81347 \pm 0.00004
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	14.8622 \pm 0.0003	4.88935 \pm 0.00004
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	14.8622 \pm 0.0003	4.86278 \pm 0.00004
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	14.8622 \pm 0.0003	4.80225 \pm 0.00004
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	14.8622 \pm 0.0003	4.84416 \pm 0.00005
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	14.8622 \pm 0.0003	4.83499 \pm 0.00005
	Er	72.4853 \pm 0.0010	14.8622 \pm 0.0003	4.87715 \pm 0.00005
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	14.8622 \pm 0.0003	4.85627 \pm 0.00004
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	14.8622 \pm 0.0003	4.84831 \pm 0.00004
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	14.8622 \pm 0.0003	4.75268 \pm 0.00004

A: Concentración de 1 mL del estándar primario II

B: Peso del volumen de agua que se adicionó para diluir el mL de estándar primario II

Estándar	Elemento	A (μg)	B (g)	Concentración ($\mu\text{g/g}$)
STD 7	La	69.4478 \pm 0.0006	12.9157 \pm 0.0003	5.37702 \pm 0.00006
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	12.9157 \pm 0.0003	5.59392 \pm 0.00007
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	12.9157 \pm 0.0003	5.57379 \pm 0.00007
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	12.9157 \pm 0.0003	5.20610 \pm 0.00007
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	12.9157 \pm 0.0003	5.53892 \pm 0.00006
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	12.9157 \pm 0.0003	5.62624 \pm 0.00006
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	12.9157 \pm 0.0003	5.59566 \pm 0.00006
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	12.9157 \pm 0.0003	5.52600 \pm 0.00006
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	12.9157 \pm 0.0003	5.57423 \pm 0.00006
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	12.9157 \pm 0.0003	5.56368 \pm 0.00006
	Er	72.4853 \pm 0.0010	12.9157 \pm 0.0003	5.61220 \pm 0.00006
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	12.9157 \pm 0.0003	5.58817 \pm 0.00006
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	12.9157 \pm 0.0003	5.57901 \pm 0.00006
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	12.9157 \pm 0.0003	5.46896 \pm 0.00006
STD 8	La	69.4478 \pm 0.0006	11.9038 \pm 0.0005	5.83410 \pm 0.00010
	Ce	72.2492 \pm 0.0011	11.9038 \pm 0.0005	6.06944 \pm 0.00011
	Pr	71.9891 \pm 0.0010	11.9038 \pm 0.0005	6.04759 \pm 0.00011
	Nd	67.2402 \pm 0.0012	11.9038 \pm 0.0005	5.64865 \pm 0.00011
	Sm	71.5388 \pm 0.0005	11.9038 \pm 0.0005	6.00976 \pm 0.00011
	Eu	72.6666 \pm 0.0003	11.9038 \pm 0.0005	6.10450 \pm 0.00011
	Gd	72.2717 \pm 0.0002	11.9038 \pm 0.0005	6.07133 \pm 0.00010
	Tb	71.3720 \pm 0.0003	11.9038 \pm 0.0005	5.99575 \pm 0.00010
	Dy	71.9949 \pm 0.0009	11.9038 \pm 0.0005	6.04808 \pm 0.00011
	Ho	71.8587 \pm 0.0010	11.9038 \pm 0.0005	6.03663 \pm 0.00011
	Er	72.4853 \pm 0.0010	11.9038 \pm 0.0005	6.08927 \pm 0.00011
	Tm	72.1749 \pm 0.0007	11.9038 \pm 0.0005	6.06319 \pm 0.00011
	Yb	72.0567 \pm 0.0002	11.9038 \pm 0.0005	6.05326 \pm 0.00010
	Lu	70.6353 \pm 0.0008	11.9038 \pm 0.0005	5.93386 \pm 0.00011

A: Concentración de 1 mL del estándar primario II

B: Peso del volumen de agua que se adicionó para diluir el mL de estándar primario II