

Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Química.

**Cuantificación de elementos de tierras raras, B, Sc, Y, Th y U, en
fluidos hidrotermales de baja temperatura mediante Apex Ω -
ICP-MS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERO QUÍMICO.

PRESENTA:

URIBE MONTER KEVIN DANIEL.

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Ernesto Hernández Mendiola.

Ciudad Universitaria, CD. MX., 2019.



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: Profesor: José Luz González Chávez.

VOCAL: Profesor: José Landeros Valdepeña.

SECRETARIO: Profesor: Ernesto Hernández Mendiola.

1er. SUPLENTE: Profesor: Blanca Rosa Bonilla Heredia.

2° SUPLENTE: Profesor: Alejandra Mendoza Campos.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAL ICPS-MS Y DE QUÍMICA ULTRAPURA, INSTITUTO DE GEOLOGÍA, LABORATORIO NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ernesto Hernández Mendiola.

SUSTENTANTE (S):

Kevin Daniel Uribe Monter.

Índice.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Resumen..... | 0 |
| Notaciones..... | 0 |
| 1. Introducción..... | 1 |
| Planteamiento del problema..... | 4 |
| Hipótesis..... | 4 |
| Objetivo general..... | 4 |
| Objetivo particular..... | 4 |
| 2. Marco teórico..... | 5 |
| 2.1. Geotermia y composición química de un fluido geotérmico..... | 5 |
| 2.2. Carbonatos..... | 6 |
| 2.2.1. Carbonatos pedogénicos..... | 6 |
| 2.3. Elementos de tierras raras (ETRs)..... | 7 |
| 2.3.1. Historia de ETRs..... | 8 |
| 2.3.2. Comportamiento químico de los ETR, B, Y, Sc, U y Th..... | 10 |
| 2.3.3. Aplicaciones de los ETRs..... | 10 |
| 2.4. Análisis químico..... | 11 |
| 2.4.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)..... | 12 |
| 2.4.2. Parámetros y condiciones para el uso óptimo del ICP-MS..... | 16 |
| 2.5. Sistema de desolvatación de alta eficiencia “Apex Ω ”..... | 17 |
| 2.6. Estudios geoquímicos para matrices salinas mediante ICP-MS..... | 17 |
| 2.7. Análisis de matrices carbonatadas mediante Apex-Spiro-ICP-MS..... | 19 |
| 2.8. Validación de un método..... | 20 |
| 3. Metodología..... | 22 |
| 3.1. Desarrollo y validación del método analítico..... | 22 |
| 3.2. Fluidos hidrotermales..... | 22 |
| 3.3. Carbonatos pedogénicos digeridos..... | 24 |
| 3.4. Acoplamiento de “Apex Ω ” y análisis cualitativo de muestras complejas..... | 26 |
| 3.4.1. Acoplamiento del sistema Apex Ω con ICP-MS..... | 26 |
| 3.5. Análisis cualitativo de ETR's, B, Sc, Y, Th y U mediante Apex- Ω -ICP-MS..... | 27 |
| 3.6. Validación parcial del método para el análisis de ETR's, B, Sc, Y, Th y U..... | 27 |
| 3.6.1. Intervalo Lineal (IL) e Intervalo de Trabajo (IT)..... | 27 |
| 3.6.2. Límite de Detección del Método (LDM)..... | 28 |
| 3.6.3. Límite de Cuantificación (LC)..... | 29 |
| 3.6.4. Sensibilidad..... | 29 |
| 3.6.5. Precisión y exactitud..... | 29 |
| 3.6.6. Repetibilidad..... | 30 |

| | | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.7. | Análisis de fluidos geotérmicos y carbonatos pedogénicos digeridos por Apex Ω -ICP-MS..... | 30 |
| 3.8. | Diagrama de metodología..... | 31 |
| 4. | Resultados y discusiones..... | 32 |
| 4.1. | Observaciones a los resultados de análisis de fluidos geotérmicos y de carbonatos pedogénicos, analizados directamente por ICP-MS..... | 32 |
| 4.2. | Acoplamiento del sistema Apex Ω con ICP-MS y análisis cualitativo..... | 34 |
| 4.3. | Validación del método..... | 40 |
| 4.4 | Análisis de fluidos hidrotermales y carbonatos pedogénicos con el sistema Apex- Ω -ICP-MS..... | 49 |
| 5. | Conclusiones..... | 52 |
| 6. | Bibliografía..... | 54 |
| | Anexo..... | 55 |

Índice de figuras.

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Tabla periódica resaltando los elementos lantánidos | 8 |
| Figura 2. Línea del tiempo de la historia de ETRs | 8 |
| Figura 3. Diagrama de simplificación de las piedras Cerita y la Ytterbia | 10 |
| Figura 4. Clasificación de métodos analíticos | 11 |
| Figura 5. Ejemplo de nebulizador | 13 |
| Figura 6. Proceso de la muestra dentro del plasma | 13 |
| Figura 7. Interfase y conos (sampler y skimmer) | 15 |
| Figura 8. Esquema simplificado del proceso en un ICP-MS | 16 |
| Figura 9. Comparación de los límites de detección obtenidos por sistemas de introducción de muestra en ICP-MS | 20 |
| Figura 10. Acoplamiento de sistema Apex Ω con ICP-MS | 26 |
| Figura 11. Salinidad en conos skimmer y sampler | 32 |
| Figura 12. A) Pérdida de la intensidad de ^{115}In debida a la saturación de conos | 33 |
| Figura 12. B) Pérdida de la intensidad de ^{187}Re debida a la saturación de conos. | 34 |
| Figura 13. Depósito de sales en cámara ciclónica de nebulizador..... | 35 |
| Figura 14. A) Ejemplo de optimización de equipo ICP-MS sin acoplamiento de Apex Ω | 36 |
| Figura 14. B) Optimización del equipo con acoplamiento de Apex- Ω | 36 |
| Figura 15. Comparación de parámetros relativos a la señal del ICP-MS | 38 |
| Figura 16. Curvas de calibración para análisis cualitativo... .. | 39 |
| Figura 17. Intervalo lineal con acoplamiento Apex- Ω -ICP-MS. | 42 |
| Figura 18. Intervalos de trabajo (IT 1, IT 2 e IT3) | 43 |

Índice de tablas.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Características de muestras de fluidos geotérmicos | 23 |
| Tabla 2. Concentraciones obtenidas para fluidos geotérmicos directamente de ICP-MS..... | 23 |
| Tabla 3. Muestras de carbonatos pedogénicos y roca caliza..... | 24 |
| Tabla 4. Concentraciones obtenidas para carbonatos pedogénicos directamente de ICP-MS | 25 |
| Tabla 5. Contratiempos y soluciones para el acoplamiento del Apex- Ω | 35 |
| Tabla 6. Contratiempos y soluciones durante el análisis con Apex- Ω -ICP-MS..... | 35 |
| Tabla 7. Concentraciones de la muestra C-mex con alta conductividad eléctrica, determinadas con acoplamiento del sistema Apex- Ω -ICP-MS | 40 |
| Tabla 8. Cálculo de LDM y LCM mediante blancos de método..... | 44 |
| Tabla 9. Concentraciones para BA a 0.5 ppb | 46 |
| Tabla 10. % Rec y % DPR para BA de 0.5 ppb..... | 47 |
| Tabla 11. Concentraciones para BA a 25 ppb | 48 |
| Tabla 12. %R y %DPR para BA a 25 ppb | 48 |
| Tabla 13. Concentraciones para BA a 500 ppb..... | 49 |
| Tabla 14. %Rec y %DPR para BA a 500 ppb | 49 |
| Tabla 15. Resultados de fluidos hidrotermales..... | 50 |
| Tabla 16. Resultados de carbonatos pedogénicos | 51 |

Resumen.

La cuantificación de elementos traza y ultratrazas en matrices complejas se ha vuelto una limitante en los estudios de la geoquímica aplicada, tanto instrumental como analíticamente.

Las investigaciones en el campo de la geotermia y en el de la paleoclimatología con enfoque al cambio climático global, comúnmente, se ven obstaculizadas al no poder acceder a datos analíticos duros que completen la información geoquímica requerida.

México cuenta con recursos geotérmicos abundantes, distribuidos a lo largo de su territorio, por lo cual existe una vasta comunidad que realiza estudios en este ámbito, tanto en sistemas de alta temperatura (mayores a 180 °C), como en sistemas de bajas temperaturas (de 30 a 90 °C), siendo estos últimos los más difíciles de estudiar, ya que sus fluidos presentan concentraciones ultratrazas de elementos índice en una matriz altamente salina, haciendo difícil la cuantificación correcta y confiable de estos trazadores geoquímicos (principalmente ETR, B, Sc, Y, Th y U).

Por otro lado, estudios en el campo de la paleoclimatología, comúnmente requieren de análisis geoquímicos en materiales geológicos que se desarrollaron en el pasado para entender la climatología del presente. No obstante, a lo largo de su historia, algunos materiales (como los carbonatos), han sido disueltos y reprecipitados para formar suelos, perdiendo parte de su huella de ETR, Th y U, complicando la cuantificación de estos indicadores geoquímicos.

Para poder analizar correctamente estos elementos, comúnmente se requieren metodologías que involucran separación con resinas de intercambio iónico, seguido de una pre-concentración. No obstante, estas metodologías además de que requieren mayor tiempo de preparación, implican mayor manipulación de muestra, comprometiendo la precisión y exactitud de los resultados. Recientemente, el desarrollo de sistemas de desolvatación de alta eficiencia (Apex Ω), ha permitido el análisis de muestras acuosas de matrices complejas (alta salinidad y/o altos sólidos disueltos), sin ningún tipo de pretratamiento, lo cual reduce el tiempo de preparación, la manipulación y el costo de los análisis.

De tal forma, el presente estudio tiene como finalidad utilizar un sistema de desolvatación de alta eficiencia (Apex Ω) acoplado a un Espectrómetro de Masas (ICP-MS) para desarrollar y validar un método de análisis de elementos de tierras raras (La - Lu), B, Sc, Y, Th y U, en muestras de matrices complejas. Una vez validada la metodología, se analizan muestras reales con matrices altamente salinas, como son los fluidos de sistemas geotérmicos de baja temperatura y los carbonatos pedogénicos, comparando las ventajas y desventajas de utilizar un sistema Apex Ω -ICP-MS contra un sistema tradicional de espectrometría de masas.

Notaciones.

% Rec

Porcentaje de recuperación.

° C

Unidad de grado Celsius.

μm

Micrómetro

μs/cm

microSiemens/cm

BA

Blanco adicionado.

BM

Blanco de método.

BR

Blanco de reactivo.

CaCl₂

Cloruro de calcio.

CaCO₃

Carbonato de calcio.

CC

Curva de calibración.

CO₂

Dióxido de carbono.

cps

Cuentas por segundo.

DPR

Diferencia porcentual relativa.

EPA

Environmental Protection Agency.

ET

Elementos traza.

ETRs

Elementos de tierras raras.

HCl
Ácido clorhídrico.

HNO₃
Ácido nítrico.

ICP-OES
Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

ICP-MS.
Espectrometría de masas con plasma inductivamente.

LC
Límite de cuantificación.

IL
Intervalo lineal.

ISO
International Organization for Standardization.

IT
Intervalo de trabajo.

IUPAC
International Union of Pure and Applied Chemistry.

K
Unidad de Kelvin.

LANGEM
Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía.

LDM
Límite de detección del método.

mm
Milímetro.

MWe
Megawatts electric.

NH₄OH
Hidróxido de amonio.

ppm
Partes por millón.

ppt
Partes por trillón.

1. Introducción.

Los seres humanos necesitamos de la energía para nuestras actividades diarias, comodidades y para el uso de la supervivencia como las industrias, refinерías, agricultura, etc. Existen diferentes formas de energía, una de ellas es la energía geotérmica.

La energía geotérmica también conocida como energía de la Tierra, es producto de un calor interno, heredado desde que nuestro planeta fue formado. Esta energía no presenta un riesgo al ambiente (ya que casi en su totalidad las emisiones son vapor de agua) y es útil para generar electricidad.

Dicha energía, fluye desde el interior de la Tierra hacia la superficie de la corteza, provocando cambios de temperatura a distintas profundidades, conocidos como gradientes geotérmicos (varían desde 30 hasta 200 °C), este flujo de calor calienta grandes extensiones de roca en la profundidad y se forman depósitos de fluidos calientes denominados yacimientos hidrotermales (Barragán, 2010).

Los yacimientos hidrotermales o geotérmicos se pueden clasificar en 3 sectores (Barragán, 2010):

- Yacimiento de alta entalpía: se encuentra en presión y alta temperatura (superior a 180 °C), su principal uso es la producción de electricidad.
- Yacimiento de media entalpía: su intervalo de temperatura se encuentra 180 – 100 °C, se usa para producción de electricidad mediante ciclos binarios.
- Yacimientos de baja entalpía: se encuentran en un intervalo de 100 – 30 °C.

En la actualidad, México cuenta con cuatro campos geotérmicos con una capacidad de alrededor de 931 MWe (2016), y la empresa privada “Grupo Dragón” cuenta con la operación del campo llamado “Domo San Pedro”, en el estado de Nayarit, con una capacidad de 10 MWe. A nivel mundial México se encuentra en la cuarta posición de capacidad geo-termoeléctrica. (CeMIEGeo, 2018).

Para realizar el estudio de un campo geotérmico, se requiere de un conjunto de ciencias aplicadas, pero principalmente de la Geología, la Geofísica y la Geoquímica. Esta última, nos permite estudiar la distribución, asociación y proporción de los elementos químicos en la corteza terrestre y cómo se movilizan a través de los diferentes compartimientos naturales (aire, tierra agua, etc.).

Por ejemplo, el estudio de los elementos de las tierras raras (ETR) en aguas subterráneas hidrotermales, puede proporcionar información sobre del origen, la temperatura original del fluido, la profundidad, los tipos de rocas encajonantes, los tiempos de residencia roca-agua, el tipo de ambiente (oxidante o reductor), la extensión del campo geotérmico, la edad de los fluidos, etc.

No obstante, debido a que la composición química de los fluidos de los sistemas geotérmicos de baja temperatura es altamente salina y con concentraciones muy bajas de ETR (partes por trillón o ppt), es difícil determinar la abundancia de ETR con técnicas convencionales y muchas veces se encuentran comprometidos los resultados de precisión y exactitud.

Otro ejemplo de matrices complejas en la determinación de ETR son los carbonatos pedogénicos¹. Por su naturaleza, este tipo de materiales contiene concentraciones muy bajas de ETR (ppt), además al disolverse dichos carbonatos, los fluidos presentan una matriz altamente salina, por lo que comúnmente para su análisis se requiere de columnas de separación y pre-concentración antes de analizarlos.

De tal forma, el presente estudio tiene como finalidad cuantificar adecuadamente ETR, B, Sc, Y, Th y U, en muestras de matrices complejas, como fluidos hidrotermales provenientes de un sistema geotérmico de baja temperatura ubicado en Juventino Rosas, Guanajuato, México; incluyendo las muestras de carbonatos pedogénicos provenientes de la península de Yucatán, utilizando un sistema de desolvatación de alta eficiencia ("Apex Ω ") acoplado a un Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Para tal efecto, primero se realizará el desarrollo analítico, una validación parcial y posteriormente se analizarán algunas muestras de fluidos geotérmicos de baja

¹ Carbonatos pedogénicos. Son los depósitos de carbonatos secundarios precipitados en el suelo.

temperatura y de carbonatos pedogénicos, para comparar los resultados generados mediante esta metodología con los resultados obtenidos sin ella.

Planteamiento del problema.

La cuantificación de elementos ultratraza en matrices complejas se ha vuelto una limitante en los estudios de la geoquímica, obstaculizando las interpretaciones, los avances y las aplicaciones en las Ciencias de la Tierra.

Hipótesis.

El acoplamiento de un sistema de desolvatación de alta eficiencia al ICP-MS, permitirá cuantificar concentraciones de elementos ultratraza que no se podían cuantificar mediante un sistema de espectrometría de masas tradicional.

Objetivo general.

Desarrollar y validar parcialmente un método de análisis de elementos de tierras raras (ETR) y otros elementos trazas, en fluidos altamente salinos mediante el acoplamiento Apex Ω -ICP-MS.

Objetivo particular.

- Desarrollar un método para analizar los ETR, B, Sc, Y, Th e U en fluidos geotérmicos de baja temperatura y en carbonatos pedogénicos.
- Estudiar las ventajas y desventajas de acoplar un sistema de desolvatación al ICP-MS.
- Analizar muestras naturales de fluidos geotérmicos y carbonatos pedogénicos mediante el sistema Apex Ω -ICP-MS.

2. Marco teórico.

2.1. Geotermia y composición química de un fluido geotérmico.

La palabra geotermia proviene del vocal griego geo, Tierra; y termos, calor. La energía geotérmica es la energía o calor que la Tierra transmite desde sus capas internas hacia la parte más externa de la corteza terrestre. (IDAE;IGME, 2008).

Las plumas de magma pueden subir a la superficie, gracias a que la corteza se agrieta, fractura o adelgaza formando volcanes; así, el calor del magma se transfiera a las rocas, las cuales, al estar en contacto con el agua subterránea, además de transferirle parte de la energía térmica, también le hereda una composición química.

Las especies químicas en los efluentes geotérmicos pueden ser divididas como (Barragán Reyes, 1993):

- Especies mayores. Se encuentran en una concentración alta y son las principales responsables de las reacciones químicas que ocurren en el sistema. Pueden encontrarse en concentraciones mayores a 10 000 ppm y por lo general se presentan en especies como: cloruros, sulfatos, sodio, calcio, magnesio, potasio y bicarbonato.
- Especies secundarias. Participan en menor grado en las reacciones químicas dominantes y su concentración máxima es de 1 000 ppm. Entre las especies se encuentran: aluminio, hierro, bromuros, manganeso, estroncio, carbonato, sílice, amoníaco y boro.
- Especies menores. Contribuyen a un grado menor en las reacciones y pueden encontrarse en concentraciones de 1 ppm. Se encuentran: arsénico, bario, cadmio, cesio, cobre, fluoruros, ácido sulfhídrico, yoduros, lantano, plomo, litio, mercurio, níquel, nitratos, fosfatos, rubidio, plata, zinc y zirconio.
- Especies traza. Contribuyen en menor escala en las reacciones, pero pueden tener un impacto en el ambiente, normalmente las concentraciones son menores a 0.01 ppm. En las aguas geotérmicas se han encontrado las siguientes especies traza: antimonio, berilio, bismuto, cerio, disprosio, erbio, europio, gadolinio, galio, iterbio, itrio, oro, hafnio,

indio, iridio, neodimio, niobio, osmio, paladio, platino, praseodimio, renio, rodio, rutenio, samario, escandio, selenio, tantalio, telurio, iterbio, talio, torio, tulio, titanio, tungsteno, uranio y vanadio.

2.2. Carbonatos.

En gran parte del mundo se encuentra inmensas secuencias de carbonatos, son una de las rocas más importantes que se pueden encontrar en cualquier sector de la tierra y están constituidos por la composición química de un metal con el grupo aniónico carbonato; las características principales es que poseen dureza media o baja, generalmente son blancos, pero también pueden ser transparentes o translúcidos. Los carbonatos tienen la característica de reaccionar con efervescencia en ácido clorhídrico, en frío y caliente. (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

2.2.1. Carbonatos pedogénicos.

Durante el transcurso del tiempo el suelo ha sufrido alteraciones químicas, físicas y biológicas por acciones del hombre o naturalmente, la naturaleza ha provocado una evolución en suelo llamado pedogénesis; ocasionando que el cambio también afecte a las rocas, las rocas carbonatadas son poligenéticas y su formación se puede explicar tomando como punto de partida un depósito sedimentario ya que, con el tiempo, por acción de la presión y la temperatura, llegue a transformarse en una roca metamórfica. (Gambuado).

Los carbonatos pedogénicos son los depósitos de carbonatos secundarios precipitados en el suelo. Existen dos procesos que están involucrados directamente con la formación de éstos, los cuales son (Cabadas H., 2016):

- Lixiviación de carbonatos primarios² a través del perfil de suelo (en los horizontes superiores, los carbonatos primarios son disueltos por el CO₂ enriquecido en agua y desplazados en solución a los horizontes más profundos donde precipitan).
- La transformación de ambientes superficiales de minerales primarios.

² Carbonatos primarios son aquellos formados por precipitación directa en ambientes acuosos o por fijación en estructuras biogénicas.

Por lo tanto, la formación de los carbonatos pedogénicos está influenciada por la disponibilidad de agua y la presión parcial del CO₂ proveniente de las raíces o materia orgánica en el suelo, la evolución geoquímica de un elemento traza en un mineral carbonatado cálcico, además lleva consigo la consideración de dos procesos principalmente: la incorporación del elemento traza en la estructura del CaCO₃ a partir del agua del mar y la evolución de éste en los ulteriores cambios físicos, químicos o biológicos en los sedimentos que se convierten en rocas sedimentarias.

Anteriormente se mencionó que los carbonatos pedogénicos son fáciles de digerir en HCl, ocasionando que, el digerido se conviertan en un fluido con alta salinidad y con una concentración de ETR aún menor que un carbonato primario. En este punto existe una similitud con los fluidos geotérmicos, ya que contienen una alta salinidad y una concentración de ETR aproximadamente en ppt.

La reacción que se genera es el CaCO₃ con presencia del HCl.



La efervescencia se produce gracias a la liberación de CO₂ en la reacción y se produce la sal CaCl₂.

2.3. Elementos de tierras raras (ETRs).

Las denominadas tierras raras son diecisiete metales pertenecientes al grupo IIIB de la tabla periódica, que comprende el grupo de lantánidos: cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio, escandio, itrio y lantano (Martínez, 2014).

| Grupo → | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|
| ↓ Período | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | 113 Uut | 114 Uuq | 115 Uup | 116 Uuh | 117 Uus | 118 Uuo | |
| Lantánidos | | | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | |
| Actínidos | | | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | |

Figura 1. Tabla periódica resaltando los elementos lantánidos

2.3.1. Historia de ETRs.

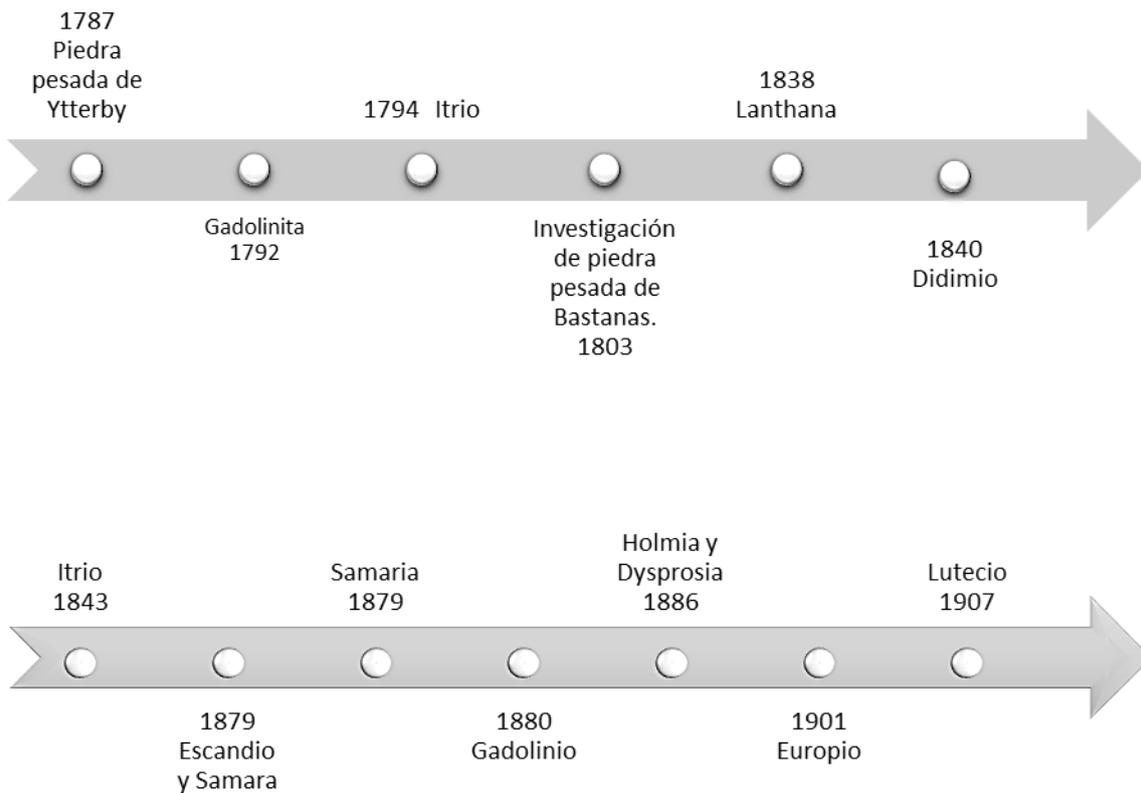


Figura 2. Línea del tiempo de la historia de ETRs.

1787. Carl Axel Arrhenius (1757-1824) encontró un extraño mineral negro en la villa de Ytterby, se propuso el nombre de ytterbia pensando que podría contener wolframio o bario.

1792. Johan Gadolin (1760-1852) confirmó que el mineral denominado ytterbia estaba compuesto por óxidos de silicio, aluminio y hierro, además contenía una proporción importante de un óxido todavía desconocido, por lo cual fue considerado como aluminio.

1803. Jons Jacob Berzelius (1779-1848) junto con Wilhelm Hisinger (1766-1852) intuyeron correctamente que el óxido desconocido en Ytterbia pertenecía a un nuevo elemento, denominaron ceria al óxido y cerio al elemento.

1838. Se detectó la presencia de un nuevo elemento asociado al cerio, llamándolo lanthana.

1840. Mosander separó el sulfato de lantano en dos fracciones, un óxido blanco, es decir óxido de lantano y el óxido desconocido Mosander lo nombró didimio.

1843. Mosander demostró que el óxido de itrio estaba compuesto por 3 óxidos, para el óxido más básico se mantuvo el nombre de yttria, la siguiente basicidad terbio y el menos básico erbio.

1879. Lars F. Nilson (1840- 1899) logró identificar espectroscópicamente la presencia de un nuevo elemento asociado al yterbio llamándolo escandio.

1879. Boisbaudran al agregar NH_4OH a una solución de didimio puro, detectó la precipitación de dos fracciones, concluyendo que una de ellas pertenecía a un nuevo elemento al que llamó samaria.

1880. Marignac investigó muestras de samarskita logrando la identificación de dos elementos: samario y un nuevo elemento al que nombraron gadolinio.

1886. Boisbaudran logró efectuar la separación del holmio en dos componentes, a los que llamó holmia y dysprosia.

1901 Eugene Demarcay (1852-1904) logró la identificación de europio.

1907 Urbain usó experimentos utilizando la xenotima como mineral de partida y logró efectuar la separación de dos elementos, al componente principal lo llamó neo-yterbio y al otro lo denominó lutecio (Barán, 2016).

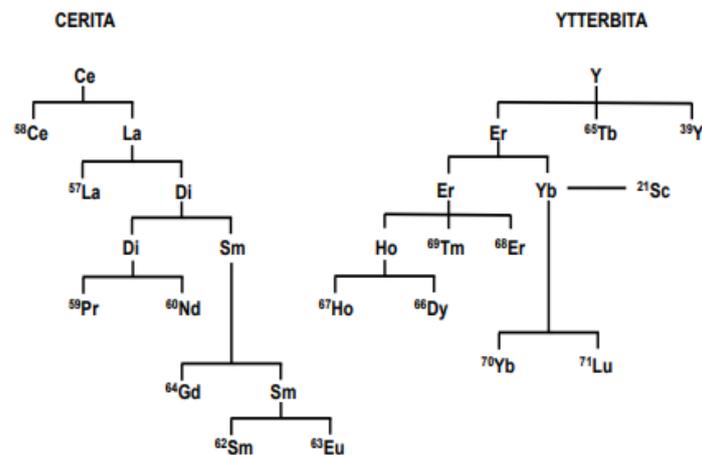


Figura 3. Diagrama de simplificación de las piedras Cerita y la Ytterbita (Barán, 2016).

2.3.2. Comportamiento químico de los ETR, B, Y, Sc, U y Th.

Las tierras raras se caracterizan por tener disponibles sus 7 orbitales f , los $4f$ en los lantánidos (grupo de quince elementos encabezados por el lantano hasta el hafnio), a excepción del lantano y los $5f$ en los actínidos (grupo de quince elementos desde el actinio hasta rutherfordio, además del radio); siendo el grupo de actínidos radiactivos, electropositivos y densos.

Por otro lado, con base en la estructura cristalina de las tierras raras, se les puede clasificar en cinco grupos: estructura hexagonal cerrada (hcp), hexagonal doble cerrada (shcp), cúbica centrada en las caras (fcc), cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y romboide (Galvis, 2017).

2.3.3. Aplicaciones de los ETRs.

Las aplicaciones más importantes se encuentran en la industria de cerámicos, catalizadores, iluminación, electrónica, medicina, metalurgia, energía nuclear y trazadores, entre otras. Por ejemplo, el Cerio y Erbio participan de la composición de aleaciones metálicas especiales; Neodimio, Holmio y Disproso son necesarios en cristales de láser; Iterbio y Terbio se aprovechan en la fabricación de burbujas magnéticas y dispositivos óptico-magnéticos.

2.4. Análisis químico.

Como dijo Aristóteles “Todos los hombres tienen naturalmente el deseo de saber..” y durante el paso del tiempo los hombres deseaban conocer o predecir las propiedades de un material y así poder aprovecharlas para su beneficio; la caracterización de un sólido o un fluido mediante distintos métodos analíticos tiene como finalidad conocer la composición, estructura, topología, topografía, morfología y las propiedades de éste; la caracterización está constituida a partir de la respuesta de un material al ser perturbado por una señal.

Al conjunto de técnicas que nos permitirá conocer cualitativamente y/o cuantitativamente la composición de cualquier material se les llaman métodos analíticos.

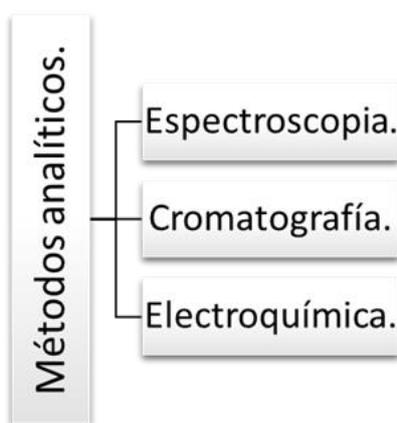


Figura 4. Clasificación de métodos analíticos.

Los métodos analíticos son una aplicación específica de una técnica para resolver un problema analítico, mientras que una técnica es un proceso científico que ayuda a proporcionar información acerca de la composición de las sustancias.

Las técnicas instrumentales se dividen en tres áreas principales: espectroscopía, electroquímica y cromatografía; ejemplo, la espectrometría atómica, ICP-OES e ICP-MS.

- Espectrometría de absorción atómica:

Es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos metálicos (analizando individualmente y no simultáneamente), consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud

de onda particular y esto se logra por la atomización de la muestra. Teniendo como límite de detección concentraciones en ppb (Universidad Complutense Madrid)

- ICP-OES.

El principio del instrumento es que los átomos en su estado fundamental son excitados a estados energéticos superiores, dichos átomos tienden a volver a su estado fundamental devolviendo la energía absorbida en forma de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda características.

Con esta técnica se pueden determinar simultáneamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica, una de las limitaciones del equipo es el análisis de ultratrazas, ya que el intervalo del equipo es en ppb (Agilent Technologies).

2.4.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

Es una técnica analítica utilizada principalmente en los laboratorios de análisis geoquímico, debido a que tiene la capacidad de cuantificar cantidades muy pequeñas llamadas traza (partes por billón, ppb) y ultratrazas (partes por trillón, ppt), dichos límites son más bajos que otras técnicas analíticas como fluorescencia de rayos x, espectrometría de emisión o absorción atómica; además de que los elementos de las muestras son medidos simultáneamente durante un tiempo aproximado de 3 min, haciéndolo un método analítico rápido.

Existen diferentes marcas y modelos de ICP-MS, por lo cual pueden llegar a variar diferentes aspectos del equipo, pero generalmente el principio del funcionamiento es similar, las muestras son previamente tratadas y acidificadas con HNO₃, después son introducidas por medio de mangueras de teflón con ayuda de una bomba peristáltica controlando su velocidad con ayuda del software del equipo. (Barros H.).

Al ser absorbida la muestra se inyecta por medio de un nebulizador de flujo cruzado el cual está fabricado de cuarzo (figura 4). El principio de los nebulizadores de flujo cruzado se basa en la formación de un *spray chambers* provocado por un flujo horizontal de gas también llamado *Carrier gas*, que pasa o cruza la parte superior de un tubo vertical, provocando una nube de pequeñas gotas (aproximadamente a 10 µm); cuando el flujo de gas con el aerosol entra

en el *spray chambers* existe un cambio en la dirección, provocando que las gotas mayores a 10 μm no puedan seguir, chocando con las paredes de la cámara de nebulización, la cual actúa como filtro de tamaños y velocidades de gotas.



Figura 5. Ejemplo de Nebulizador.

La cámara de nebulización está rodeada de una celda que funciona por efecto Peltier disminuyendo la temperatura a 3 $^{\circ}\text{C}$, favoreciendo las condiciones de formación de pequeñas gotas de niebla.

Una de las propiedades del ICP-MS es que tiene un plasma inductivamente acoplado, el cual su finalidad es deshidratar la muestra, atomizarla, excitar los átomos presentes e ionizarlos, esto se logra gracias a una temperatura de entre 6 000 y 8 000 K. El plasma necesita una fuente externa de energía en forma de campo electromagnético (llamada radiofrecuencia RC) para ionizar los átomos del gas a través de una bobina de inducción. (Barros H.).

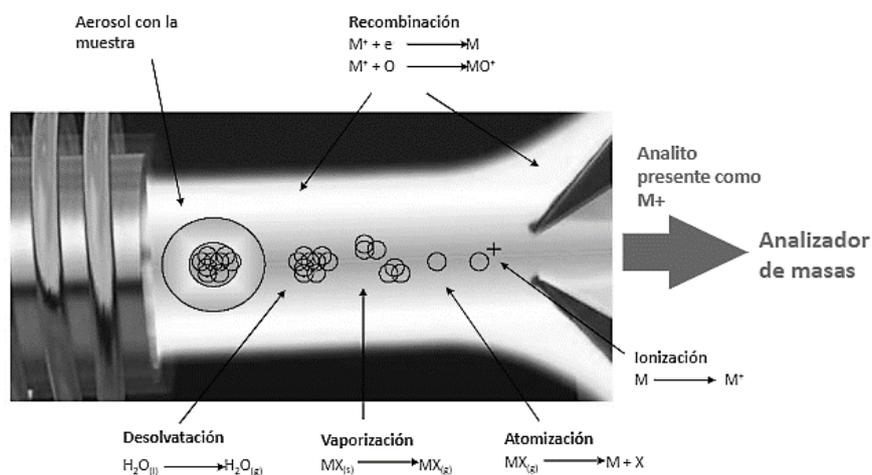


Figura 6. Proceso de la muestra dentro del plasma.

El plasma se forma en la antorcha, la cual se encuentra dentro de la bobina de inducción. La antorcha está elaborada de cuarzo para poder soportar la temperatura generada y consta de tres tubos concéntricos. En el capilar más fino se introduce la muestra en forma de niebla junto con argón; el segundo capilar es utilizado para el argón que es utilizado para el plasma. Por último, en el tercer tubo se inyecta el enfriador (carrier gas), estos dos últimos mantienen el plasma lejos de las paredes de la antorcha y así protegen la estructura de cuarzo.

El flujo de iones pasa a través de cámaras con presiones cada vez menores, esto se logra interponiendo entre el plasma y la primera cámara, llamada "cámara de expansión", que es un cono de níquel con un orificio de aproximadamente 1 mm de diámetro, disminuyendo la entrada de argón desde el exterior llamado sampler; con el software se manipula la posición de la antorcha con respecto a la entrada del cono, una vez superado al cono, el flujo de gas forma una estructura cónica que colisiona con el gas que ocupa el espacio causando que la temperatura se eleve. (Barros H.).

Un segundo cono metálico skimmer con un orificio de aproximadamente 0.4 mm se interpone antes de llegar a la siguiente cámara ya que sólo el material cercano al eje del chorro es representativo a la muestra introducida (Barros H.).

Al entrar la muestra junto con el argón se encuentra en la zona de baja presión, donde el siguiente paso es separar los iones de las especies neutras y de los electrones (producidos por la ionización), para esto existe una serie de lentes encargadas de la aceleración (lentes de extracción) y de la prefocalización, posteriormente se encuentra una lente que tiene como función sacar el haz del eje inicial para apartarlo de la trayectoria de las especies neutras y de la luz; el haz (sólo de iones) entra en otro lente iónico (cuadripolo), que el espacio utilizado para la célula de colisión (CCT).

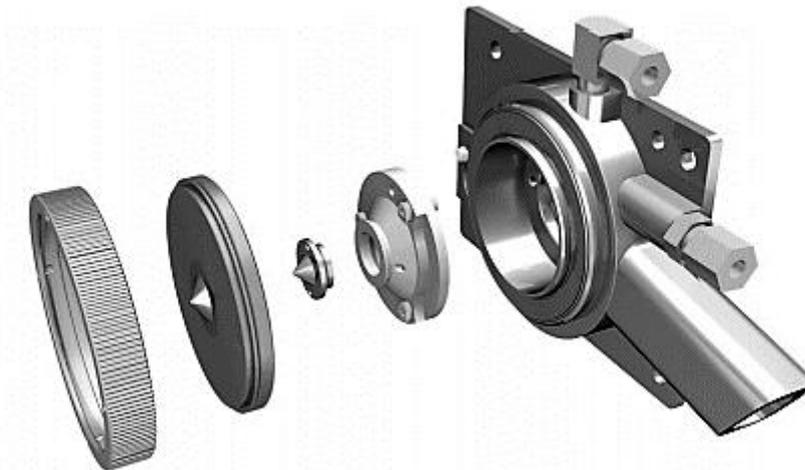


Figura 7. Interfase y conos (sampler y skimmer).

El CCT es utilizado para la reducción de especies moleculares. Se hace pasar el haz por un gas de baja masa a baja presión, por lo cual las colisiones entre los iones del haz y del gas de la CCT provocan la fragmentación de los iones poliatómicos disminuyendo las interferencias. Por último, existe un conjunto de lentes de enfoque, los cuales se encargan de optimizar la introducción del haz en el discriminador de masas.

El cuadrupolo electromagnético consiste en 4 barras metálicas montadas de forma equidistante entre ellas alrededor de una circunferencia, sometidas a una combinación de corriente continuas (DC) y alternas (RF). Con el voltaje suministrado por *DC* se consigue enfocar los iones en el eje y con *RF* se puede atraer y repeler a los iones, ocasionando que éstos se muevan circularmente a través del eje en forma de hélice (Barros H.).

Los iones se separan o se acercan a las barras de acuerdo con su relación carga/masa (m/e), por lo tanto pasarán a través del analizador y alcanzan el detector porque son atraídos por un alto voltaje. Los iones que colisionan con las barras se neutralizan y una gran parte son evacuados por las bombas de vacío.

El detector generalmente usa un multiplicador de electrones y está constituido por una serie de dinodos conectados a potenciales cada vez mayores conforme van recorriendo su interior. Cuando un ion colisiona con la superficie interior del primer dinodo, se emiten electrones secundarios que son atraídos por diferencia de potencial, por lo cual se generan cada vez más electrones secundarios gracias a un efecto en cascada.

2.4.2. Parámetros y condiciones para el uso óptimo del ICP-MS.

Existen diferentes factores que pueden afectar a la adecuada y óptima medición. La mayoría de los factores se pueden controlar por medio del software de la computadora; sin embargo, pueden existir diferentes fluctuaciones durante el análisis y principalmente son tres: en el bombeo de la muestra mediante la bomba peristáltica, en el desplazamiento de la nube (niebla) de la muestra dentro de la cámara de nebulización y las fluctuaciones que se producen en el plasma.

La sensibilidad del sistema está vinculada al deterioro de los conos *skimmer* y *sampler* por su uso o por una limpieza no adecuada, por lo cual se utiliza un patrón interno para monitorear la sensibilidad del equipo. Generalmente se usan trazadores internos como Sc, Y, Rh, In o Tb. Es importante que el trazador no se encuentre en la matriz a medir y se añada una concentración conocida.

La sintonización del equipo se realiza manualmente con una disolución de elementos con masa bajas, medias y altas a una concentración conocida (tunning). La disolución tuning pasa por el mismo proceso de una muestra con el objetivo de mejorar la respuesta al ruido y las cuentas por segundo, monitoreando que el cociente de masas 140/156 que corresponde al Ce/CeO e indicador de óxidos esté por debajo del 2 %. Este porcentaje se logra ajustando el flujo de argón. Existen otros dos factores importantes, los cuales son los dobles cargados que tienen que estar abajo del 3 %, al igual que los RSD.

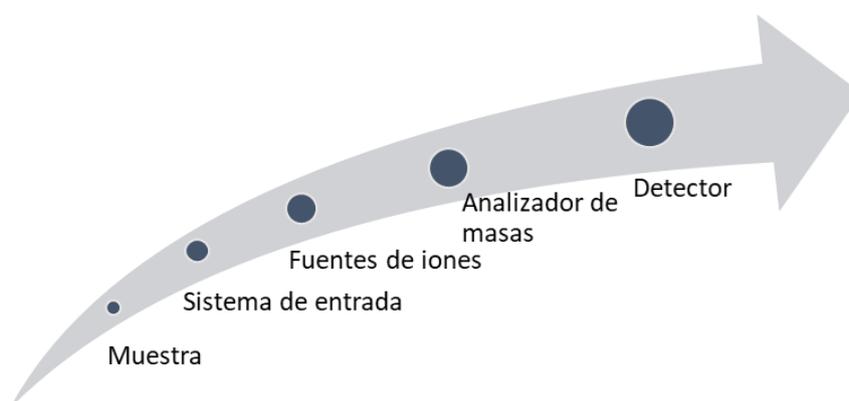


Figura 8. Esquema simplificado del proceso en un ICP-MS.

2.5. Sistema de desolvatación de alta eficiencia “Apex Ω ”.

Actualmente el sistema de desolvatación Apex Ω cuenta con el mayor rendimiento disponible de la introducción de muestra al ICP-MS. Tiene un enfriador por Peltier de varias etapas, combinado en serie con un desolvatador de membrana de fluopolímero (EPTFE) helicoidal que maximiza la sensibilidad del ICP-MS y reducción de óxidos. La principal novedad es que la membrana está integrada en el equipo y no se necesita acoplar.

Las principales características son:

- Software que controla la temperatura del: spray chamber, desolvatador y condensador.
- Maximiza la intensidad gracias a que aumenta la eficiencia del transporte de la muestra y la cantidad del aerosol.
- Minimiza óxidos e interferencias.

La muestra se inyecta con un nebulizador de PFA en una cámara de pulverización ciclónica calentada aproximadamente a 140 °C, la muestra evaporada sale por la parte interior de la cámara y pasa a la primera parte de la condensación (un tubo el cual es ventilado por aire a temperatura ambiente), la segunda parte de la condensación consiste en enfriar a -5 °C.

El vapor de disolvente se condensa en las paredes del condensador y se drena mediante una bomba peristáltica, el aerosol seco en la salida se transporta al inyector de una antorcha del ICP-MS a través del desolvatador de membrana. El aerosol seco contiene más del 90 % del analito de la muestra.

2.6. Estudios geoquímicos para matrices salinas mediante ICP-MS.

- Estudios geoquímicos- geotérmicos utilizando ETR's, B, Sc, Y, Th y U como herramientas.

Se realizó una búsqueda bibliográfica encontrando el siguiente artículo: “Determinación de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metodología. (Juan V., 2017).

Determinaron 12 ETR presentes en muestras de mineral Davidita obtenidas en los sectores de Sierras Aspera y Veracruz ubicados en Chile. El estudio se dividió

en diferentes partes: la digestión de las muestras y la separación de elementos por cromatografía de intercambio catiónico en columna utilizando como resina Dowex 50W-X8, teniendo una recuperación de los analitos entre 90 y 102 %. Al término se analizaron mediante ICP-OES.

Para validar el método se consideró exactitud, límite de detección y cuantificación utilizando la técnica de ICP-OES debido a la rapidez, estabilidad y alta sensibilidad (Juan Villalobos, 2016).

- Estudios geoquímicos-geotérmicos de ETR's y ET por medio de ICP-MS.

Se realizó una búsqueda bibliográfica encontrando el siguiente artículo:

“Desarrollo y aplicación de nuevos métodos avanzados en geoquímica de fluidos y alteración hidrotermal para exploración de sistemas geotérmico”.

El principal objetivo fue desarrollar nuevas metodologías geoquímicas confiables y precisas para la aplicación de sistemas geotérmicos que puedan estar relacionados con la presencia de los sistemas de roca seca caliente. Por lo tanto, entre los nuevos métodos con posibilidades de desarrollo y aplicación se encuentra: “el análisis del comportamiento geoquímico de la composición de elementos traza presentes en fluidos y rocas de sistemas geotérmicos”.

El conocimiento de la abundancia de las ETR permite inferir el origen de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias debido a que están presentes en bajas concentraciones en la mayoría de los minerales, sus abundancias relativas pueden reflejar la interacción de propiedades químicas únicas con diversos procesos geoquímicos que dominan en el manto superior y en la corteza terrestre; utilizando metodologías analíticas con alta sensibilidad para alcanzar límites de detección requeridos por los niveles de concentración presentes en fluidos geotérmicos como ICP-MS (CeMIEGeo, 2018).

2.7. Análisis de matrices carbonatadas mediante Apex-Spiro-ICP-MS.

En un estudio previo (Aliaga-Campuzano, 2013), realizaron un trabajo en donde se analizaron ETR en aguas kársticas saturadas en CaCO_3 utilizando 3 equipos diferentes: ICP-MS Agilent 7500ce, ICP-MS thermo X-Series II y un sistema Apex, al cual se le acopla externamente una membrana de desolvatación (Spiro), en el que mediante el Apex-Spiro se pueden realizar un análisis directo sin un pretratamiento ya que aumentan la sensibilidad en un factor de 10x, lo que permite la cuantificación directa de ETR en el nivel de ppt y reducir la formación de MO^+ en el plasma.

En dicho estudio, se colectó una muestra de agua natural en el 2009 en la cueva Karmidas, Zapotitlán, Pue., que se utilizó como estándar. Las muestras de interés se recolectaron entre el 2007 y el 2008, donde todas las muestras se caracterizaron por tener concentraciones de Ca y Mg de 650 y 160 $\mu\text{g/g}$ (ó ppm), respectivamente.

Para validar los análisis, se utilizaron dos muestras de referencia de agua natural: SERMIN1 (agua salada) y VIDAC (carbonato sódico altamente mineralizado), donde ambas muestras se diluyeron 10 veces antes del análisis para representar mejor las concentraciones de ETR's.

En los resultados se observó que existe una pérdida de sensibilidad significativa para el análisis de ultra-traza de ETR's porque la formación de BaO^+ está fuertemente asociada con la carga de disolvente en el ICP-MS; donde el uso del nebulizador de alta eficiencia (Apex+N₂) aumento de 5-8 veces la sensibilidad en la reducción de interferencias y la detección de los elementos de interés, como se observa en la siguiente figura elaborada por (Aliaga-Campuzano J. B., 2013):

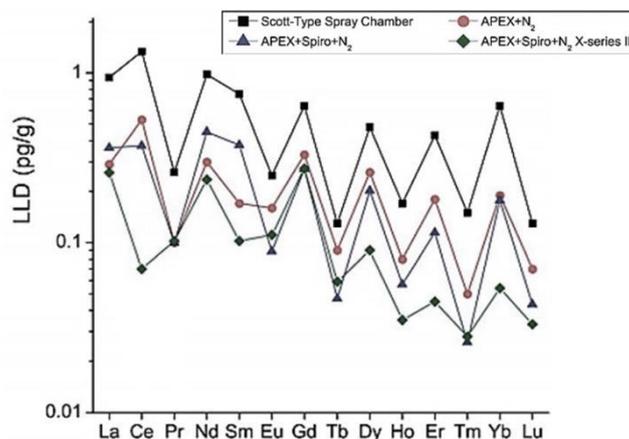


Figura 9. Comparación de los límites de detección obtenidos por sistemas de introducción de muestra en ICP-MS (modificada de *Aliaga-Campuzano et al., 2013*).

Los autores concluyen que existe un aumento de la sensibilidad y la mejora de los límites de detección para la cuantificación de las ETR's en las muestras de agua Karkásticas.

2.8. Validación de un método.

La validación es la confirmación mediante examen y entrega de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso previsto específico. Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados y permiten demostrar que es adecuado para un problema (Metrología, 2005).

El costo en algunas de las mediciones es elevado y en ocasiones con una duración prolongada, por lo mencionado anteriormente el resultado debe ser correcto y comprobable. Por lo cual debe validarse un método cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso de un problema analítico específico y el alcance de la validación dependerá de las instalaciones del laboratorio, instrumentación, operadores y circunstancias en las cuales el método será utilizado (Metrología, 2005).

Para que los resultados de la validación sean confiables, los diseños empleados deben ajustarse a algunas guías y/o documentos técnicos emitidos por Instituciones, Comités y/o publicaciones reconocidas internacionalmente.

Las guías de EURACHEM y de IUPAC consideran situaciones que en general pueden presentarse en un laboratorio. (Ciencia y Tecnología para el desarrollo, 2009).

3. Metodología.

3.1. Desarrollo y validación del método analítico.

El Laboratorio de Geoquímica Multielemental de ICP-MS y de Química Ultrapura del LANGEM, está compuesto por un área Clase 100 (atmósfera de <100 PM₅/m³) y clase 10 (atmósfera de <10 PM₅/m³). En el área clase 100 se realiza la preparación de las muestras. Cuenta con dos equipos purificadores de agua obteniendo agua ultrapura de calidad (Tipo II); los ácidos son destilados en el laboratorio y los materiales utilizados son lavados previamente; todo lo anterior, garantiza que no exista contaminación durante la preparación y en el análisis con el espectrómetro ICP-MS marca: Agilent modelo: 7500-ce.

Por otro lado, se cuenta también con un sistema de desolvatación "APEX- Ω " de alta eficiencia. El equipo al tener acoplada internamente una membrana (a diferencia del APEX 1^{ra} generación), elimina moléculas de mayor tamaño y matrices complejas, suministrando al plasma del ICP-MS un aerosol más limpio y con menos agua. Lo que conlleva a que el plasma no pierda energía y pueda hacer más eficiente la ionización de los elementos, incrementando hasta en un orden de magnitud la intensidad de la señal del equipo.

3.2. Fluidos hidrotermales

De tal forma, al acoplar el APEX- Ω al ICP-MS, se puede realizar análisis de fluidos con matrices complejas y niveles de elementos trazas muy bajos (ppt o decenas de ppb), como es el caso de los fluidos geotérmicos de baja temperatura o los fluidos que resultan de la digestión de los carbonatos pedogénicos, los cuales son difíciles de analizar debido a que las concentraciones de ET y ETR se encuentran en el orden de partes por trillón (ppt).

Las muestras de fluidos hidrotermales de baja temperatura fueron muestreadas por la Dra. Ruth Esther Villanueva Estrada y el M. en C. Federico Landa Arreguín, del Instituto de Geofísica. Dichas muestras fueron obtenidas en diferentes sitios en un estudio llevado a cabo en el municipio de Juventino Rosas, Guanajuato, México.

Las muestras fueron rotuladas y caracterizadas fisicoquímicamente en el lugar, obteniéndose los siguientes datos:

Las muestras de fluidos hidrotermales se midieron a partir de una curva de calibración acuosa en el intervalo 0.5 a 50 ppb.

Las tablas muestran dos grupos de concentraciones, aquellas que son ultratrazas menores a 0.5 ppb's que son representadas en color negro y cursiva, ya que no son detectables por el equipo y son menores a nuestro primer punto de la curva de calibración; por otro lado, tenemos las concentraciones traza, que son mayores a 0.5 ppb pero menores de 50 ppb.

Con esta curva de calibración logramos cuantificar B, Sc y U, ya que se encuentran a una concentración mayor que los demás elementos; basado en dichos datos, se concluyó que el análisis de fluidos hidrotermales analizados directamente por ICP-MS, no puede detectar las concentraciones tan bajas de elementos índice presentes en las muestras.

El LDM (Límite de detección del método) para cada elemento de muestras acuosas en ICP-MS es de 0.1 ppb.

3.3. Carbonatos pedogénicos digeridos.

Muestras de carbonatos pedogénicos y muestras de rocas calizas, fueron tomadas por la Dra. Elizabeth Solleiro Rebolledo y se rotularon como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3. Muestras de carbonatos pedogénicos y roca caliza.

| Número de muestras | Clave de la muestra. | Número de muestras | Clave de la muestra. |
|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| 1 | KIM3 | 12 | PAYOIZ |
| 2 | C4aM5 | 13 | 2PW1 |
| 3 | 1C4aM5 | 14 | PAYO2 |
| 4 | C4PM4 | 15 | C5SV |
| 5 | CT3 | 16 | CTBK |
| 6 | MD-CT3 | 17 | COCO |
| 7 | MA-CT3 | 18 | MD-COCO |
| 8 | AD-CT3 | 19 | MA-COCO |
| 9 | RABA | 20 | AD-COCO |
| 10 | C4DM1 | 21 | M5 |
| 11 | C4DM1A | | |

Dichas muestras fueron analizadas en agosto de 2018 en el LAGEMI del Instituto de Geología, obteniéndose los siguientes valores:

Tabla 4. Concentraciones obtenidas para carbonatos pedogénicos directamente de ICP-MS.

| Nombre | 45/Sc | 89/Y | 139/La | 140/Ce | 141/Pr | 146/Nd | 147/Sm | 151/Eu |
|-----------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | ug/L | | | | | | | |
| KIM3. | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| C4AM5. | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| 1C4AM5. | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| C4PM4. | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| CT3. | 17.4 | 332.7 | 21.8 | 224 | 7.037 | 31.21 | 7.74 | <LDM |
| MDCT3. | 16.36 | 247.1 | 16.19 | 175.3 | <LDM | <LDM | 5.88 | <LDM |
| MA-CT3. | 15.82 | 253.4 | 16.29 | 164.6 | <LDM | <LDM | 5.71 | <LDM |
| ADM-CT3. | 15.56 | 221.4 | <LDM | 129.7 | <LDM | <LDM | 4.51 | <LDM |
| RABA. | <LDM | 422.6 | 52.98 | 392.4 | 13.38 | 54.57 | 10.79 | 2.25 |
| C4DM1. | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| C4DM1A.D | 10.88 | 39.99 | <LDM | 46.45 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| PAYOIZ.D | 6.183 | 316.1 | 56.83 | 541 | 13.56 | 50.62 | 8.99 | <LDM |
| 2PW1.D | 6.397 | 230.8 | 47.53 | 424 | 9.961 | 38.87 | 7.2 | <LDM |
| PAYO2.D | 9.528 | 962.4 | 136.3 | 1073 | 33.29 | 131.7 | 24.49 | 4.84 |
| C5SV.D | 11.65 | 135.1 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| CTVK.D | 6.695 | 99.19 | 26.56 | 214.4 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| COCO.D | 28.08 | 31.27 | <LDM | 53.36 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| MD-COCO.D | 28.86 | 33.38 | <LDM | 42.08 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| MA-COCO.D | 30.43 | 18.81 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| AD-COCO.D | 27.94 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| M5.D | 21.12 | 597.1 | 60.57 | 553.6 | 16.6 | 68.29 | 14.3 | 2.89 |

| Nombre | 157/Gd | 159/Tb | 163/Dy | 165/Ho | 166/Er | 169/Tm | 174/Yb | 175/Lu | 232/Th | 238/U |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | ug/L | | | | | | | | | |
| KIM3. | <LDM | <LDM |
| C4AM5. | <LDM | <LDM |
| 1C4AM5. | <LDM | <LDM |
| C4PM4. | <LDM | <LDM |
| CT3. | 7.61 | 1.38 | 8.93 | 1.96 | 5.37 | 0.8995 | 5.155 | 0.7537 | 181 | 4.28 |
| MDCT3. | 5.89 | 1.08 | 7.00 | 1.57 | 4.29 | 0.7348 | 4.251 | 0.622 | 166.4 | 4.36 |
| MA-CT3. | 5.75 | 1.37 | 6.83 | 1.89 | 4.33 | 1.21 | 4.291 | 1.066 | 135.5 | 4.22 |
| ADM-CT3. | <LDM | 1.16 | 5.95 | 1.67 | 3.93 | 1.10 | 4.021 | 0.9927 | 124 | 4.46 |

| Nombre | 157/Gd | 159/Tb | 163/Dy | 165/Ho | 166/Er | 169/Tm | 174/Yb | 175/Lu | 232/Th | 238/U |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | ug/L | | | | | | | | | |
| RABA. | 10.66 | 1.691 | 10.06 | 2.207 | 5.721 | 0.9012 | 4.765 | 0.7034 | 25.85 | 3.883 |
| C4DM1. | <LDM | <LDM |
| C4DM1A.D | <LDM | 41.03 | 4.85 |
| PAYOIZ.D | 8.31 | 1.26 | 7.26 | 1.57 | 4.14 | 0.7117 | 3.86 | 0.5476 | 106.20 | 12.69 |
| 2PW1.D | 7.13 | 1.09 | 6.44 | 1.40 | 3.7 | 0.5994 | 3.11 | 0.4575 | 27.38 | 7.59 |
| PAYO2.D | 23.86 | 3.64 | 21.32 | 4.65 | 11.95 | 1.849 | 9.56 | 1.34 | 147.1 | 6.86 |
| C5SV.D | <LDM | <LDM | <LDM | 0.8495 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| CTVK.D | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | 0.2562 | 1.241 | <LDM | <LDM | 7.43 |
| COCO.D | <LDM | 53.65 | 7.35 |
| MD-COCO.D | <LDM | 36.41 | 6.65 |
| MA-COCO.D | <LDM | 41.14 | 6.32 |
| AD-COCO.D | <LDM | 31.66 | 6.69 |
| M5.D | 13.95 | 2.21 | 13 | 2.81 | 7.30 | 1.164 | 6.44 | 0.9233 | 116.6 | 3.83 |

En la tabla 4 podemos diferenciar las concentraciones en negro con letra cursiva, ya que están por abajo de nuestro LDM; por lo tanto no son detectables por el equipo.

Se concluyó que las muestras carbonatadas pedogénicas no pueden ser analizadas directamente por el ICP-MS debido a su baja concentración.

3.4. Acoplamiento de “Apex Ω ” y análisis cualitativo de muestras complejas.

3.4.1. Acoplamiento del sistema Apex Ω con ICP-MS.

El acoplamiento se realizó en 3 pasos esenciales: la obtención de un tanque de nitrógeno además del tanque argón ya utilizado cotidianamente; el equipo Apex cuenta con una instrumentación que es conectada al tubo de transferencia del ICP-MS y por último la conexión del Carrier Gas y Makeup.



Figura 10. Acoplamiento de sistema Apex Ω con ICP-MS.

3.5. Análisis cualitativo de ETR's, B, Sc, Y, Th y U mediante Apex- Ω -ICP-MS.

Para el análisis por ICP-MS se prepararon dos Curvas de Calibración (CC) "mixta" empleando dos estándares: "ICP-MS-68A-A" e "ICP-MS-68A-B" marca High-Purity Standards, con una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ para cada analito (los elementos contenidos en cada estándar se encuentran en el anexo 2).

La CC mayor se preparó en un intervalo de concentraciones traza (de 0.5 a 50 ppb) ya que como observamos anteriormente algunos elementos como Y, Sc y B están en concentraciones alrededor de 50 ppb.

Durante el análisis con acoplamiento se utilizó una CC menor en un intervalo ultratrazas (de 0.1 a 1 ppb); la muestra analizada representaba una mayor fuerza iónica que las demás muestras.

3.6. Validación parcial del método para el análisis de ETR's, B, Sc, Y, Th y U.

Con la finalidad de tener una matriz igualmente salina que los fluidos geotérmicos, se prepararon 2 litros de una disolución con la misma fuerza iónica que el agua de mar, siguiendo el método descrito en Limnology and Oceanography. El pesaje de las sales se realizó en la balanza analítica marca Mettler Toledo, modelo AB135-S y los registros se encuentran en el anexo 2. Dicha disolución salina, fue utilizada para preparar las curvas de calibración, los blancos de método, los blancos adicionados y los estándares de verificación, adicionando en cada caso, la alícuota de elementos de interés.

3.6.1. Intervalo Lineal (IL) e Intervalo de Trabajo (IT).

- Intervalo lineal (IL) según la AOAC-PVMC es el intervalo de concentraciones del analito dentro del cual los resultados de prueba obtenidos por el método son proporcionales a la concentración del analito.

En el extremo inferior del intervalo de concentraciones, los factores limitantes son los límites de detección o cuantificación y en el extremo superior las limitaciones son por las características de la respuesta del instrumento.

- Intervalo de trabajo (IT) según la IUPAC es el conjunto de valores del mensurado para los cuales se pretende que el error de un instrumento de medición caiga dentro de límites especificados.

Se preparó una curva de calibración (CC) con un intervalo de 0.001 – 1 000 ppb, después de su tratamiento y acondicionamiento se midió con el sistema Apex-Ω-ICP-MS, con la finalidad de verificar hasta qué intervalo la señal entregada por el equipo es proporcional al incremento en la concentración de los analitos.

Una vez verificado el IL del equipo, se seleccionó 3 niveles de intervalo de trabajo (IT) con base en las concentraciones de elementos de interés; los cuales son:

IT 1 (0.001 – 1.2 ppb), IT 2 (1.2 – 50 ppb) y IT 3 (100 – 1 000 ppb)

La curva de calibración correspondiente al IT, se analizó mediante el arreglo instrumental APEX-Ω-ICP-MS y después de realizar una regresión lineal con los datos obtenidos, se registró el coeficiente de correlación y se estableció como criterio de calidad, un coeficiente r^2 de al menos 0.990.

3.6.2. Límite de Detección del Método (LDM).

Cuando se realizan mediciones a niveles bajos del analito como en el análisis de trazas, es importante saber cuál es la concentración más baja del analito que puede diferenciarse de la señal del ruido de fondo; en otras palabras, es la concentración que puede ser detectada con certeza por el método.

Según la IUPAC, un límite de detección del método se define como: el menor contenido que puede medirse con una certeza estadística razonable.

El LDM se determinó analizando 10 blancos de método donde la matriz es agua de mar artificial. Se calcula el valor promedio de los blancos de método (\bar{x}) y la desviación estándar (σ_{BM}). El LDM se expresa como (Metrología, 2005):

$$LDM = \bar{x} + 3(\sigma_{BM}).$$

La desviación estándar se calcula a partir de:

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i:1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

3.6.3. Límite de Cuantificación (LC).

Estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad.

Según la AOAC-PVMC un límite de cuantificación se define como: (El contenido) igual o mayor que el menor punto de concentración en la curva de calibración.

El LC se establece en relación con el LDM y es normalmente de 2 a 10 veces. Por lo tanto, (Metrología, 2005):

$$LC = 2 * LDM$$

3.6.4. Sensibilidad.

Según la IUPAC, la sensibilidad se define como: el cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo.

Puede ser expresada por la pendiente de la recta de regresión de calibración.

3.6.5. Precisión y exactitud.

- Precisión: según la IUPAC, la precisión se define como: una medida de la reproducibilidad de las mediciones dentro de una serie, es decir, la dispersión de una serie alrededor de un valor central.

[ISO 3534-1]

La precisión es la medida de cuán cerca o dispersos están los resultados unos de otros; se expresa como la varianza, a menor varianza mayor precisión.

- Exactitud: según la IUPAC, la exactitud se define como: 'Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado'.

[ISO 3534-1]

Se calcula el porcentaje de recuperación (R%), donde es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra; se calcula a partir de:

$$\% Rec = \frac{\text{Concentración encontrada en la matriz}}{\text{Concentración adicionada}} \times 100$$

La Eurachem recomienda utilizar 8 blancos adicionados para el cálculo de precisión y exactitud; por lo tanto, utilizando los intervalos de trabajo especificados anteriormente, se realizaron 3 lotes de 8 blancos adicionados (BA)

utilizando dos estándares: “ICP-MS-68A-A” e “ICP-MS-68A-B” marca High-Purity Standards, con una concentración de 10 µg/L para cada analito.

La concentración del analito debe ser cercana al punto medio de la curva de calibración por lo cual los BA serán: 0.5, 25 y 500 ppb.

3.6.6. Repetibilidad.

Según la IUPAC, la repetibilidad se define como: la precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempos corto.

[ISO 3524-1]

Se ordenaron los 8 resultados obtenidos en los BA en pares de manera aleatoria y se calculará la Diferencia Porcentual Relativa (DPR) de cada par de concentraciones obtenidas, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% DPR = \left(\frac{|x_1 - x_2|}{\frac{(x_1 + x_2)}{2}} \right) * 100$$

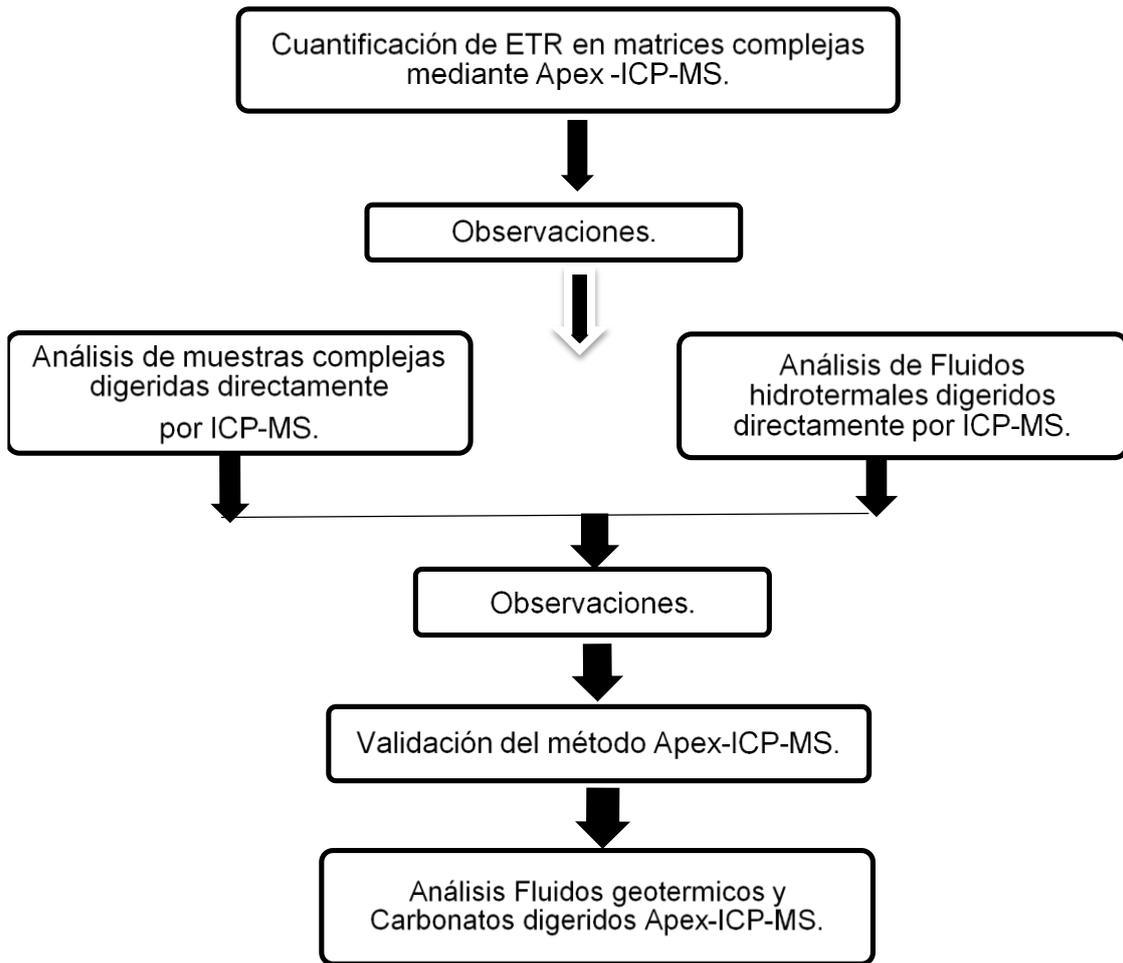
Donde x_1 y x_2 representan las concentraciones obtenidas en los BA.

El %DPR nos permite comparar las dispersiones entre dos distribuciones distintas.

3.7. Análisis de fluidos geotérmicos y carbonatos pedogénicos digeridos por Apex Ω-ICP-MS.

Los resultados mostrados en la tabla 4 muestran que se necesitan 3 intervalos de trabajo (IT); utilizados para el análisis de las muestras de los elementos de interés.

3.8. Diagrama de metodología.



4. Resultados y discusiones.

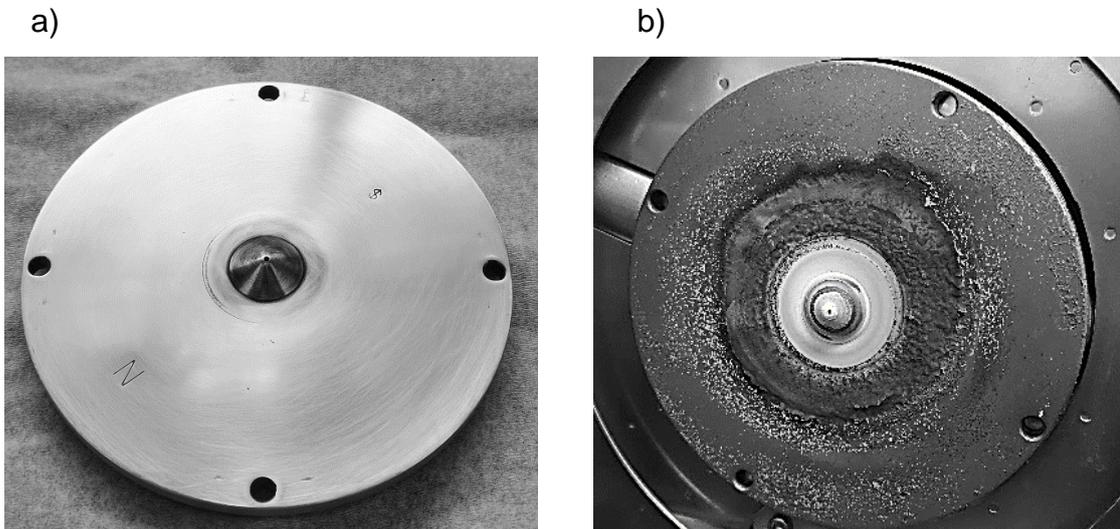
4.1. Observaciones a los resultados de análisis de fluidos geotérmicos y de carbonatos pedogénicos, analizados directamente por ICP-MS.

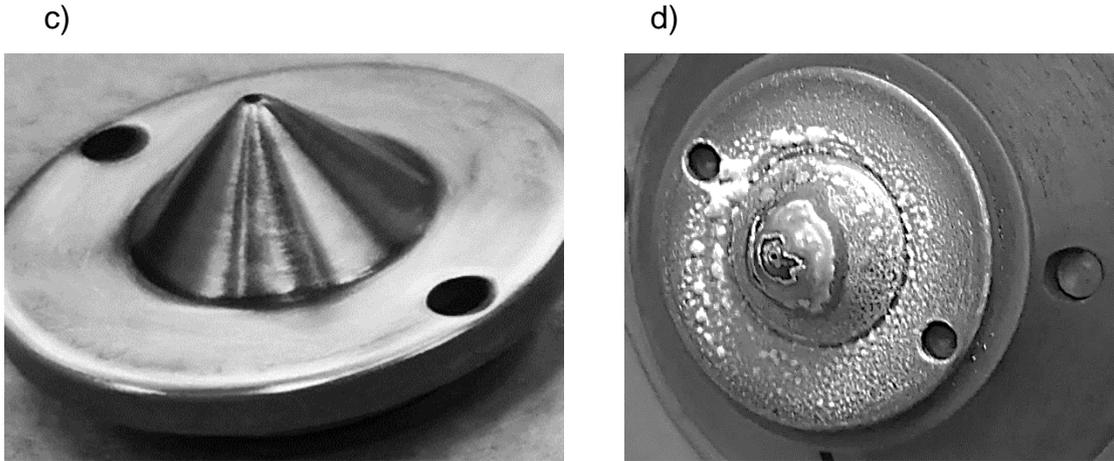
Como se mencionó en el capítulo 3 (Metodología), bajo condiciones normales de análisis, el ICP-MS está limitado para resolver elementos índices que se encuentran en concentraciones muy bajas (ppb o ppt), en matrices complejas (por ejemplo, con alta salinidad).

En la Figura 11 se puede observar el efecto de “saturación” de conos o depositación de sales alrededor de los orificios de los conos del ICP-MS (tanto sampler como skimmer), lo cual, afecta a la separación y filtración de los iones hacia los lentes que enfocan el haz iónico, cayendo la intensidad de la señal.

Figura 11. Salinidad en conos skimmer y sampler.

- a). Cono sampler limpio antes de análisis.
- b). Cono sampler después del análisis directo de muestras con alta salinidad.
- c). Cono skimmer limpio antes de análisis.
- d). Cono skimmer después del análisis directo de muestras con alta salinidad.





La saturación de los conos por efecto de la salinidad de la muestra es una causa común en la desviación en la precisión y la exactitud de los resultados, pero también la causa de que concentraciones pequeñas (ppt) de ciertos elementos no puedan resolverse.

En la figura 12 se puede observar cómo la señal de los estándares internos (^{115}In y ^{187}Re), “caen” debido a la saturación de los conos.

Figura 12. A) Pérdida de la intensidad de ^{115}In debida a la saturación de conos.

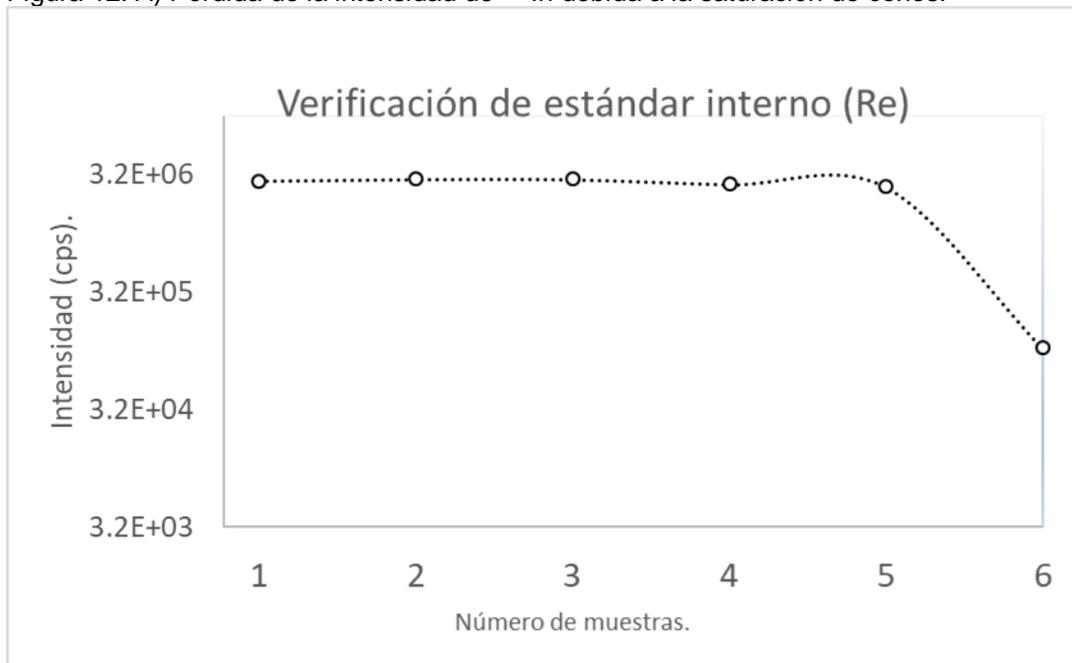
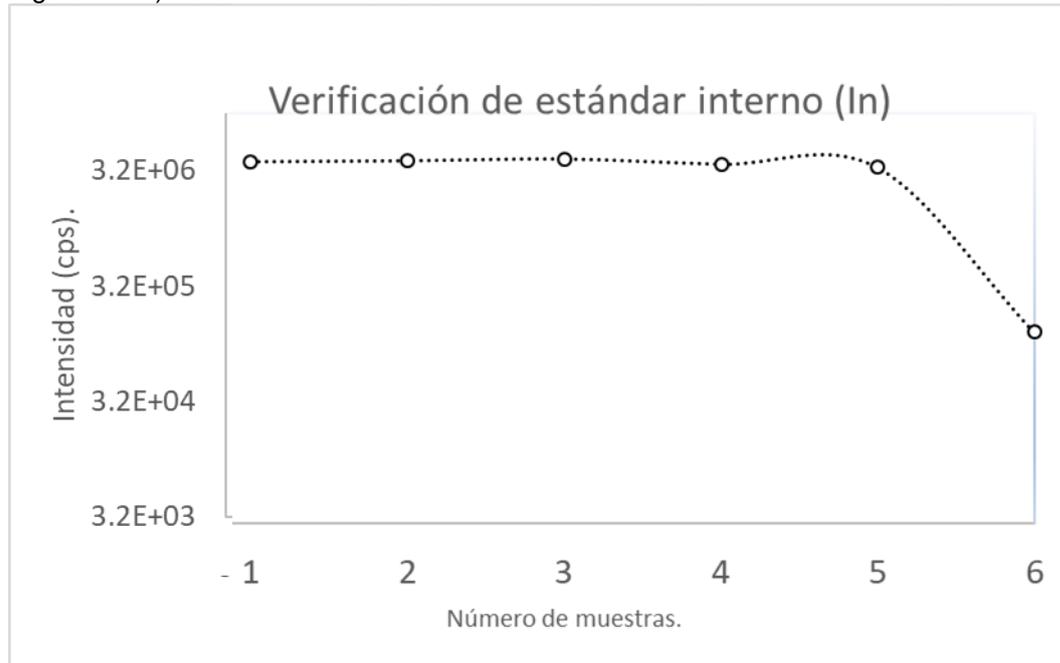


Figura 12. B) Pérdida de la intensidad de ^{187}Re debida a la saturación de conos.



Por lo observado anteriormente (figura 12 A y figura 12 B), no se pudo continuar el análisis ya que tenemos una pérdida de intensidad de hasta 2 órdenes de magnitud, llevando al cálculo erróneo de concentraciones.

4.2. Acoplamiento del sistema Apex Ω con ICP-MS y análisis cualitativo.

Como se mencionó en el apartado 2.7 de antecedentes, en 2013 Aliaga-Campuzano et al., reportaron la utilidad del acoplamiento SPIRO-APEX Ω -ICP-MS para el análisis directo de matrices carbonatadas. En dicho estudio, se mostró, aunque la metodología propuesta APEX-ICP-MS representa una herramienta indispensable, el acoplamiento de dichos sistemas, requiere de un arduo trabajo en la adaptación de la instrumentación, así como en el establecimiento de las mejores condiciones de funcionamiento y posteriormente, las mejores condiciones de análisis.

- Acoplamiento del sistema Apex Ω .

En las Tabla 5 y 6 se resumen los principales contratiempos que se presentaron para el acoplamiento del sistema APEX- Ω y después al comenzar con los análisis.

Tabla 5. Contratiempos y soluciones para el acoplamiento del Apex- Ω .

| Contratiempo | Solución |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Revisión del instructivo (en inglés) de funcionamiento. | Lectura, discusión, instalación de software, actualización de sistema operativo. |
| Traducción y adaptación de instructivo de laboratorio. | Realización de instructivo y diagrama de flujo |
| Falta de instalaciones de suministro de N_2 requerido para funcionamiento de APEX | Adquisición de tanque de N_2 y piezas (manómetro, conexiones, sellos, etc.) para la línea de alimentación de gas (N_2) hacia APEX. |

Tabla 6. Contratiempos y soluciones durante el análisis con Apex- Ω -ICP-MS.

| Contratiempo | Solución |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Condiciones iniciales del ICP-MS | Revisión de las partes instrumentales para evitar cambios de temperatura externa, fugas de transporte hacia el ICP-MS, etc. |
| Obstrucción en manguera de aspiración de muestra y depósito de sales en cámara de nebulización (Figura 12). | Pruebas con diferentes tubings para la aspiración de muestra con altos sólidos disueltos, ya que los capilares más delgados se obstruían. Se seleccionó el tubing de 0.5 mm de diámetro interno. |
| Estabilización de la señal de análisis. | Se verificaron las diferentes líneas de gases Ar_2 y N_2 , para identificar fluctuaciones debido a fugas o falta de presión en las tuberías. |
| Saturación de sal en cámara ciclónica de APEX Ω durante el análisis (Figura 11). | Se optó por medir la conductividad eléctrica de cada muestra como indicador de la salinidad. Las muestras mayores a $1\ 800\ \mu s/cm$ se deben diluir 1:10 para evitar saturación de cámara y conos. |

Figura 13. Depósito de sales en cámara ciclónica de nebulización.



Como se pudo observar en las Tablas 5 y 6, los contratiempos ocurrieron desde el inicio del acoplamiento y hasta el momento de realizar los análisis. Con la respectiva atención y dedicación se pudieron resolver los problemas en el menor tiempo posible.

Una vez solucionados los contratiempos se procedió al desarrollo del método para el análisis de los elementos de interés. Para lo cual, se inició con el análisis cualitativo mediante el acoplamiento Apex Ω -ICP-MS.

- Análisis cualitativo de una muestra con la mayor Conductividad Eléctrica (“C-mex” con 1,762 $\mu\text{s/cm}$).

El análisis cualitativo fue realizado utilizando una curva de calibración (CC) de cinco puntos con el blanco analítico (0.0, 0.8, 4.2, 8.3 y 83.3 ppt) y analizando la muestra de fluidos hidrotermales con la mayor fuerza iónica para observar el comportamiento del sistema Apex Ω -ICP-MS una vez acoplado y optimizado.

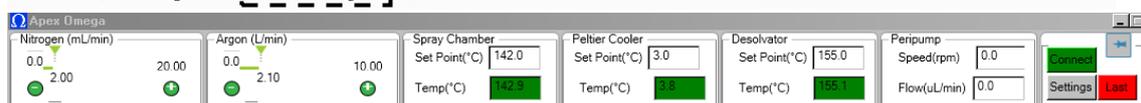
En la Figura 14a y 14b, se comparan las condiciones de sintonización del equipo (que representan la calificación del equipo previo al análisis), sin acoplamiento del sistema APEX (14a) y con acoplamiento de APEX (14b)

Figura 14. a) Ejemplo de optimización de equipo ICP-MS **sin acoplamiento** de Apex- Ω .

| Tuning Parameters | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ===Plasma Condition=== | ===Ion Lenses=== | ===Q-Pole Parameters=== |
| RF Power : 1600 W | Extract 1 : 3 V | AMU Gain : 125 |
| RF Matching : 1.77 V | Extract 2 : -170 V | AMU Offset : 126 |
| Smpl Depth : 6 mm | Omega Bias-ce : -26 V | Axis Gain : 1.0005 |
| Torch-H : 0.9 mm | Omega Lens-ce : -1 V | Axis Offset : -0.22 |
| Torch-V : -1.9 mm | Cell Entrance : -36 V | QP Bias : -5.5 |
| Carrier Gas : 0.85 L/min | QP Focus : -6 V | |
| Makeup Gas : 0.11 L/min | Cell Exit : -56 V | ===Detector Parameters=== |
| Optional Gas : --- % | | Discriminator : 3.5 |
| Nebulizer Pump : 0.11 rps | ===Octopole Parameters=== | Analog HV : 1870 |
| Sample Pump : --- rps | OctP RF : 150 V | Pulse HV : 1360 |
| S/C Temp : 1 degC | OctP Bias : -6 V | |

Figura 14. b) Optimización del equipo **con acoplamiento** de Apex- Ω .

| Tuning Parameters | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ===Plasma Condition=== | ===Ion Lenses=== | ===Q-Pole Parameters=== |
| RF Power : 1550 W | Extract 1 : -0.8 V | AMU Gain : 125 |
| RF Matching : 1.77 V | Extract 2 : -170 V | AMU Offset : 126 |
| Smpl Depth : 6.5 mm | Omega Bias-ce : -22 V | Axis Gain : 1.0005 |
| Torch-H : 0.7 mm | Omega Lens-ce : 0.4 V | Axis Offset : -0.22 |
| Torch-V : -1.8 mm | Cell Entrance : -40 V | QP Bias : -5.5 V |
| Carrier Gas : 0.96 L/min | QP Focus : -1 V | |
| Makeup Gas : 2 L/min | Cell Exit : -56 V | ===Detector Parameters=== |
| Optional Gas : --- % | | Discriminator : 3 m |
| Nebulizer Pump : 0.11 rps | ===Octopole Parameters=== | Analog HV : 1870 V |
| Sample Pump : --- rps | OctP RF : 150 V | Pulse HV : 1360 V |
| S/C Temp : 20 degC | OctP Bias : -6 V | |



Como se puede observar en dichas figuras, las condiciones del ICP-MS con y sin el acoplamiento son prácticamente las mismas, lo único que cambia notablemente, es el flujo de gas argón tanto de Carrier como de Make-up y la temperatura de la cámara de nebulización del ICP-MS (ya que ésta no se utiliza en el acoplamiento con APEX). Por otro lado, en la Figura 13b, podemos

observar también las condiciones del APEX ya acoplado al ICP-MS, lo cual es la diferencia sustancial entre ambos arreglos.

En la figura 13b, se observa la temperatura de la cámara de nebulización que es de 142.9 °C, lo cual permite que los fluidos dentro de ésta se vaporicen, haciendo más eficiente el transporte de la muestra.

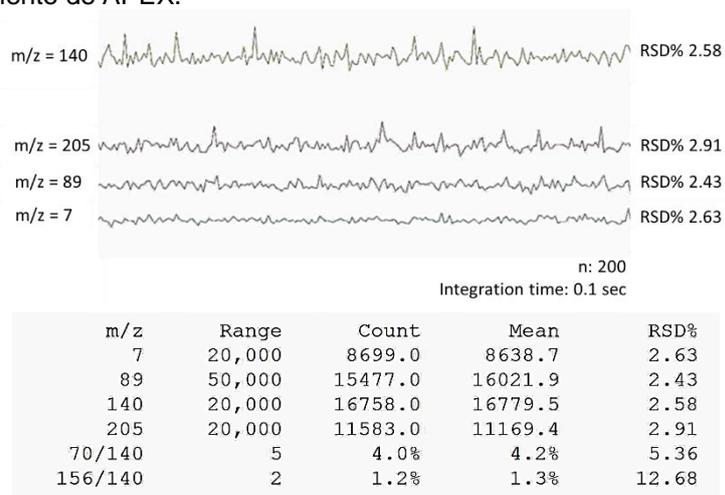
Por otro lado, el Peltier tiene una temperatura de 3.8 °C, lo cual permite condensar parte del vapor que viene de la cámara de nebulización, separando más eficientemente las partículas de mayor tamaño del spray.

Al pasar por el desolvatador (a una temperatura de 155.1 °C), se elimina el 90% de las partículas de agua que continúan solvatando a los analitos. Dicho proceso es llevado a cabo en una atmósfera de nitrógeno, estableciéndolo en 2 mL/min.

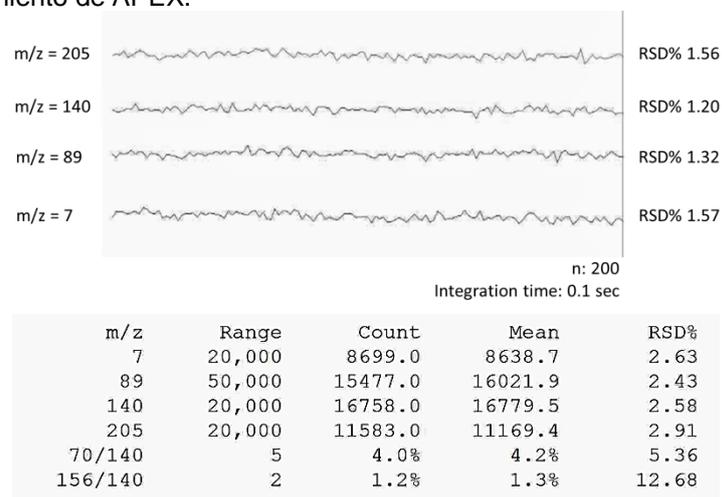
Por otro lado, como mencionamos en el Capítulo 2 (marco teórico), es importante revisar diferentes aspectos durante el proceso de optimización del equipo, dichos aspectos son:

- Formación de óxidos: es recomendable que tengan un valor menor al 2 %, ya que pueden ocasionar interferencias en los ETR; por lo general este porcentaje varía entre 2 y 3.5 %, mientras que con el acoplamiento del sistema Apex Ω , los óxidos disminuyen considerablemente (entre 1 y 1.17 %), siendo despreciables las interferencias debidas a óxidos, lo cual concuerda con la publicación de Aliaga-Campusano (2013).
- Formación de dobles cargados: Al igual que para la formación de óxidos es recomendable que tengan un valor menor al 2 %; como observamos en la figura 14a, para los dobles cargados tenemos un valor menor al 2 %, sin embargo, en la figura 14b disminuyen casi en su totalidad teniendo un porcentaje de 0.1 %.
- Estabilidad: este punto podemos verlo gráficamente en la figura 14a y 14b, en el caso de la figura 14a (sin acoplamiento de APEX) se observa una estabilidad máxima de 2.43 % (como RSD), No obstante, cuando se observa la estabilidad con el acoplamiento de APEX, observamos una estabilidad máxima de 1.20, gracias al proceso de vaporización, condensación, desolvatación y el acarreamineto con N₂.

Figura 15. Comparación de parámetros relativos a la señal del ICP-MS
a) Sin acoplamiento de APEX.



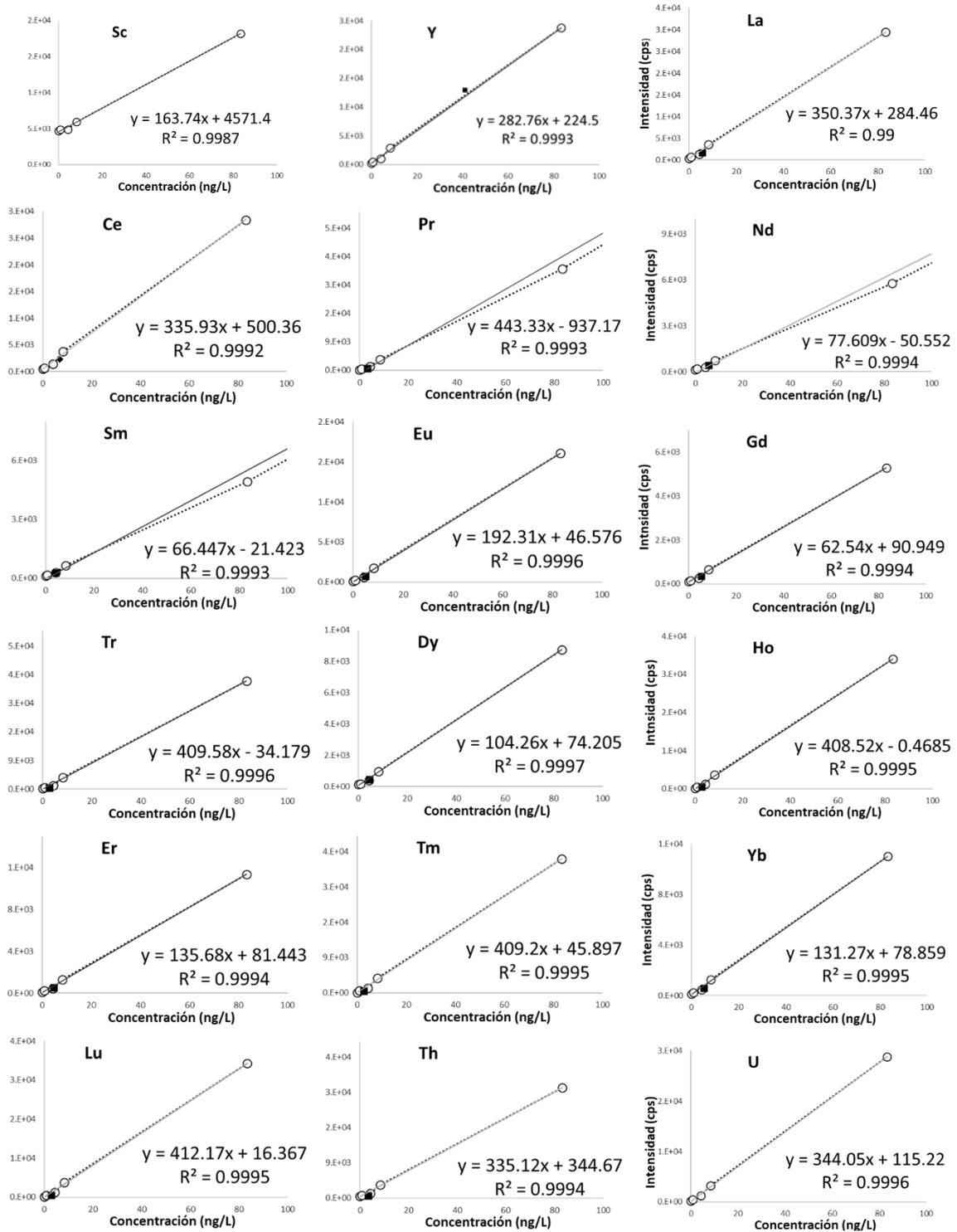
b) Con acoplamiento de APEX.



Una vez realizada la sintonización o tuning del sistema Apex Ω -ICP-MS, se analiza la curva de calibración y después, la muestra C-mex con la mayor CE.

En la Figura 15 se presentan las curvas de calibración obtenidas con el sistema Apex Ω -ICP-MS para los elementos de interés, así mismo, en dicha figura, se presentan las concentraciones obtenidas para la muestra C-mex (representadas como un cuadrado sólido color negro).

Figura 16. Curvas de calibración para análisis cualitativo.



En las gráficas presentadas, en el caso de Sc y U, no se observa la concentración de la muestra C-mex, ya que dichas concentraciones se encuentran por arriba del intervalo de medición. En el caso de B, no se muestra la gráfica de calibración, ya que dicho elemento no se puede cuantificar más que a partir de 100 ppb.

En la Tabla 7, se presentan las concentraciones numéricas de los elementos de interés, obtenidas para la muestra C-mex.

Tabla 7. Concentraciones de la muestra C-mex con alta conductividad eléctrica, determinadas con acoplamiento del sistema Apex Ω -ICP-MS.

| ID | B | Sc | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu |
|-------|--------------|----------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | ng/L (ppt) | | | | | | | | |
| C-mex | - 488 | 2 541.4 | 41.2 | 5.6 | 6.9 | 3.3 | 5.9 | 4.2 | 5.0 |

| ID | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Th | U |
|-------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| | ng/L (ppt) | | | | | | | | | |
| C-mex | 5.5 | 2.8 | 4.7 | 3.0 | 4.8 | 2.9 | 5.4 | 2.9 | 3.6 | 12 020.7 |

En gris oscuro y cursivas se resalta la concentración de B (negativa), la cual, no se puede interpolar y tampoco extrapolar, ya que el intervalo de la CC analizada se encuentra en ppt y las concentraciones B en fluidos geotérmicos, generalmente son cuantificables a partir de 100 ppb (Tabla 2), por lo que tenemos un valor incongruente.

Por otro lado, las concentraciones en gris claro y cursivas fueron extrapoladas, ya que nuestro último punto de la curva de calibración fue 83.3 ppt, siendo menor que las concentraciones obtenidas para Sc y U (2 541.4 y 12 020.7 ppt, respectivamente), por lo que dichos elementos deberán cuantificarse con una curva de calibración mayor (entre 1 y 50 ppb).

Al comprar la Tabla 2 y la Tabla 6 se observa una gran diferencia, ya que con el acoplamiento del sistema Apex Ω -ICP-MS se logró detectar todos los ETR's en concentración de ppt, mientras que con el sistema tradicional ICP-MS no se podían detectar. Lo cual nos permite proceder a la validación del método.

4.3. Validación del método.

Como se pudo observar en el apartado 3.2 y 3.3 de Metodología y en el apartado 4.2 de Resultados, los elementos de interés en las muestras con matrices complejas aparecen en diferentes órdenes de magnitud de concentraciones. Por ejemplo, en el caso de B pueden ocurrir de 100 a 3 318 ppb, en el caso de Sc y U ocurren de 1 a 50 ppb, y para el resto, La, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Th, ocurren de 0.001 a 1 ppb. De tal forma, para validar el método, se deben contemplar diferentes intervalos de trabajo.

Con base en lo mencionado, se prepararon y analizaron 3 curvas de calibración: 1) de 0.001 a 1 ppb; 2) de 1 a 50 ppb y 3) de 50 a 1 000 ppb, y con ellas se establecieron los intervalos lineales y de trabajo.

- Intervalo lineal (IL).

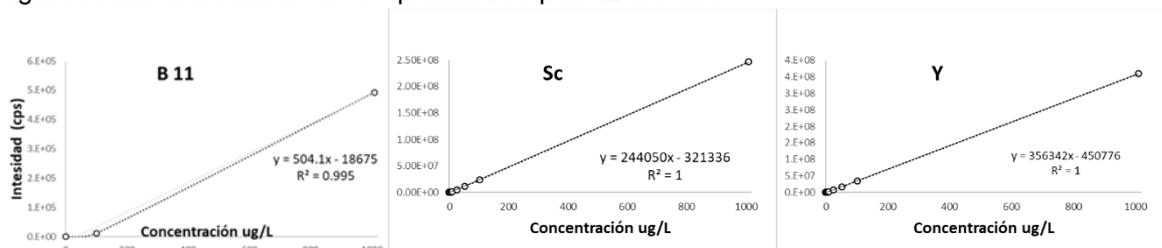
En la Figura 16 se presenta el análisis de una curva de calibración de 0.001 hasta 1 000 ppb con el acoplamiento Apex Ω -ICP-MS para los elementos de interés, estableciendo dicho intervalo lineal.

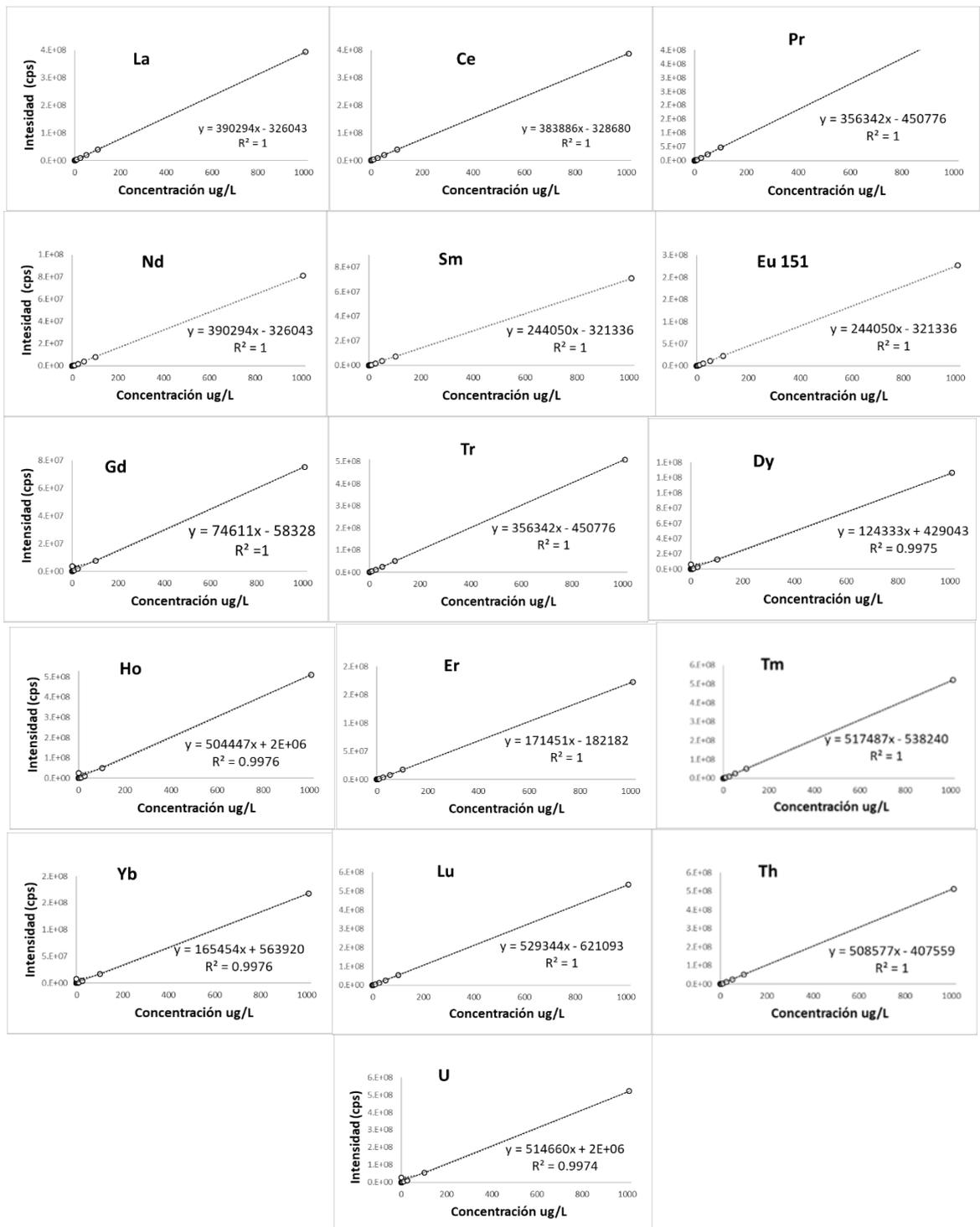
Lo anterior, se puede explicar, porque una de las capacidades del ICP-MS es su amplio intervalo lineal de más de 6 órdenes de magnitud, ya que el detector difícilmente se “satura”, o en otras palabras, difícilmente se pierde la linealidad del sistema pasando de bajas a altas concentraciones. En su estudio, (Hernández, 2010) menciona que, “en la mayoría de las aplicaciones de la espectrometría de masas se desea detectar diferentes intervalos de concentraciones, lo cual provocará para el mismo analito, intensidades que pueden ir desde 10^0 cps hasta 10^{10} cps, sin perder la linealidad. Esto se debe, a que el sistema de detección se divide en dos zonas donde se podrá detectar el haz iónico amplificado (el cual ocurre como una cascada de electrones), a decir, la zona de modo conteo de pulsos (0 a 10^6 cps) y la zona de modo conteo análogo (0 a 10^{10} cps). Así, una vez que se registran cps mayores a 1×10^6 , el detector activa automáticamente el modo análogo de detección haciendo que difícilmente se pierda la linealidad en el equipo”.

Dicho cambio en el modo de detección produce una pérdida de la colinealidad, la cual se debe corregir para cada elemento. En el caso del ICP-MS utilizado en este estudio, dicha corrección la realizó Hernández-Mendiola (2008), por lo que, en nuestro caso, no se requirió corregir dicha desviación.

De tal forma, se puede establecer un intervalo lineal de 0.001 a 1 000 ppb para todos los elementos mencionados en este trabajo.

Figura 17. Intervalo lineal con acoplamiento Apex- Ω -ICP-MS.





- Intervalo de trabajo.

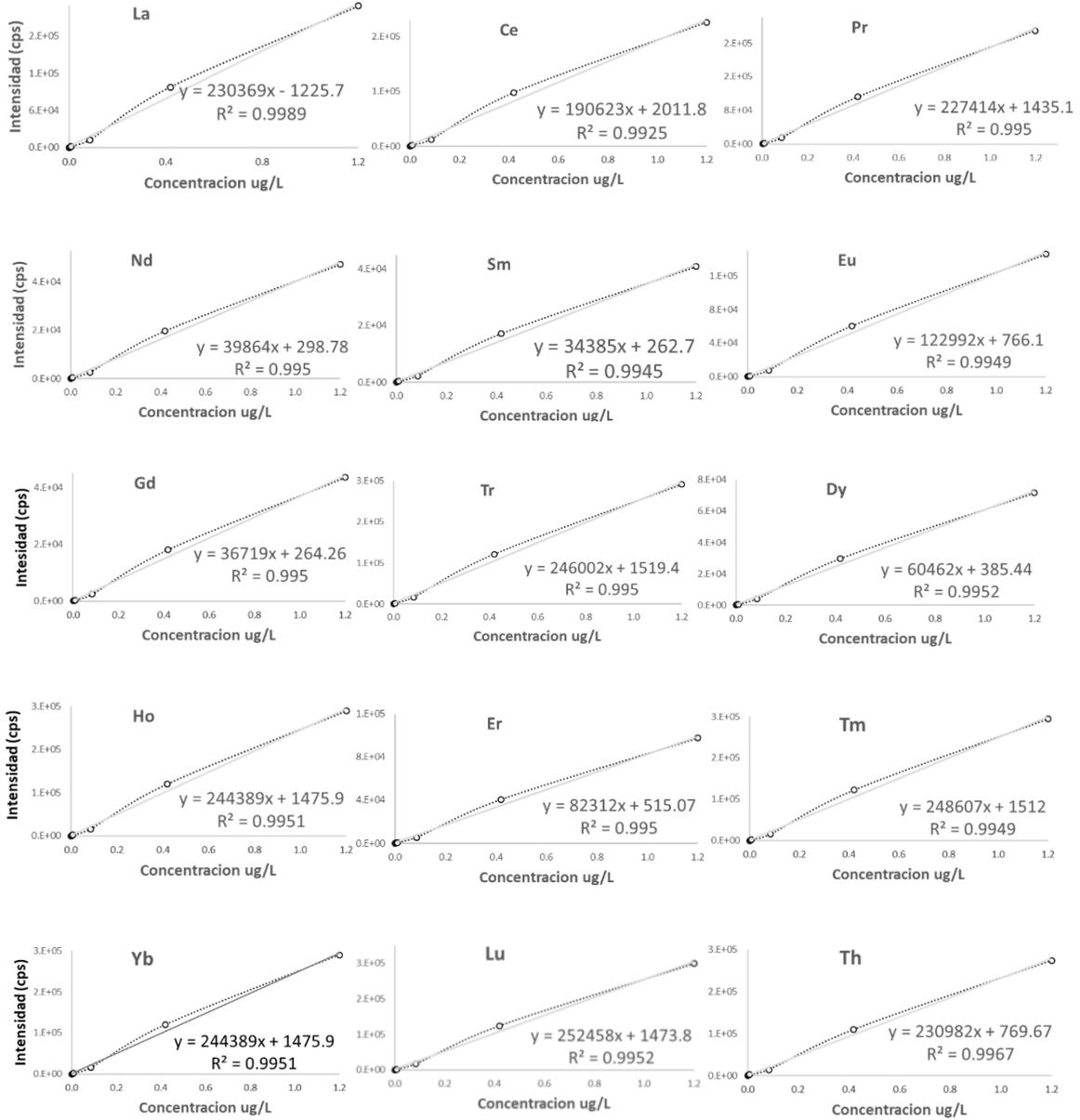
Haciendo referencia al análisis cualitativo (Apartado 4, Resultados), donde se analizó la muestra C-Mex, y donde se observó que se tenían tres grupos de magnitud en concentraciones para los elementos de interés (bajo <ppt>, medio <ppb> y alto <ppm>), se establecieron tres niveles de intervalos de trabajo.

En la Figura 17 se presentan los intervalos de trabajo:

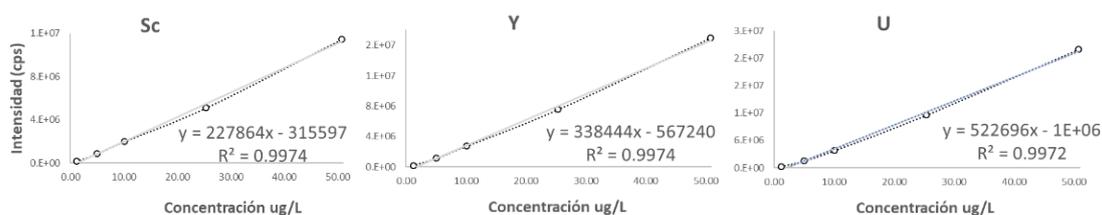
I) de 0.010 a 1.2 ppb; II) de 0.010 a 50 ppb y III) de 50 a 1 000 ppb.

Figura 17. Intervalos de trabajo. (IT 1, IT2 e IT3)

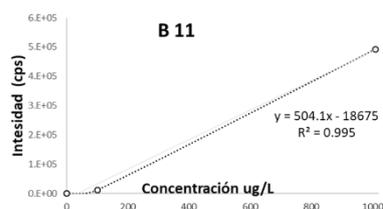
1) IT1: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tr, Dy, Er, Tm, Yb, Lu (0.010 a 1.2 ppb) y de Ce, Ho, Th (0.050 a 1.2 ppb).



2) IT para Sc, Y y U de 0.010 a 50 ppb.



3) IT para B de 100 a 1 000 ppb.



- Límite de detección y cuantificación del método.

Para calcular el LDM se utilizaron blancos de método (BM) con matriz salina, para los ETR y Th se utilizó el Intervalo de Trabajo 1 (IT1 = 0.001 a 1.2 ppb), para Sc, Y y U se utilizó el Intervalo de Trabajo 2 (IT2 = 1.2 a 50 ppb) y para B se utilizó el Intervalo de Trabajo 3 (IT3 = 100 a 1 000 ppb)

En la tabla 8 se muestran las cps para los blancos de método, el promedio, la desviación estándar, el LDM y el LCM obtenidos para cada elemento. En el capítulo 3.6.2 se mencionó la forma para calcular LDM tomando en cuenta el promedio y la desviación estándar de las cps ($LDM_{cps} = \bar{x} + 3.3 \cdot \sigma$).

Para transformar el LDM a unidades de concentración, el valor del LDM en cps se interpola en la CC y así se obtiene el LDM en ppb.

Tabla 8. Cálculo de LDM y LCM mediante blancos de método.

| | B | Sc | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ID | Cps | | | | | | | | |
| BM-1 | 5.5 E+04 | 1.1 E+03 | 6.6 E+02 | 4.6 E+02 | 6.9 E+02 | 5.1 E+02 | 4.4 E+01 | 3.0 E+01 | 4.7 E+01 |
| BM-2 | 9.0 E+05 | 2.9 E+03 | 3.3 E+02 | 8.1 E+02 | 8.4 E+02 | 3.6 E+01 | 2.5 E+02 | 1.5 E+02 | 1.5 E+02 |
| BM-3 | 5.6 E+05 | 1.9 E+03 | 6.5 E+02 | 8.7 E+02 | 3.0 E+02 | 5.5 E+01 | 2.1 E+02 | 9.3 E+01 | 1.2 E+02 |
| BM-4 | 3.4 E+05 | 1.5 E+03 | 5.7 E+02 | 3.6 E+02 | 3.4 E+02 | 1.6 E+02 | 1.1 E+02 | 7.0 E+01 | 5.7 E+01 |
| BM-5 | 3.2 E+05 | 1.5 E+03 | 2.6 E+01 | 4.1 E+02 | 3.0 E+02 | 1.1 E+02 | 1.0 E+02 | 5.3 E+01 | 4.7 E+01 |
| BM-6 | 1.6 E+05 | 1.1 E+03 | 2.4 E+02 | 3.9 E+02 | 1.8 E+03 | 1.0 E+02 | 6.9 E+01 | 3.2 E+01 | 2.4 E+01 |
| BM-7 | 2.0E+04 | 8.0 E+02 | 2.4 E+02 | 1.5 E+02 | 1.0 E+03 | 8.7 E+01 | 3.8 E+01 | 1.3 E+01 | 2.6 E+01 |
| BM-8 | 1.2 E+05 | 6.2 E+02 | 4.0 E+02 | 1.3 E+02 | 2.2 E+01 | 2.2 E+02 | 3.1 E+01 | 1.6 E+01 | 1.4 E+01 |

| | B | Sc | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ID | Cps | | | | | | | | |
| BM-9 | 8.7 E+04 | 2.7 E+02 | 1.0 E+03 | 3.0 E+01 | 6.7 E+00 | 2.6 E+01 | 2.3 E+01 | 1.0 E+01 | 1.1 E+01 |
| BM-10 | 2.2 E+04 | 3.5 E+02 | 2.1 E+02 | 1.2 E+01 | 9.9 E+01 | 2.1 E+02 | 4.1 E+01 | 3.4 E+01 | 5.7 E+01 |
| \bar{X} | 2.6 E+05 | 1.2 E+03 | 4.4 E+02 | 2.9 E+02 | 5.0 E+02 | 1.4 E+02 | 8.4 E+01 | 4.5 E+01 | 5.5 E+01 |
| σ | 2.9 E+05 | 7.6 E+02 | 3.0 E+02 | 3.1 E+02 | 5.8 E+02 | 1.5 E+02 | 8.2 E+01 | 4.6 E+01 | 4.9 E+01 |
| LDM _{Cps} | 1.1 E+06 | 3.7 E+03 | 1.4 E+03 | 1.3 E+03 | 2.4 E+03 | 6.3 E+02 | 3.5 E+02 | 2.0 E+02 | 2.1 E+02 |
| LDM _{ppb} | 68.40 | 0.0030 | 0.0051 | 0.0057 | 0.0403 | 0.0060 | 0.0069 | 0.0077 | 0.0054 |
| LCM _{ppb} | 136.80 | 0.0120 | 0.0101 | 0.0115 | 0.0805 | 0.0121 | 0.0139 | 0.0154 | 0.0163 |
| LCM _{ppt} | 136 E+03 | 12 | 10.13 | 11.47 | 80.51 | 12.08 | 13.88 | 15.42 | 16.34 |

| | Gd | Tr | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Th | U |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ID | Cps | | | | | | | | | |
| BM-1 | 3.7 E+01 | 5.3 E+01 | 3.7 E+01 | 2.3 E+03 | 3.0 E+01 | 4.5 E+01 | 6.7 E+01 | 3.4 E+01 | 5.3 E+01 | 3.6 E+01 |
| BM-2 | 1.2 E+02 | 2.3 E+02 | 1.6 E+02 | 1.2 E+03 | 1.4 E+02 | 1.4 E+02 | 5.4 E+01 | 1.5 E+02 | 1.7 E+02 | 8.6 E+02 |
| BM-3 | 1.0 E+02 | 2.2 E+02 | 1.1 E+02 | 4.6 E+02 | 1.0 E+01 | 1.5 E+02 | 5.1 E+01 | 1.4 E+02 | 2.0 E+02 | 5.7 E+02 |
| BM-4 | 5.3 E+01 | 9.1 E+01 | 5.4 E+01 | 1.1 E+03 | 5.8 E+01 | 4.1 E+01 | 2.6 E+01 | 6.1 E+01 | 7.4 E+02 | 3.5 E+02 |
| BM-5 | 6.7 E+01 | 9.0 E+01 | 4.1 E+01 | 4.4 E+02 | 4.4 E+01 | 4.7 E+01 | 3.3 E+01 | 3.9 E+01 | 6.6 E+01 | 3.0 E+02 |
| BM-6 | 4.4 E+01 | 1.1 E+02 | 3.7 E+01 | 4.4 E+02 | 4.1 E+01 | 3.8 E+01 | 2.0 E+01 | 2.8 E+01 | 6.2 E+01 | 2.2 E+02 |
| BM-7 | 3.7 E+01 | 6.7 E+01 | 2.6 E+01 | 4.5 E+02 | 4.0 E+01 | 2.3 E+01 | 4.9 E+01 | 2.1 E+01 | 3.1 E+01 | 1.4 E+02 |
| BM-8 | 1.5 E+02 | 3.6 E+01 | 1.9 E+01 | 2.3 E+02 | 5.8 E+01 | 2.4 E+02 | 1.4 E+02 | 1.8 E+01 | 3.9 E+02 | 9.6 E+01 |
| BM-9 | 6.7 E+01 | 1.7 E+01 | 1.4 E+01 | 2.7 E+02 | 8.1 E+01 | 1.2 E+02 | 6.8 E+01 | 2.4 E+02 | 2.1 E+02 | 2.6 E+01 |
| BM-10 | 2.2 E+01 | 5.3 E+02 | 1.1 E+02 | 1.1 E+02 | 4.2 E+02 | 3.3 E+01 | 6.1 E+01 | 1.2 E+02 | 9.4 E+02 | 2.5 E+02 |
| \bar{X} | 7.0 E+01 | 1.3 E+02 | 5.5 E+01 | 2.3 E+03 | 8.4 E+01 | 8.1E+01 | 5.2 E+01 | 7.8 E+01 | 2.6 E+02 | 2.6 E+02 |
| σ | 4.1 E+01 | 7.5 E+01 | 4.8 E+01 | 6.4 E+02 | 3.7 E+01 | 7.5E+01 | 3.6 E+01 | 7.8 E+01 | 2.3 E+02 | 2.8 E+02 |
| LDM _{Cps} | 2.1 E+02 | 3.7 E+02 | 2.1 E+02 | 2.9 E+03 | 2.1 E+02 | 3.3 E+02 | 1.7 E+02 | 3.3 E+02 | 1.0 E+03 | 1.2 E+03 |
| LDM _{ppb} | 0.0067 | 0.0055 | 0.0070 | 0.0328 | 0.0063 | 0.0059 | 0.0052 | 0.0062 | 0.0256 | 0.0052 |
| LCM _{ppb} | 0.0133 | 0.0111 | 0.0141 | 0.0656 | 0.0125 | 0.0117 | 0.0104 | 0.0124 | 0.0511 | 0.0104 |
| LCM _{ppt} | 13.35 | 11.05 | 14.02 | 65.56 | 12.51 | 11.72 | 10.45 | 12.41 | 51.13 | 10.40 |

El acoplamiento del ICP-MS con el sistema Apex-Ω logra detectar hasta 3 ppt (p. Ej. Sc), lo cual es una concentración extremadamente baja, que pocos instrumentos y metodologías pueden detectar.

En el caso del LCM, se obtuvo una concentración promedio cuantificable de 10 ppt para la mayoría de los elementos. A partir de estas observaciones se estableció que todas aquellas concentraciones que se encuentren entre el LDC y el LCM, se podrán reportar como concentraciones estimadas, pero no cuantificables.

- Precisión y exactitud.

Utilizando los intervalos de trabajo especificados anteriormente, se midieron los 3 lotes de 10 blancos adicionados (BA) que se mencionan en el Capítulo 3 (Metodología), las concentraciones de los puntos medios de cada curva fueron: 0.5 ppb (para ETR y Th), 25 ppb (para Sc, Y y U) y 500 ppb (para B).

1) ETR y Th.

En la siguiente tabla se presentan las concentraciones obtenidas para el primer grupo de BA:

Tabla 9. Concentraciones para BA a 0.5 ppb.

| ID | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tr |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BA1 | 0.5532 | 0.5431 | 0.5579 | 0.5495 | 0.5411 | 0.5575 | 0.5512 | 0.5391 |
| BA2 | 0.5620 | 0.5322 | 0.5453 | 0.5426 | 0.5471 | 0.5415 | 0.5372 | 0.5278 |
| BA3 | 0.5337 | 0.5213 | 0.5365 | 0.5203 | 0.5232 | 0.5315 | 0.5218 | 0.5063 |
| BA4 | 0.5333 | 0.5050 | 0.5159 | 0.5456 | 0.5160 | 0.5342 | 0.5387 | 0.5280 |
| BA5 | 0.5031 | 0.4982 | 0.5074 | 0.5127 | 0.5239 | 0.5108 | 0.5175 | 0.4973 |
| BA6 | 0.5133 | 0.5063 | 0.5157 | 0.5254 | 0.5245 | 0.5031 | 0.5064 | 0.5076 |
| BA7 | 0.5290 | 0.5005 | 0.5141 | 0.5188 | 0.4864 | 0.5156 | 0.5173 | 0.5063 |
| BA8 | 0.5353 | 0.5269 | 0.5381 | 0.5018 | 0.5000 | 0.5121 | 0.4920 | 0.4838 |
| \bar{x} | 0.5329 | 0.5167 | 0.5289 | 0.5271 | 0.5203 | 0.5258 | 0.5228 | 0.5120 |
| σ | 0.0191 | 0.0165 | 0.0180 | 0.0171 | 0.0199 | 0.0185 | 0.0191 | 0.0183 |

| ID | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Th |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BA1 | 0.5416 | 0.5365 | 0.5529 | 0.5329 | 0.5476 | 0.5429 | 0.4952 |
| BA2 | 0.5310 | 0.5257 | 0.5358 | 0.5213 | 0.5306 | 0.5254 | 0.4764 |
| BA3 | 0.5265 | 0.5045 | 0.5255 | 0.5019 | 0.5178 | 0.514 | 0.4642 |
| BA4 | 0.5090 | 0.5258 | 0.5236 | 0.522 | 0.4962 | 0.4917 | 0.4437 |
| BA5 | 0.4981 | 0.5051 | 0.5029 | 0.4776 | 0.4867 | 0.4824 | 0.4324 |
| BA6 | 0.5089 | 0.5039 | 0.4951 | 0.5013 | 0.4982 | 0.4948 | 0.4391 |
| BA7 | 0.5083 | 0.4824 | 0.5061 | 0.4895 | 0.4986 | 0.4941 | 0.4474 |
| BA8 | 0.4837 | 0.4937 | 0.5043 | 0.5033 | 0.5142 | 0.5128 | 0.463 |
| \bar{x} | 0.5134 | 0.5097 | 0.5183 | 0.5062 | 0.5112 | 0.5073 | 0.4577 |
| σ | 0.0187 | 0.0182 | 0.0197 | 0.0183 | 0.0204 | 0.0202 | 0.0211 |

Con base en el método normalizado para análisis de elementos mediante ICP-MS "EPA 6020B", se puede mencionar que los porcentajes de recuperación obtenidos, no sólo se encuentran en intervalo propuesto ($\pm 20\%$), sino que en general, se encuentran en un intervalo de 112 a 95 % de recuperación.

En el caso de la diferencia porcentual relativa (Tabla 10), el método EPA 6020B, propone un DPR de $\pm 20\%$. En el caso de nuestra validación, se obtuvo un DPR máximo de 5.14 % (Tabla 10).

Tabla 10. % Rec y % DPR para BA de 0.5 ppb.

| ID | La (%) | | Ce (%) | | Pr (%) | | Nd (%) | | Sm (%) | | Eu (%) | |
|-----------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | Rec | DPR |
| BA1 | 110.6 | 1.58 | 108.6 | 2.03 | 111.6 | 2.28 | 109.9 | 1.26 | 108.2 | 1.10 | 111.50 | 2.91 |
| BA2 | 106.7 | | 106.4 | | 109.1 | | 108.5 | | 104.6 | | 108.30 | |
| BA3 | 105.8 | 0.07 | 104.3 | 3.18 | 107.3 | 3.91 | 104.1 | 4.75 | 103.2 | 1.39 | 106.30 | 0.51 |
| BA4 | 107.1 | | 101.0 | | 103.2 | | 102.5 | | 104.8 | | 106.84 | |
| BA5 | 106.7 | 2.01 | 99.6 | 1.61 | 101.5 | 1.62 | 105.1 | 2.45 | 104.9 | 0.11 | 102.16 | 1.52 |
| BA6 | 112.4 | | 101.3 | | 103.1 | | 103.8 | | 109.4 | | 100.62 | |
| BA7 | 100.6 | 1.18 | 100.1 | 5.14 | 102.8 | 4.56 | 109.1 | 3.33 | 97.3 | 2.76 | 103.12 | 0.68 |
| BA8 | 102.7 | | 105.4 | | 107.6 | | 100.4 | | 100.0 | | 102.42 | |
| \bar{x} | 106.57 | 1.21 | 103.34 | 2.99 | 105.77 | 3.10 | 105.42 | 2.95 | 104.06 | 1.34 | 105.16 | 1.40 |
| Max | 112.4 | 2.01 | 108.6 | 5.14 | 111.6 | 4.56 | 109.9 | 4.75 | 109.4 | 2.76 | 111.50 | 2.91 |
| Min | 100.6 | | 99.6 | | 101.5 | | 100.4 | | 97.3 | | 100.62 | |

| ID | Gd (%) | | Tr (%) | | Dy (%) | | Ho (%) | | Er (%) | | Tm (%) | |
|-----------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | Rec | DPR |
| BA1 | 110.24 | 2.57 | 107.82 | 2.12 | 108.32 | 1.98 | 107.30 | 2.03 | 110.58 | 3.14 | 106.58 | 2.20 |
| BA2 | 107.44 | | 105.56 | | 106.20 | | 105.14 | | 107.16 | | 104.26 | |
| BA3 | 104.36 | 3.19 | 101.26 | 4.20 | 105.30 | 3.38 | 100.90 | 4.13 | 105.10 | 0.36 | 100.38 | 3.93 |
| BA4 | 107.74 | | 105.60 | | 101.80 | | 105.16 | | 104.72 | | 104.40 | |
| BA5 | 103.50 | 2.17 | 99.46 | 2.05 | 99.62 | 2.14 | 101.02 | 0.24 | 100.58 | 1.56 | 95.52 | 4.84 |
| BA6 | 101.28 | | 101.52 | | 101.78 | | 100.78 | | 99.02 | | 100.26 | |
| BA7 | 103.46 | 5.01 | 101.26 | 4.54 | 101.66 | 4.96 | 96.48 | 2.32 | 101.22 | 0.36 | 97.90 | 2.78 |
| BA8 | 98.40 | | 96.76 | | 96.74 | | 98.74 | | 100.86 | | 100.66 | |
| \bar{x} | 104.55 | 3.24 | 102.41 | 3.23 | 102.68 | 3.12 | 101.94 | 2.18 | 103.66 | 1.36 | 101.25 | 3.44 |
| Max. | 107.74 | 5.01 | 107.82 | 4.54 | 108.32 | 4.96 | 107.30 | 4.13 | 107.16 | 3.14 | 106.58 | 4.84 |
| Min. | 98.40 | | 96.76 | | 96.74 | | 96.48 | | 99.02 | | 95.52 | |

| ID | Yb (%) | | Lu (%) | | Th (%) | |
|-----------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | Rec | DPR | Rec | DPR | Rec | DPR |
| BA1 | 109.52 | 3.15 | 108.58 | 3.28 | 99.04 | 3.87 |
| BA2 | 106.12 | | 105.08 | | 95.28 | |
| BA3 | 103.56 | 4.26 | 102.80 | 4.43 | 92.84 | 4.52 |
| BA4 | 99.24 | | 98.34 | | 88.74 | |
| BA5 | 97.34 | 2.34 | 96.48 | 2.54 | 86.48 | 1.54 |
| BA6 | 99.64 | | 98.96 | | 87.82 | |
| BA7 | 99.72 | 3.08 | 98.82 | 3.71 | 89.48 | 3.43 |
| BA8 | 102.84 | | 102.56 | | 92.60 | |
| \bar{x} | 102.25 | 3.21 | 101.45 | 3.49 | 91.54 | 3.34 |
| Max | 109.52 | 4.26 | 108.58 | 4.43 | 99.04 | 4.52 |
| Min. | 97.34 | | 96.48 | | 86.48 | |

2) Sc, Y y U.

En la siguiente tabla se encuentran las concentraciones obtenidas para los BA a 25 ppb.

Tabla 11. Concentraciones para BA a 25 ppb.

| Id | Sc | Y | U |
|-----------|-------|-------|-------|
| BA11 | 20.13 | 21.35 | 20.18 |
| BA12 | 21.48 | 21.44 | 22.13 |
| BA13 | 21.54 | 21.53 | 22.35 |
| BA14 | 20.54 | 21.68 | 21.24 |
| BA15 | 22.37 | 21.53 | 21.74 |
| BA16 | 20.56 | 21.6 | 20.57 |
| BA17 | 22.36 | 22.25 | 21.18 |
| BA18 | 21.89 | 21.13 | 20.25 |
| \bar{X} | 21.36 | 21.55 | 21.11 |
| σ | 0.86 | 0.32 | 0.83 |

Tabla 12. % R y % DPR para BA a 25 ppb.

| ID | Sc (%) | | Y (%) | | U (%) | |
|-----------|--------|------|-------|------|-------|------|
| | Rec | DPR | Rec | DPR | Rec | DPR |
| BA11 | 80.52 | 1.35 | 85.40 | 0.09 | 80.72 | 1.95 |
| BA12 | 85.92 | | 85.76 | | 88.52 | |
| BA13 | 86.16 | 1.00 | 86.12 | 0.15 | 89.40 | 1.11 |
| BA14 | 82.16 | | 86.72 | | 84.96 | |
| BA15 | 89.48 | 1.81 | 86.12 | 0.07 | 86.96 | 1.17 |
| BA16 | 82.24 | | 86.40 | | 82.28 | |
| BA17 | 89.44 | 0.47 | 89.00 | 1.12 | 84.72 | 0.93 |
| BA18 | 87.56 | | 84.52 | | 81.00 | |
| \bar{X} | 85.43 | 1.16 | 86.25 | 0.36 | 84.82 | 1.29 |
| Max | 89.44 | 1.81 | 89.00 | 1.12 | 89.4 | 1.95 |
| Min | 80.52 | | 84.52 | | 80.72 | |

El %Rec obtenido para los BA de 25 ppb se encuentra entre 80.52 y 89.44, que aunque se encuentra dentro de los parámetros propuestos en el método 6020B, son un poco bajos.

Al observar los resultados en la tabla 12 concluimos que en la adición fuimos más precisos que exactos, gracias a que el % DPR para la repetibilidad en los BA es menor que el 2 %.

3) Boro

En la siguiente tabla se encuentran las concentraciones obtenidas para los BA de boro.

Tabla 13. Concentraciones para BA a 500 ppb.

| Id | B |
|-----------|--------|
| BA21 | 510 |
| BA22 | 512.8 |
| BA23 | 497.4 |
| BA24 | 518.9 |
| BA25 | 557 |
| BA26 | 527.3 |
| BA27 | 522.6 |
| BA28 | 519.1 |
| \bar{x} | 520.64 |
| σ | 16.16 |

Tabla 14. % Recd y % DPR para BA a 500 ppb.

| Id | B (%) | |
|-----------|--------|------|
| | Rec | DPR |
| BA11 | 102.00 | 0.55 |
| BA12 | 102.56 | |
| BA13 | 99.48 | 4.23 |
| BA14 | 103.78 | |
| BA15 | 111.40 | 5.48 |
| BA16 | 105.46 | |
| BA17 | 104.52 | 0.67 |
| BA18 | 103.82 | |
| \bar{x} | 104.13 | 2.73 |
| Max | 111.40 | 5.48 |
| Min | 99.48 | |

Por lo último, en la adición de 500 ppb se observa un intervalo de recuperación de 99.48 a 111.40 y con respecto a la precisión se observa un máximo de 5.48 %. Se observa una gran exactitud y precisión.

4.4 Análisis de fluidos hidrotermales y carbonatos pedogénicos con el sistema Apex- Ω -ICP-MS.

Después de haber establecido los parámetros de desempeño del método de análisis de ETR, B, Sc, Y, Th y U, se analizaron las muestras de fluidos hidrotermales y de carbonatos pedogénicos. Los resultados de dichos análisis se presentan en la Tabla 15 y 16, respectivamente.

Tabla 15. Resultados de fluidos hidrotermales.

| ID | B | Sc | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tr |
|--------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | ppb | | | ppt | | | | | | | |
| San José de Torres | 1837 | 3.77 | 12.18 | <LDM |
| Los Olivos | 161 | 4.62 | *7.53 | *8.79 | <LDM |
| Compuertas del Campestre | 481.4 | 5.12 | *9.7 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | *5.61 | <LDM | <LDM |
| Na-tha-hi | 1025 | 3.81 | *5.78 | <LDM |
| Santa Rita 2 | 945.9 | 3.80 | 11.74 | *6.51 | <LDM | <LDM | *6.15 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| La Herradura | 588.5 | 5.69 | 16.40 | <LDM |
| San Vicente | 231.2 | 4.83 | 34.65 | *9.08 | <LDM | <LDM | *8.37 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| Comun. R. N. | 1293 | 4.36 | 11.98 | <LDM |
| San Vicente 2 | 327.4 | 3.43 | 39.68 | 15.04 | <LDM | <LDM | *13.65 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| C-mex | 1750 | 2.54 | 41.2 | <LDM |
| LDM _{ppb} | 68.40 | 0.0030 | 0.0051 | 0.0057 | 0.0403 | 0.0060 | 0.0069 | 0.0077 | 0.0054 | 0.0067 | 0.0055 |
| LCM | 136 E+03 | 12 | 10.13 | 11.47 | 80.51 | 12.08 | 13.88 | 15.42 | 16.34 | 13.35 | 11.05 |

| ID | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Th | U |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | ppt | | | | | | | ppb |
| San José de Torres. | <LDM | 1.82 |
| Los Olivos. | <LDM | 1.17 |
| Compuertas del Campestre | <LDM | 0.55 |
| Na-tha-hi. | <LDM | 2.16 |
| Santa Rita 2 | <LDM | 2.42 |
| La Herradura | <LDM | 3.24 |
| San Vicente | <LDM | 9.26 |
| Comun. R. N. | <LDM | 11.81 |
| San Vicente 2 | <LDM | 11.69 |
| C-mex | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | *5.4 | <LDM | <LDM | 12.02 |
| LDM | | | | | | | | |
| LCM | | | | | | | | |

***Nota: El asterisco quiere decir valor estimado, que se encuentran entre el LDM y el LCM.**

Para el caso de los fluidos hidrotermales y comparando la Tabla 1 con la Tabla 15, observamos que a pesar de que nuestro límite de detección es bajo, no fue posible detectar los elementos de tierras raras, ni Th. No obstante, se sabe que dichas concentraciones de elementos (de estar presentes), serán menores que 10 ppt.

Con respecto a los carbonatos observamos que la mayoría de los elementos presentan concentraciones por arriba de nuestro límite de cuantificación.

Sin embargo, para las muestras de matriz compleja (carbonatos pedogénicos) se logra detectar y cuantificar en la mayoría de los elementos de interés.

Tabla 16. Resultados de carbonatos pedogénicos.

| ID | B | Sc | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu |
|---------|--------|--------|--------|---------|---------|----------|--------|---------|---------|
| | ppb | | | | | | | | |
| KIM3 | 161.4 | 0.3201 | 1.05 | 0.7641 | 0.8583 | 0.1911 | 0.7448 | 0.1455 | 0.0375 |
| C4AM5 | *74.55 | 0.0914 | 0.0609 | 0.04531 | 0.0885 | *0.01207 | 0.0426 | *0.0098 | <LDM |
| 1C4AM5 | *69.82 | 0.1120 | 0.0707 | 0.04988 | 0.0990 | 0.0134 | 0.0447 | *0.0108 | <LDM |
| C4PM4 | <LDM | 0.1066 | 0.3110 | 0.1156 | *0.0646 | 0.0264 | 0.1084 | 0.0233 | *0.0064 |
| CT3 | 1892 | 28.02 | 107.6 | 100.1 | 251.6 | 28.07 | 98.93 | 22.47 | 5.657 |
| MDCT3 | 1517 | 25.80 | 97.25 | 96.97 | 216.7 | 25.81 | 92.74 | 21.05 | 5.29 |
| MA-CT3 | 1492 | 26.25 | 98.06 | 98.16 | 220.9 | 27.30 | 95.03 | 22.70 | 6.73 |
| ADM-CT3 | 1470 | 25.63 | 98.04 | 98.09 | 218 | 27.17 | 95.11 | 22.67 | 6.73 |
| RABA | 2015 | 8.48 | 16.41 | 16.36 | 31.33 | 4.69 | 18.17 | 3.46 | 0.8735 |
| C4DM1 | *88.5 | 17.08 | 40.93 | 40.63 | 117.7 | 11.05 | 46.96 | 9.31 | 2.34 |
| C4DM1A | 1612 | 37.31 | 100.2 | 109.5 | 329 | 30.99 | 110.5 | 25.42 | 6.551 |
| PAYOIZ | 961.2 | 12.55 | 8.421 | 11.09 | 28 | 3.178 | 12.12 | 2.284 | 0.5247 |
| 2PW1 | 1077 | 9.05 | 14.39 | 16.52 | 42.66 | 4.558 | 17.35 | 3.335 | 0.7447 |
| PAYO2 | 1094 | 17.43 | 71.1 | 59.21 | 105.2 | 14.25 | 54.75 | 12.24 | 2.857 |
| C5SV | 1179 | 31.39 | 85.76 | 103.6 | 266.2 | 27.62 | 99.59 | 22.9 | 5.785 |
| CTVK | 848.6 | 7.725 | 7.992 | 12 | 25.72 | 1.28 | 12.98 | 2.433 | 0.5133 |
| COCO | 160.3 | 28.08 | 88.17 | 5.19 | 5.93 | 1.265 | 0.1055 | 1.28 | 0.1055 |
| MD-COCO | 180.3 | 28.86 | 68.78 | 4.49 | 5.69 | 1.394 | 0.0899 | 1.27 | 0.0899 |
| MA-COCO | 165.3 | 30.43 | 63.09 | 5.26 | 4.11 | 0.8756 | 0.1835 | 1.29 | 0.1835 |
| ID | B | Sc | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu |
| AD-COCO | 172.3 | 27.94 | 49.52 | 5.34 | 5.33 | 0.797 | 0.1018 | 1.3 | 0.1018 |
| M5 | <LDM | 21.12 | 70.09 | 60.57 | 1.30 | 0.263 | 2.897 | <LDM | 2.897 |

| Nombre | 157/Gd | 159/Tb | 163/Dy | 165/Ho | 166/Er | 169/Tm | 174/Yb | 175/Lu | 232/Th | 238/U |
|---------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|--------|--------|
| | ppb | | | | | | | | | |
| KIM3 | 0.1377 | 0.0204 | 0.1190 | <LDM | 0.0782 | *0.0115 | 0.0676 | *0.0102 | 0.2039 | 2.5710 |
| C4AM5 | <LDM | <LDM | *0.0072 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | 0.2453 |
| 1C4AM5 | *0.0077 | <LDM | *0.0081 | <LDM | *0.0066 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | 0.2406 |
| C4PM4 | 0.0248 | <LDM | 0.0244 | <LDM | 0.0178 | <LDM | 0.0112 | <LDM | <LDM | 0.2994 |
| CT3 | 17.63 | 2.872 | 16.21 | 3.592 | 10.43 | 1.437 | 9.14 | 1.253 | 36.9 | 5.769 |
| MDCT3 | 18.52 | 2.676 | 15.93 | 3.358 | 9.583 | 1.35 | 8.757 | 1.156 | 35.78 | 5.594 |
| MA-CT3 | 20.08 | 3.817 | 17.38 | 4.488 | 10.99 | 2.439 | 10.21 | 2.186 | 38.46 | 5.935 |
| ADM-CT3 | 20.21 | 3.827 | 17.53 | 4.515 | 11.09 | 2.466 | 10.31 | 2.195 | 39.88 | 6.161 |
| RABA | 3.161 | 0.4526 | 2.663 | 0.5792 | 1.622 | 0.2243 | 1.423 | 0.1937 | 4.00 | 2.865 |
| C4DM1 | 8.489 | 1.271 | 7.703 | 1.647 | 4.867 | 0.7109 | 4.649 | 0.6426 | 19.41 | 1.733 |
| C4DM1A | 22.3 | 3.258 | 19.21 | 4.079 | 11.74 | 1.681 | 11.06 | 1.483 | 43.56 | 7.055 |
| PAYOIZ | 2.053 | 0.3249 | 1.955 | 0.4274 | 1.352 | 0.197 | 1.345 | 0.1853 | 3.24 | 8.747 |
| 2PW1 | 3.145 | 0.473 | 2.936 | 0.5976 | 1.822 | 0.2563 | 1.558 | 0.2176 | 6.266 | 5.153 |
| PAYO2 | 12.22 | 1.747 | 10.34 | 2.252 | 6.561 | 0.906 | 5.359 | 0.7674 | 13.48 | 4.429 |
| C5SV | 20.08 | 2.931 | 17.02 | 3.544 | 10.14 | 1.472 | 9.562 | 1.291 | 39.16 | 6.04 |
| CTVK | 2.119 | 0.299 | 1.817 | 0.3778 | 1.102 | 0.1503 | 0.952 | 0.1324 | 3.113 | 5.112 |
| COCO | 4.256 | 0.6994 | 4.206 | 0.8658 | 2.591 | 0.4096 | 2.696 | 0.3851 | 13.5 | 3.315 |
| MD-COCO | 3.8075 | 0.5978 | 4.8035 | 0.9166 | 2.4952 | 0.3784 | 2.518 | 0.3742 | 12.844 | 3.6122 |
| MA-COCO | 3.7922 | 0.6345 | 4.0004 | 0.924 | 2.821 | 0.4126 | 2.935 | 0.3644 | 15.17 | 3.6812 |
| AD-COCO | 4.13 | 0.6721 | 4.2799 | 0.8798 | 2.1004 | 0.4593 | 2.19 | 3436 | 12.58 | 3.276 |
| M5. | 13.95 | <LDM | <LDM | 0.8707 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |

*Nota: El asterisco quiere decir valor estimado, que se encuentran entre el LDM y el LCM.

5. Conclusiones

En el presente estudio se desarrolló y validó parcialmente un método analítico para el análisis de ETR, B, Sc, Y, Th y U, en matrices complejas con alta salinidad, como son los fluidos geotérmicos de baja temperatura y los digeridos de carbonatos pedogénicos.

Gracias al acoplamiento del sistema Apex- Ω a ICP-MS, se logró incrementar la sensibilidad del equipo por un orden de magnitud (10x), minimizar las interferencias de matriz y reducir la variabilidad de la señal (% RSD \sim 1%), lo cual permitió detectar y cuantificar concentraciones en cantidades ultratraza (ppt) y decenas de ppb, las cuales no eran cuantificables con el arreglo tradicional ICP-MS.

Los límites de detección para la mayoría de los elementos, excepto el boro, se encuentran en un intervalo de 3 a 40 ppt. Mientras que los límites de cuantificación se encontraron entre 10 y 80 ppt, con excepción de boro (136.8 ppb). La precisión y exactitud obtenidas fueron de < 6 % (como RSD) y de 80.52 a 112 %, respectivamente, asegurando la calidad de la cuantificación de ETR, Sc, Y, Th y U a niveles ultratraza.

Entre las principales ventajas, se pueden mencionar el ahorro de tiempo con respecto a la preparación de la muestra. Con el sistema Apex- Ω -ICP-MS se pueden realizar análisis directos de muestras salinas, sin la necesidad de hacerlas pasar por digestión a separación en columnas de intercambio iónico. Lo cual conlleva a un ahorro de tiempo del 50 % para el análisis de muestras con matrices complejas.

La principal desventaja, además del alto costo de un equipo como el Apex- Ω (\sim \$400 000), es la necesidad de utilizar un gas adicional (N_2) para el acarreo del aerosol y un mayor consumo de Ar_2 , que un sistema tradicional, sin embargo, dicho costo adicional puede ser costeable al realizar investigaciones de punta en el marco de la geoquímica aplicada.

A pesar de que se logró disminuir hasta 10 veces el límite de detección del método, algunos ETR en muestras de fluidos geotérmicos no se lograron detectar, lo cual indica dos posibilidades, que las concentraciones se encuentren en menos de 3 - 5 ppt, o que éstas sean despreciables. Por otro lado, en el caso

de los carbonatos, prácticamente todas las muestras se pudieron detectar y cuantificar confiablemente.

Con base en lo dicho anteriormente, concluimos que el desarrollo y validación de la metodología presentada, incrementa las capacidades analíticas para el desarrollo de estudios tanto en campos geotérmicos de baja temperatura, así como, en estudios relacionados con materiales carbonatados pedogenéticos, como son las investigaciones paleoclimatológicas actuales.

6. Bibliografía.

- Agilent Technologies. (s.f.). *www.agilent.com*. Obtenido de *www.agilent.com*:
https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/2_Soluciones%20Agilent%20ICP-OES.pdf
- Aliaga-Campuzano, B. B.-P.-A. (2013). Direct analysis of lanthanides by ICPMS in calcium-rich water samples using a modular high-efficiency sample introduction system-membrane desolvator.
- Aliaga-Campuzano, J. B. (2013). Direct analysis of lanthanides by ICPMS in calcium-rich water samples using a modular high-eficcieny sample introduction system-membrane desolvator. *RSC publishing* .
- Barán, E. J. (2016). *La fascinante historia del descubrimiento de las tierras raras*. Anales Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Barragán Reyes, R. M. (1993). Composición química de efluentes géotérmicos . *Geotermia*, 166-169.
- Barragán, S. y. (2010). Energía Geotérmica. *Revista Ciencia*, 12. Obtenido de https://www.amc.edu.mx/revistaciencia/images/revista/61_2/PDF/EnergiaGeotermica.pdf
- Barros H., C. M. (s.f.). Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado. En C. d. Barros H..
- Cabadas H., L. J. (2016). Carbonatos secundarios en las calcretas del noreste de la península de Yucatàn: formas, procesos e implicaciones en la pedògenesis de geosistemas càrsticos. *GEOS*, 291-292.
- CeMIEGeo. (2018). *CeMIEGeo*. Obtenido de CeMIEGeo:
<http://www.cemiegeo.org/index.php/geotermia-en-mexico>
- Ciencia y Tecnología para el desarrollo. (2009). *Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas*. Argentina .
- Determinacion de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metología . (Juan Villalobos, Sebastián Olave, Cristian Nuñez y Jorge Escudero). *Comisión Chilena de Energía Nuclear* , 3-10.
- Galvis, M. (2017). *Estudio de propiedades Estructurales y magnéticas de aleaciones de tierras raras y metales de transición del sistema Gd_{0.257-x} TbxFe_{0.743}*. Colombia: Facultad de ciencias.
- Gambuado, P. y. (s.f.). <http://www.unsam.edu.ar>. Obtenido de <http://www.unsam.edu.ar>:
<http://www.unsam.edu.ar/publicaciones/tapas/cyted/parte4.pdf>
- Hernández, E. (2010). *Geocronología 238U - 234U - 230Th mediante Q-ICP-MS*. Ciudad de México.
- IDAE; IGME . (2008). *Manual de geotermía* . Madrid: IDAE.
- IDAE;IGME. (2008). *Manual de geotermía*. Madrid: IDAE.
- Juan V., S. O. (2017). Determinacion de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metología. *Comisión Chilena de Energía Nuclear*, 3-10.
- Juan Villalobos, S. O. (2016). Determinacion de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metología. *Comisión Chilena de Energía Nuclear*, 3-10.
- Martínez, J. y. (2014). *Las tierras raras: un sector estratègico para el desarrollo tecnològico de China*. Ciudad de Mèxico: Centro de Estudios China-Mèxico.

Metrología, C. N. (2005). *Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados*. Los Cués, Qro.: Eurachem.

Servicio Geológico Mexicano. (22 de Marzo de 2017). *www.sgm.gob.mx*. Obtenido de *www.sgm.gob.mx*: <https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Clasificacion-de-los-minerales.html>

Universidad Complutense Madrid. (s.f.). *www.ucm.es*. Obtenido de *www.ucm.es*: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/espectrometria-de-absorcion-atmica-con-vaporizacion-electrotermica-gf-aas->

Anexo.

Elementos contenidos en la solución estándar.

| ICP-MS-68A-A | ICP-MS-68A-B |
|--------------|--------------|
| Al | Sb |
| As | Ge |
| Ba | Hf |
| Be | Mo |
| Bi | Nb |
| B | Si |
| Cd | As |
| Ca | Ta |
| Ce | Te |
| Cs | Sn |
| Cr | Ti |
| Co | W |
| Cu | Zr |
| Dy | |
| Er | |
| Eu | |
| Gd | |
| Ga | |
| Ho | |
| In | |

Pesaje de sales para la preparación de agua de sal artificial.

| Nombre | Formula | Peso g. |
|-----------------------|---------------------------------|----------|
| Cloruro de magnesio. | MgCl ₂ | 10.03692 |
| Cloruro de sodio. | NaCl | 48.07733 |
| Sulfato de sodio. | Na ₂ SO ₄ | 8.08321 |
| Cloruro de calcio. | CaCl ₂ | 2.26763 |
| Cloruro de potasio. | KCl | 1.34654 |
| Bicarbonato de sodio. | NaHCO ₃ | 0.43470 |
| Ácido bórico | H ₃ BO ₃ | 0.05420 |
| Fluoruro sódico | NaF | 0.00550 |
| Cloruro de estroncio. | SrCl ₂ | 0.05985 |