



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Desarrollo, validación y aplicación de un método para la determinación de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  Y  $\text{Ca}^{2+}$  en aguas superficiales procedentes de los ríos Taxco y Cacalotenango por cromatografía iónica.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**FRANCISCO ALBERTO SAN PEDRO ZAVALA**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:*    Francisco Rojo Callejas  
**VOCAL:**                    *Profesor:*    Irma Cruz Gavilán García  
**SECRETARIO:**            *Profesor:*    Luis Gerardo Martínez Jardines  
**1er. SUPLENTE:**         *Profesor:*    Erika Ivonne Villagrana Macías  
**2do. SUPLENTE:**         *Profesor:*    Elizabeth Reyes López

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

***Laboratorio de Geoquímica Ambiental, Instituto de Geología, UNAM***

**Asesor del tema:**

---

***Luis Gerardo Martínez Jardines***

**Supervisor técnico:**

---

***Daniel Ramos Pérez***

**SUSTENTANTE:**

---

***Francisco Alberto San Pedro Zavala***

---



---

**Abreviaturas**

Altura equivalente a un plato teórico	H
Ancho a mitad de altura de pico	$W_{h/2}$
Ancho de base	$W_b$
Centro para la Evaluación e Investigación de Fármacos	CDER
Coeficiente de reparto	$k'$
Cromatografía de iones o cromatografía iónica	CI
Cromatografía de líquidos de alta resolución, alta presión o alto desempeño	CLAR
Drenaje acido de mina	DAM
Desviación estándar	s
Desviación estándar relativa	% RSD
Diferencia porcentual relativa	%DPR
Ecuación	Ec.
Elementos potencialmente tóxicos	EPT
Factor de retención o de capacidad	$k'$
<i>U.S. Food and Drug Administration</i>	FDA
Grado centígrado	°C
Gramo	g
<i>International Organization for Standardization</i>	ISO
<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	IUPAC
Ion amonio	$NH_4^+$
Ion calcio	$Ca^{2+}$
Ion litio	$Li^+$
Ion magnesio	$Mg^{2+}$
Ion manganeso	$Mn^{2+}$

---



---

## Abreviaturas

---

---

Ion potasio	$K^+$
Ion sodio	$Na^+$
Ion zinc	$Zn^{2+}$
Límite de cuantificación	LC
Límite de detección	LD
Media aritmética	$\bar{x}$
Microlitro	$\mu L$
Micrómetro	$\mu m$
Microgramo por litro	$\mu g/L$
Miliequivalentes por litro	meq/L
Miligramo por litro	mg/L
Mililitro	mL
Milímetro	mm
Milimol por litro	mmol/L, mM
Mol por litro	mol/L, M
Número de ensayos	n
Número de platos teóricos	N
Ordenada al origen	b
Partes por billón	ppb
Partes por millón	ppm
Partes por trillón	ppt
Pendiente de la recta	m
Recobro	% R
Resolución	$R_s$
Retención relativa o factor de selectividad	$\alpha$
Sistema Internacional de Unidades	SI
Tiempo de retención	$t_R$
Tiempo de retención ajustado	$t_R'$
Tiempo muerto	$t_M$
Velocidad lineal de flujo	$u_x$

---

---

## Abreviaturas

---

---

Velocidad de flujo del caudal	$u_v$
Volumen de retención	$V_R$
Volumen de retención ajustado	$V_{R'}$
Volumen muerto	$V_M$

---

---

---



---

**Índice**

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Introducción</b>	<b>2</b>
<b>Objetivos</b>	<b>4</b>
<b>Objetivo general</b>	<b>4</b>
<b>Objetivos específicos</b>	<b>4</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 1 Marco teórico</b>	<b>5</b>
<b>1.1 AGUA</b>	<b>5</b>
1.1.1 El ciclo del agua	5
1.1.2 El agua y los seres vivos	6
<b>1.2 QUÍMICA DEL AGUA SUPERFICIAL</b>	<b>7</b>
1.2.1 Fuentes naturales	8
1.2.2 Fuentes antropogénicas	9
1.2.3 Iones mayoritarios presentes en aguas superficiales	9
1.2.3.1 Calcio	9
1.2.3.2 Magnesio	9
1.2.3.3 Sodio y potasio	10
1.2.3.4 Efectos negativos de los principales cationes mayoritarios.	10
1.2.4 Iones minoritarios y trazas presentes en aguas superficiales	11
1.2.4.1 Amonio	11
1.2.4.2 Litio	12
1.2.4.3 Zinc	12
1.2.4.4 Manganeso	13
<b>1.3 CROMATOGRAFÍA</b>	<b>14</b>
1.3.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)	15
1.3.2 Factores que afectan CLAR	15
1.3.2.1 Efecto de la temperatura	15
1.3.2.2 Efecto del pH	16
1.3.3 Tipos de cromatografía de líquidos	16
1.3.4 Definiciones en cromatografía	17

---



---

---



---

<b>1.4</b>	<b>PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS</b>	<b>20</b>
1.4.1	Constantes de distribución	20
1.4.2	Retención relativa o factor de capacidad	20
1.4.3	Factor de selectividad	21
1.4.4	Número de platos teóricos	22
1.4.5	Asimetría	23
1.4.6	Optimización de la eficacia de la columna	24
1.4.6.1	Resolución	24
1.4.6.2	Procesos de ensanchamiento de banda	25
<b>1.5</b>	<b>CROMATOGRAFÍA DE IONES (CI)</b>	<b>27</b>
1.5.1	Fases estacionarias en cromatografía iónica	27
1.5.1.1	Intercambiadores de iones	28
1.5.2	Selectividad en intercambio iónico	30
1.5.3	Detectores para Cromatografía de Iones	31
1.5.4	Fases móviles	33
1.5.5	Fuerza iónica	34
1.5.6	Supresión aniónica y supresión catiónica	35
<b>1.6</b>	<b>VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS</b>	<b>36</b>
1.6.1	Definición de validación	36
1.6.2	¿Cuándo es necesario validar un método?	37
1.6.3	Parámetros a validar en un método de análisis	38
<b>1.7</b>	<b>ZONA DE ESTUDIO</b>	<b>42</b>
<b>Capítulo 2 Metodología</b>		<b>44</b>
<b>2.1</b>	<b>EQUIPO</b>	<b>44</b>
<b>2.2</b>	<b>MATERIAL Y REACTIVOS</b>	<b>44</b>
<b>2.3</b>	<b>PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES</b>	<b>45</b>
2.3.1	Preparación de la disolución de ácido nítrico al 10 %	45
2.3.1	Preparación de la fase móvil	45
2.3.2	Preparación de estándares monoelementales	46
<b>2.4</b>	<b>PREPARACIÓN DE LOS PUNTOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CATIONES MAYORITARIOS Y TRAZAS</b>	<b>46</b>
2.4.1	Curva de calibración para cationes traza	47
2.4.2	Curva de calibración para cationes mayoritarios	47

---



---



---



---

<b>2.5</b>	<b>OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b>	<b>48</b>
2.5.1	Optimización de las condiciones cromatográficas para la determinación simultanea de los iones $K^+$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Li^+$ , $NH_4^+$ , $Zn^{2+}$ y $Mn^{2+}$	49
2.5.1.1	Efecto de la velocidad de flujo	49
2.5.1.2	Efecto del pH ajustado con $HNO_3$	49
2.5.1.3	Efecto de la concentración del complejante, ácido oxálico	50
<b>2.6</b>	<b>VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b>	<b>50</b>
2.6.1	Intervalo lineal e intervalo de trabajo	51
2.6.2	Precisión como repetibilidad	51
2.6.3	Sesgo	51
2.6.4	Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LC)	52
2.6.5	Robustez	52
2.6.6	Selectividad de manganeso y magnesio	53
<b>2.7</b>	<b>APLICACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b>	<b>53</b>
2.7.1	Recolección de muestras	53
2.7.2	Análisis de muestras	53
2.7.3	Recobros	53
2.7.4	Evaluación de precisión del proceso de análisis de la muestra	54
<b>Capítulo 3 Resultados y discusión</b>		<b>56</b>
<b>3.1</b>	<b>OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES</b>	<b>56</b>
<b>CROMATOGRÁFICAS PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTANEA DE LOS CATIONES <math>Li^+</math>, <math>Na^+</math>, <math>NH_4^+</math>, <math>Zn^{2+}</math>, <math>K^+</math>, <math>Mn^{2+}</math>, <math>Mg^{2+}</math> Y <math>Ca^{2+}</math>.</b>		<b>56</b>
3.1.1	Evaluación del efecto de la velocidad de flujo	56
3.1.2	Evaluación del efecto del pH	59
3.1.3	Evaluación del efecto del complejante (ácido oxálico)	62
3.1.4	Evaluación de la columna Catiónica Metrosep C4 250/4.0	67
3.1.5	Parámetros cromatográficos	68
<b>3.2</b>	<b>VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b>	<b>70</b>
3.2.1	Intervalo lineal e Intervalo de trabajo	70
3.2.2	Precisión	74
3.2.3	Sesgo	74
3.2.4	Límites de detección y cuantificación	75
3.2.5	Robustez	76
3.2.6	Selectividad de manganeso y magnesio	77

---



---

<b>3.3</b>	<b>APLICACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b>	<b>78</b>
3.3.1	Cuantificación de cationes de muestras de los ríos de Taxco y Cacalotenango	78
3.3.2	Recobros	80
3.3.3	Evaluación de precisión del proceso de análisis de las muestras	81
<b>Capítulo 4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>83</b>
<b>Anexos</b>		<b>84</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>		<b>97</b>

---

---

## Índice de figuras

---

---

Número de figura	Página
<b>Figura 1</b> Ciclo del agua. _____	6
<b>Figura 2</b> Distribución global del agua. _____	7
<b>Figura 3</b> Representación esquemática de una separación cromatográfica. _____	14
<b>Figura 4</b> Sistema para CLAR. _____	15
<b>Figura 5</b> Representación de algunos parámetros cromatográficos. _____	19
<b>Figura 6</b> Representación de un pico asimétrico y las zonas de medición de simetría. _____	23
<b>Figura 7</b> Separaciones correspondientes a tres resoluciones distintas. _____	24
<b>Figura 8</b> Grafica de Van Deemter para una columna cromatográfica. _____	26
<b>Figura 9</b> Localización del área de estudio _____	43
<b>Figura 10</b> Localización de los sitios de muestreo de aguas en los ríos Taxco y Cacalotenango	55
<b>Figura 11.</b> Cromatogramas a distintas velocidades de flujo de fase móvil, 0.8, 0.9 y 1.0 ml/min	58
<b>Figura 12</b> Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del pH a la fase móvil a pH: 2.78, 2.65 y 2.53. _____	61
<b>Figura 13</b> Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del pH a la fase móvil a pH: 2.46 y 2.33. _____	62
<b>Figura 14</b> Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del ácido oxálico a la fase móvil a 1.5, 1.8 y 2 mM. _____	65
<b>Figura 15</b> Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del ácido oxálico a la fase móvil a 2.2 y 2.5 mM _____	66
<b>Figura 16</b> Cromatograma obtenido con la columna C4 250/4.0 de un estándar de 10 mg/L de los 8 cationes de interés (flujo de la fase móvil 0.9 ml/min, fase móvil 2 mM de ácido oxálico a pH= 2.53 y volumen de inyección= 20 $\mu$ L _____	67
<b>Figura 17</b> Cromatograma obtenido con la columna C4 250/4.0 de un estándar de 25 mg/L de los ocho cationes de interés (flujo de la fase móvil 0.9 mL/min, fase móvil 2 mM de ácido oxálico a pH= 2.53 y volumen de inyección= 20 $\mu$ L. _____	68
<b>Figura 18</b> Curva de calibración de los cinco cationes mayoritarios a 0.25 - 500 mg/L con sus respectivos coeficientes de correlación a concentraciones altas de 200-500 mg/L _____	71
<b>Figura 19</b> Curvas de Calibración para cationes mayoritarios _____	72
<b>Figura 20</b> Curvas de calibración para cationes traza _____	73
<b>Figura 21</b> Límites de confianza para la curva de calibración de Na <sup>+</sup> _____	73
<b>Figura 22</b> Efecto del pH sobre los analitos. _____	77
<b>Figura 23</b> Relaciones manganeso- magnesio evaluadas a) 1:1, b) 1:10, c) 1:20, d) 1:50 _____	77

---

---

## Índice de Tablas

Número de tabla	Página
<b>Tabla 1</b> Constituyentes disueltos en aguas superficiales. _____	8
<b>Tabla 2</b> Conductividades equivalentes de algunos iones. _____	33
<b>Tabla 3</b> Parámetros de desempeño recomendados para evaluar según el tipo de prueba. ____	38
<b>Tabla 4</b> Preparación de puntos de la curva de calibración (0.25- 15 mg/L). _____	47
<b>Tabla 5</b> Preparación de puntos de la curva de calibración para cationes mayoritarios (25 mg/L – 500 mg/L) _____	48
<b>Tabla 6</b> Volumen de ácido nítrico de la fase móvil y pH. _____	50
<b>Tabla 7</b> Concentración y peso medido de ácido oxálico de la fase móvil _____	50
<b>Tabla 8</b> Parámetros cromatográficos a condiciones de velocidad de flujo a 0.8, 0.9 y 1.0 ml*min <sup>-1</sup> _____	57
<b>Tabla 9</b> Parámetros cromatográficos a condiciones de pH: 2.78 y 2.65 _____	59
<b>Tabla 10</b> Parámetros cromatográficos a condiciones de pH: 2.46 y 2.33 _____	60
<b>Tabla 11</b> Parámetros cromatográficos a condiciones de concentración de ácido oxálico: 1.5 mM y 1.8 mM _____	63
<b>Tabla 12</b> Parámetros cromatográficos a condiciones de concentración de ácido oxálico: 2 mM, 2.2 mM y 2.5 mM _____	64
<b>Tabla 13</b> Parámetros cromatográficos para un estándar de 10 mg/L en las condiciones seleccionadas (2 mM de ácido oxálico, pH= 2.53, flujo: 0.9 ml/min) _____	69
<b>Tabla 14</b> Análisis de regresión lineal para los ocho cationes (n=6) _____	71
<b>Tabla 15</b> Evaluación de la precisión en 4 niveles de concentración (n=5) _____	74
<b>Tabla 16</b> Determinación de la exactitud en cuatro niveles de concentración (n=5) _____	75
<b>Tabla 17</b> LD y LC determinados para los ocho analitos de interés (n=10) _____	75
<b>Tabla 18</b> Variaciones de pH. Diferencia mostrada en porcentaje (%) _____	76
<b>Tabla 19</b> Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de fondos de las cuencas del río Cacalotenango _____	78
<b>Tabla 20</b> Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de las cuencas del río Cacalotenango _____	79
<b>Tabla 21</b> Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de fondos de las cuencas del río Taxco _____	79
<b>Tabla 22</b> Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de las cuencas del río Taxco _____	79
<b>Tabla 23</b> Análisis de recobros para los ocho analitos de interés por adición (n=2) _____	80
<b>Tabla 24</b> Análisis de recobros para los ocho analitos de interés por adición + dilución (n=2) ____	80
<b>Tabla 25</b> Diferencia porcentual relativa de fondos y muestras del río Cacalotenango _____	81
<b>Tabla 26</b> Diferencia porcentual relativa de fondos y muestras del río Taxco _____	82

## Resumen

Los ríos Taxco y Cacalotenango ubicados en Guerrero, México; son cuerpos de descargas receptores de aguas residuales provenientes de diferentes poblaciones aledañas, además de recibir afluentes provenientes de los residuos mineros históricos presentes en la zona, de los cuales se han reportado concentraciones altas de  $Mn^{2+}$  (76.4-316 mg/L) y  $Zn^{2+}$  (334.5-1262.5 mg/L) (Pérez, 2015).

Para evaluar la posible afectación en la zona, es necesario contar con métodos analíticos adecuados. Por tal motivo, el presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo, validación y aplicación de un método analítico para determinar la concentración de ocho iones de importancia ambiental:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ , por cromatografía iónica, en agua de río.

Los parámetros analíticos estudiados fueron: límites de detección ( $Li^+= 0.04$  mg/L,  $Na^+= 0.18$  mg/L,  $NH_4^+= 0.1$  mg/L,  $Zn^{2+}= 0.18$  mg/L,  $K^+= 0.02$  mg/L,  $Mn^{2+}= 0.1$  mg/L,  $Mg^{2+}=0.04$  mg/L y  $Ca^{2+}= 0.2$  mg/L) y cuantificación ( $Li^+=0.1$  mg/L,  $Na^+= 0.5$  mg/L,  $NH_4^+= 0.3$  mg/L,  $Zn^{2+}= 0.5$  mg/L,  $K^+= 0.6$  mg/L,  $Mn^{2+}= 0.2$  mg/L,  $Mg^{2+}=0.1$  mg/L y  $Ca^{2+}= 0.5$  mg/L), intervalo lineal ( $Li^+,NH_4^+, Mn^{2+} = 0.25- 15$  mg/L y  $K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} = 0.25- 200$  mg/L), exactitud ( $Li^+= 84-104$  %,  $Na^+= 84-100\%$ ,  $NH_4^+= 97-101\%$ ,  $Zn^{2+}= 95-100\%$ ,  $K^+= 97-117\%$ ,  $Mn^{2+}= 98-102\%$ ,  $Mg^{2+}=90-96\%$  y  $Ca^{2+}= 83-98\%$ ), precisión( $Li^+= 0.7-3.4\%$  %,  $Na^+= 0.6-3\%$ ,  $NH_4^+= 1.5-3\%$ ,  $Zn^{2+}= 1.1-2.5\%$ ,  $K^+= 0.7-2.1\%$ ,  $Mn^{2+}= 0.9-3.5\%$ ,  $Mg^{2+}=0.3-3.4\%$  y  $Ca^{2+}= 0.5-1.8\%$ ) y % recuperación ( $Li^+= 98-108$  %,  $Na^+= 101-120\%$ ,  $NH_4^+= 102-113\%$ ,  $Zn^{2+}= 103-117\%$ ,  $K^+= 110-120\%$ ,  $Mn^{2+}= 98-105\%$ ,  $Mg^{2+}=101-111\%$  y  $Ca^{2+}= 86-110\%$ ).

El método desarrollado se aplicó al monitoreo de las aguas superficiales de los ríos antes citados. Los resultados indican la presencia de  $Li^+= 0.05-1$  mg/L,  $Na^+= 1-70$  mg/L,  $NH_4^+= 0.1-27$  mg/L,  $Zn^{2+}= 0.5-1300$  mg/L,  $K^+= 0.1-40$  mg/L,  $Mn^{2+}= 0.2-140$  mg/L,  $Mg^{2+}=1-580$  mg/L y  $Ca^{2+}= 3-800$  mg/L).

### Introducción

El agua es un recurso indispensable para el sustento de la vida y de acuerdo con su origen se puede dividir en superficial y subterránea. La superficial es aquella que no se filtra en el suelo o que no regresa a la atmósfera, por evaporación o transpiración; se encuentra circulando o en reposo sobre la superficie de la tierra; algunos ejemplos son los ríos, arroyos, estanques, lagos, lagunas, estanques, pantanos, charcos, humedales, entre otros. Por otra parte, el agua subterránea es aquella que se encuentra justo bajo el nivel freático en formaciones geológicas completamente saturadas (Arizabalo, 1991).

En México, los usos del agua superficial y subterránea son diversos. En usos consuntivos (agrícola, abastecimiento público, industria y termoeléctricas), se utiliza el 61 % del agua que proviene de fuentes superficiales (ríos, arroyos y lagos) y el resto de las aguas subterráneas.

Debido al incremento poblacional, existe una gran demanda de agua con calidad para consumo humano y uso doméstico, para prevenir y evitar la transmisión de enfermedades gastrointestinales y las relacionadas con elementos tóxicos, los cuales tienden a ser absorbidos por seres vivos (CONAGUA, 2015; SSA, 2000).

En los últimos años se han encontrado que existen varias causas potenciales del deterioro de la calidad de agua como: agua residual industrial, contaminación urbana, agricultura, ganadería, granjas avícolas, minería, entre otras (Gosar, 2004).

Entre ellas, las actividades mineras han sido de las que han producido mayor grado de contaminación con residuos tóxicos debido a que los procesos de extracción y beneficio de minerales generan depósitos de terreros y jales, estos depósitos si no tienen un manejo adecuado son una fuente potencial de metales pesados que resultan dañinos para la biota y el ambiente.

En la extracción de minerales polimetálicos, es posible que los sulfuros sean expuestos a la atmosfera o entren en contacto con el agua subterránea. Como

consecuencia, los minerales de sulfuro se oxidan y producen lixiviados acidificados con altas concentraciones de sulfatos, metales pesados y metaloides. Estos lixiviados son conocidos como drenaje ácido de mina (DAM), el cual se genera principalmente en las regiones templadas donde la oxidación del sulfuro en un clima húmedo produce un continuo flujo de agua ácida (Gosar, 2004; Lottermoser, 2003).

Guerrero, México, ha sido históricamente un importante centro minero desde la época colonial. Sin embargo, el problema de la industria minera en esta zona es la generación de grandes cantidades de jales mineros, que asciende a más de 20 millones de toneladas totales, originando una problemática de introducción de metales hacia los cuerpos de agua, suelos de cultivo y posiblemente hacia seres humanos (Almazán, et al., 2012; Armienta, 2012).

Entre las principales corrientes hidrológicas en esta región, se encuentran los ríos Taxco y Cacalotenango, los cuales reciben descargas residuales provenientes de la cabecera municipal, además de presentar aportaciones originadas por la presencia de los depósitos de residuos mineros y minas abandonadas, los cuales bajo condiciones ambientales pueden ser generadores de DAM y liberar elementos potencialmente tóxicos (EPT) a estas corrientes. (Armienta, 2012).

Entre los elementos potencialmente tóxicos (EPT) presentes en el DAM se encuentran el Zn y Mn, ya que se liberan por el mismo proceso de descomposición que conlleva a la formación de DAM (Freitas, et al., 2013; Lakovleva, et al., 2015). En recientes estudios realizados en los ríos antes mencionados, se han encontrado concentraciones de Manganeso (76.4-316 mg/L) y Zinc (334.5-1262.5 mg/L) (Pérez, 2015), que rebasan los límites permisibles de acuerdo con las normas oficiales para aguas residuales (Zn (5-10 mg/L) y Mn (0.1-0.15 mg/L)) (SEMARNAT, 1997, SEMARNART, 1988).

Por lo anterior, es necesario contar con métodos analíticos que permitan cuantificar la presencia de estos dos metales de manera confiable para establecer la calidad del agua.

## Objetivos

### Objetivo general

Desarrollar y validar un método analítico para determinar la concentración de cationes mayoritarios ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ), y trazas ( $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ ) por cromatografía iónica, en muestras de aguas superficiales de río.

### Objetivos específicos

Optimizar un método cromatográfico para la cuantificación de los cationes mayoritarios  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  y trazas  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ , presentes en aguas superficiales.

Validar el método cromatográfico, obtener los parámetros típicos de validación: intervalo lineal y de trabajo, precisión, sesgo, límites de detección, límite de cuantificación y recobros.

Aplicar el método desarrollado y validado en un caso real.

Determinar la concentración de los elementos mayoritarios y trazas presentes en muestras de los ríos Taxco y Cacalotenango del estado de Guerrero.

### Hipótesis

Si se desarrolla y valida un método cromatográfico que permita la cuantificación de los principales cationes mayoritarios  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  y traza  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  presentes en aguas superficiales, entonces se podrá aplicar en la caracterización del agua de los Río Taxco y Cacalotenango, obteniendo resultados confiables.



## Capítulo 1 Marco teórico

### 1.1 AGUA

El agua es un componente que aparece con mayor abundancia en la superficie terrestre (cubre cerca del 71 % de la corteza de la tierra). Forma los océanos, los ríos y las lluvias, además de ser parte constituyente de todos los organismos vivos. La circulación del agua en los ecosistemas se produce a través de un ciclo que consiste en la evaporación o transpiración, la precipitación y el desplazamiento hacia el mar (Nations, 1996).

La mayor reserva de agua está en los océanos, que contienen el 97% del agua que existe en la tierra. Se trata de agua salada que sólo permite la vida de la flora y la fauna marina. El resto es agua dulce, pero no toda esta disponible: gran parte permanece helada, formando los casquetes polares y glaciares (Nations, 1996).

#### 1.1.1 El ciclo del agua

El ciclo hidrológico o ciclo del agua es un proceso continuo en el cual el agua es evaporada desde los océanos, se mueve hacia los continentes como humedad del aire y produce precipitación. La precipitación que cae sobre los continentes y tierras firmes se distribuye por varios caminos. Una parte es retenida en el suelo y vuelve a la atmósfera por evaporación (conversión de agua líquida en vapor de agua), o puede pasar a la atmósfera en forma de vapor mediante respiración de las plantas (transpiración), la combinación de ambos fenómenos es llamada evapotranspiración. Otra porción se convierte en escorrentía superficial que alimenta los ríos. Finalmente, una parte entra en el suelo como infiltración (escorrentía subterránea). Esta porción puede pasar de nuevo a los ríos o pasar a profundidades mayores como agua subterránea. Las aguas superficiales y subterráneas se mueven hacia zonas de más baja altitud y finalmente descargan al mar desde donde, una porción puede volver a la atmósfera.

Como parte del ciclo del agua (Figura 1), los cuerpos del agua de la superficie del planeta son generalmente considerados como recursos renovables, a pesar de que son muy dependientes de otras partes del ciclo del agua. El volumen en ríos y lagos es siempre cambiante debido a las entradas y salidas (Castillo, 2005).

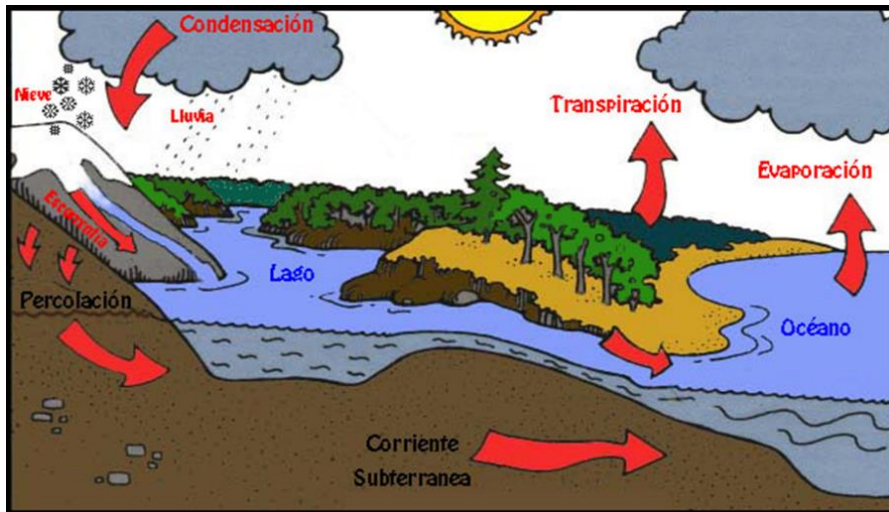


Figura 1 Ciclo del agua.

### 1.1.2 El agua y los seres vivos

El agua es un factor esencial para toda la vida y la supervivencia humana, y desempeña un papel importante tanto para el consumo como para los sectores económicos. Es un constituyente esencial de la materia viva y fuente de hidrógeno para los organismos, también influye en ellos a través de la atmósfera y el clima. Los seres vivos están formados en su mayor parte por agua (Tiria, et al., 2018; Nations, 1996).

Del total de agua del planeta (Figura 2), el agua salada representa alrededor del 97 % de la misma, únicamente el 3 % es agua dulce, ubicándose en el lago Baikal en Asia y en los Grandes Lagos. Los ríos sólo ocupan el 0.006 % de las reservas totales de agua dulce (Gleick, 1996).

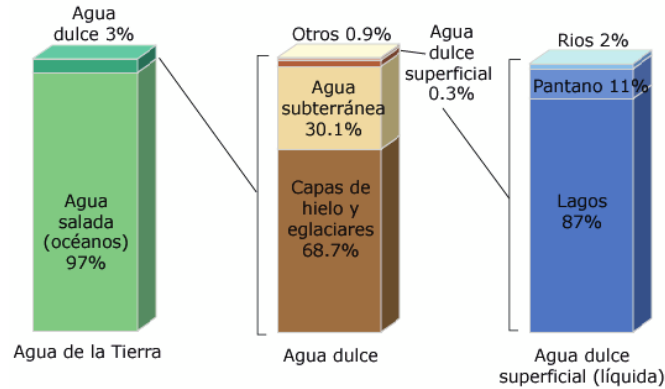


Figura 2 Distribución global del agua.

## 1.2 QUÍMICA DEL AGUA SUPERFICIAL

Las aguas dulces contienen las firmas químicas de diversos procesos cíclicos de elementos que transforman las entradas de precipitación diluida en una cuenca y, finalmente, generan aguas superficiales con una amplia gama de composiciones iónicas distintivas. Dependiendo del resultado integrado de estos diferentes procesos biogeoquímicos, un lago o arroyo puede exhibir un perfil químico que se enriquece o se agota en solutos específicos, lo que influye en la salud ecológica, la diversidad biótica y la productividad acuática (Cronan, 2014).

La composición y concentración de sustancias en las aguas subterráneas y superficiales es el resultado de dos factores: la estructura geológica de la corteza terrestre, incluida la intensidad con la que se lixivía, y la actividad antropogénica asociada con la agricultura, la industria y los servicios públicos. A medida que el agua viaja a través del perfil del suelo, se liberan varias sustancias solubles en agua. La mayoría de ellos son macroelementos y elementos alcalinos (Orzepowski et al., 2008).

La mayoría de los componentes químicos mayoritarios (macroelementos) en las aguas superficiales son altamente reactivos, es decir, están sometidos a múltiples reacciones químicas entre el agua y el terreno durante el flujo del agua por el medio (Arellano, 2008). Esto hace que las concentraciones de éstos en solución varíen local y espacialmente debido, por ejemplo, a reacciones de disolución y precipitación mineral (no son las únicas, pero sí el tipo habitualmente más

frecuente). Los componentes mayoritarios más reactivos son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . El resto de los elementos presentes en las aguas se denominan elementos traza, la Tabla 1 muestra el contenido de macroelementos y elementos traza en aguas superficiales (Foster, 2006).

La composición química del agua proviene del contenido relativo de sus especies disueltas. Por ejemplo, en una zona donde la actividad humana es mínima, el análisis de la composición fisicoquímica del agua puede entregar buena información respecto al ambiente geológico que dio origen a ésta (Foster, 2006).

Tabla 1 Constituyentes disueltos en aguas superficiales.

Elementos Trazas ( $\mu\text{g/L}$ )				Macroelementos ( $\text{mg/L}$ )		
0.1-1	1-10	10-100	100-1000	1-10	10-100	>100
V	Li	P	Sr	Mg	Na	$\text{HCO}_3$
Se	Ba	B	F	K	Ca	
As	Cu	Br			$\text{SO}_4$	
Cd	Mn	Fe			Cl	
Co	U	Zn			$\text{NO}_3$	
Ni	I					
Cr						
Pb						
Al						

Sin embargo, la concentración de estos compuestos no es constante y varía a lo largo de la circulación del agua a través del acuífero, producto de distintos fenómenos físicos-químicos, y de las condiciones locales, las cuales determinarán la evolución química del agua de la zona (Orzepowski et al., 2008).

### 1.2.1 Fuentes naturales

Las fuentes naturales de los metales están constituidas por rocas y minerales metálicos, siendo las principales fuentes los polvos derivados de actividades volcánicas, la erosión e intemperismo de rocas y suelos, el humo de incendios forestales y finalmente los aerosoles y las partículas de superficies oceánicas. Se sabe que grandes cantidades de metales son emitidos por fuentes naturales, sin

embargo, estos niveles pueden ser rebasados en varios órdenes de magnitud por las emisiones antropogénicas (Foster, 2006).

### 1.2.2 Fuentes antropogénicas

La contaminación de origen antropogénico procede de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los macroelementos y trazas. Las principales fuentes incluyen las actividades agrícolas, los desechos químicos, el uso de fertilizantes y pesticidas, desechos animales, la descarga de aguas residuales y la combustión de escorias de la industria minera (Foster, 2006).

### 1.2.3 Iones mayoritarios presentes en aguas superficiales

Cada catión tiene importantes funciones biológicas, relaciones biogeoquímicas y roles ecológicos que influyen en la capacidad de un ecosistema acuático para sustentar formas de vida y redes tróficas activas.

#### 1.2.3.1 Calcio

El calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) es esencial para el equilibrio osmótico, la señalización celular y el control de las contracciones musculares en muchos organismos acuáticos. Contribuye al soporte estructural en animales como una parte integral de los huesos vertebrados y en las plantas como un componente de las paredes celulares. Como contribuyente a la alcalinidad, el calcio ayuda a controlar el *buffer* ácido-base en las aguas superficiales y participa en la formación de conchas de carbonato de calcio para los invertebrados acuáticos (Potasznik et al., 2015; Cronan, 2014).

#### 1.2.3.2 Magnesio

El magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) es un catión divalente que se requiere en las moléculas de clorofila para la fotosíntesis de las plantas, y sirve como cofactor enzimático en varias reacciones que controlan el metabolismo celular y la síntesis. También puede funcionar como un electrolito y contribuye al equilibrio osmótico (Orzepowski et al, 2008).

### 1.2.3.3 Sodio y potasio

El sodio ( $\text{Na}^+$ ) y el potasio ( $\text{K}^+$ ) son cationes monovalentes que desempeñan papeles fundamentales como electrolitos en las células. Estos iones funcionan en el mantenimiento de bombas de membrana y son especialmente importantes en la propagación de potenciales de acción en las células nerviosas. El potasio juega un papel importante en los procesos de síntesis y respiración y, aún más importante, regula la hidratación de los tejidos. El sodio, por otro lado, influye en las propiedades fisicoquímicas del plasma y el suministro de agua; en muchas aguas superficiales, el sodio es un contribuyente principal al almacenamiento intermedio y la alcalinidad (Potasznik et al., 2015; Cronan, 2014).

### 1.2.3.4 Efectos negativos de los principales cationes mayoritarios.

La dureza del agua es una característica que puede ser expresada como dureza total y es el equivalente a la sumatoria de las concentraciones de sales de calcio, magnesio y otros minerales. También puede ser expresada como las concentraciones de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), para lo cual la OMS clasifica las aguas en cuatro categorías: blandas ( $< 60 \text{ mg/L}$  de  $\text{CaCO}_3$ ), moderadamente duras ( $60$  a  $120 \text{ mg/L}$ ), duras ( $120$  a  $180 \text{ mg/L}$ ) y muy duras ( $>180 \text{ mg/L}$ ).

Los iones calcio disueltos en el agua forman depósitos en tuberías y calderas cuando el agua es dura, es decir, cuando contiene demasiado calcio y magnesio. El consumo de más de 2.5 gramos de calcio por día sin una necesidad médica puede ocasionar el desarrollo de piedras en los riñones, esclerosis y problemas en los vasos sanguíneos. La falta de calcio es una de las causas principales de la osteoporosis (Lenntech, 2015a).

El sodio es un mineral de alimentación parcialmente responsable de funciones del sistema nervioso. Un consumo excesivo de cloruro de sodio causa aumento en la presión sanguínea, arterioesclerosis, edemas e hiperosmolaridad (Lenntech, 2015b). Cuando los riñones de un humano no funcionan bien se puede dar la acumulación de potasio esto puede causar alteraciones del ritmo cardiaco. En la flora, las consecuencias de niveles bajos de potasio se presentan por una variedad de síntomas: restricción de crecimiento, reducción de florecimiento,

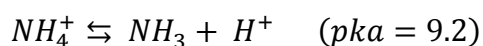
cosechas menos abundantes y menor calidad de producción. Elevados niveles de potasio soluble en agua pueden causar daños a las semillas en germinación, inhiben la toma de otros minerales y reducen la calidad de cultivo (Lenntech, 2015b,c).

### 1.2.4 Iones minoritarios y trazas presentes en aguas superficiales

#### 1.2.4.1 Amonio

La principal fuente que libera amonio a las aguas superficiales proviene de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. El amoníaco puede ingresar a las aguas superficiales a través del efluente de procesos comerciales en los que se usa o produce amoníaco. Las concentraciones naturales en aguas superficiales suelen ser menores a 0.2 mg/L, pero en aguas subterráneas anaerobias pueden contener hasta 3 mg/L. El agua superficial puede absorber amoníaco directamente de la atmósfera cerca de los comederos de ganado, áreas donde la concentración atmosférica local puede ser alta. El amonio también se puede liberar en el agua cuando las cianobacterias fijadoras de N<sub>2</sub> (también llamadas algas verde-azules) mueren y se descomponen (ASTDR, 2004).

Una consideración importante que afecta el transporte y la partición del amoníaco en el ambiente es que es una base y sus propiedades físicas y químicas dependen del pH y, por lo tanto, influye en los procesos de transporte y partición del NH<sub>3</sub>, un cambio en el pH puede afectar la tasa relativa de un proceso, mientras que, para otros, podría cambiar la dirección o el resultado general de ese proceso (ASTDR, 2004).



El amonio en el agua se presenta principalmente en la forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y como NH<sub>4</sub>OH no disociado, siendo este último altamente tóxico para los organismos, en especial para los peces.

El amoníaco residual puede conducir a la eutrofización, el agotamiento del oxígeno disuelto y los residuos que quedan en el suelo van a parar al mar; esto provoca graves problemas en la acuicultura, ya que compuestos tóxicos de nitrógeno como amoníaco y nitrito producen daños severos a la fauna acuática (ASTDR, 2004).

### 1.2.4.2 Litio

El litio es un elemento moderadamente abundante y está presente en la corteza terrestre en 65 partes por millón (ppm) (Lenntech, 2015d).

El agua de mar contiene aproximadamente 0.17 ppm de litio, los ríos generalmente contienen 3 ppb, mientras que el agua mineral contiene 0.05-1 mg/L (BGS, 2016)

El litio no supone una gran amenaza para la fauna y la flora. Las plantas lo absorben fácilmente y estimula el crecimiento de éstas, sin embargo, un exceso puede ser tóxico (BGS, 2016).

### 1.2.4.3 Zinc

El zinc y sus compuestos se encuentran en la corteza terrestre y están presentes en la mayoría de las rocas, ciertos minerales y algunos sedimentos carbonatados. Como resultado del intemperismo de estos materiales, se forman compuestos solubles de zinc que pueden liberarse al agua (ATSDR, 2005).

La concentración media de zinc presente en el agua de mar está en un intervalo de 0.6 a 5 ppb. Los ríos contienen generalmente entre 5 y 10 ppb. La Organización Mundial para la Salud, estableció como límite legal 5 mg/L de  $Zn^{2+}$ .

La contaminación de agua por este elemento es debido a la presencia de grandes cantidades de zinc en las aguas residuales de plantas industriales. Estas aguas residuales no se purifican satisfactoriamente.

El mayor aporte de zinc al agua se debe a la erosión de las partículas del suelo que contienen trazas naturales (45.400 toneladas métricas / año). La erosión resultante de actividades humanas representa el 70% de esta pérdida de suelo; y la erosión geológica o natural constituye el otro 30%. Cuando los suelos de tierras

---

---



agrícolas están contaminados, los animales absorben concentraciones que son perjudiciales para su salud. El zinc es muy soluble en agua, ocasionando que el contenido en los suelos pueda contaminar las aguas subterráneas. Por consecuencia, sólo un número limitado de plantas tiene la capacidad de sobrevivir debido a que sus sistemas no pueden manejar grandes cantidades del metal, razón por la cual no hay mucha diversidad de plantas cerca de fábricas productoras de zinc (ATSDR, 2005).

#### *1.2.4.4 Manganeseo*

El manganeso es un compuesto muy común que puede ser encontrado en todas partes de la tierra. El manganeso es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, lo cual significa que no es sólo necesario para la supervivencia de los humanos, pero que es también tóxico cuando está presente en elevadas concentraciones en los humanos.

Los compuestos de manganeso existen de forma natural en el ambiente como sólido en suelos y pequeñas partículas en el agua. En el aire están presentes en las partículas de polvo. Estas usualmente se depositan en la tierra en unos pocos días.

Los niveles en agua dulce suelen oscilar entre 1 y 200 µg /L, se han reportado niveles tan altos como 10 mg/L en aguas subterráneas ácidas los niveles más altos en aguas aeróbicas generalmente están asociados con contaminación industrial

Las actividades industriales (producción de ferroaleaciones y las fundiciones de hierro y acero) y la quema de productos fósiles (gasolina) son las principales fuentes humanas de manganeso que afecta el medio ambiente, entrando en la superficie de agua, aguas subterráneas y aguas residuales, el manganeso también entra al suelo a través de la aplicación de pesticidas (ASTDR, 2012).

### 1.3 CROMATOGRAFÍA

IUPAC define a la cromatografía como un método de separación en el que los componentes a separar son distribuidos entre dos fases, una de las cuales permanece en reposo (fase estacionaria) mientras que la otra (fase móvil) se mueve en una dirección definida (IUPAC, 1993.).

La cromatografía es un método analítico que agrupa un conjunto importante y diverso de métodos que permite separar, determinar e identificar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas

En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil que puede ser un líquido, un gas o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar por una fase estacionaria que es inmisible, y que se fija en una columna o una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, por el contrario, los componentes que se unen débilmente con la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente (Skoog, et al., 2000), como se muestra en la Figura 3.

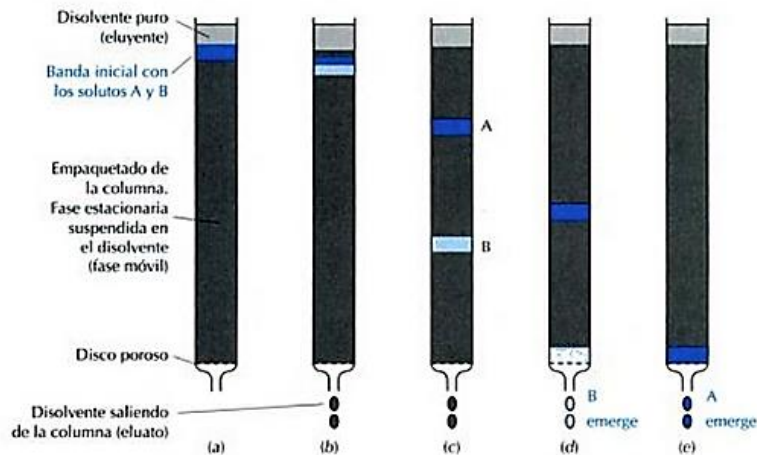


Figura 3 Representación esquemática de una separación cromatográfica.

### 1.3.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)

La cromatografía líquida de alta resolución, CLAR por sus siglas en español, es una técnica de separación basada en diferentes tipos de interacciones químicas entre la muestra y la columna cromatográfica, donde la muestra es separada en todos sus constituyentes con el uso de una fase móvil, la cual puede ser un disolvente orgánico, un disolvente acuoso o una combinación de estos; y una fase estacionaria que pueden ser partículas porosas de sílice empaquetadas en una columna.

Un sistema típico de CLAR se observa en la Figura 4. El cromatógrafo consiste en una bomba, un inyector, una columna, un detector y un dispositivo para manejo de datos (Harris, 2006)

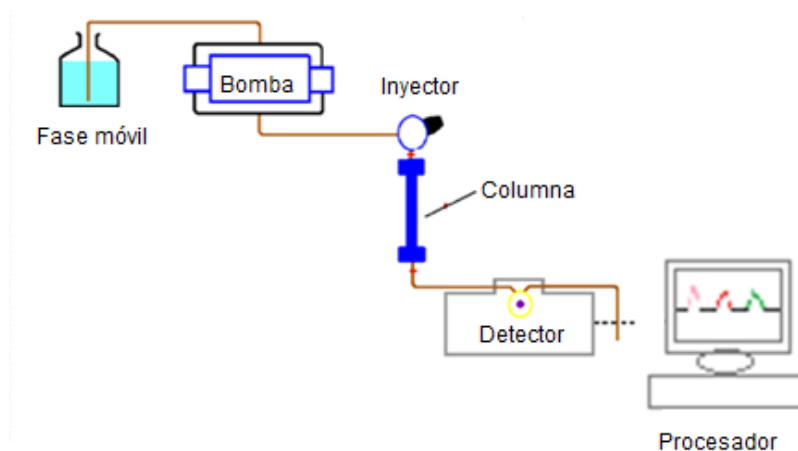


Figura 4 Sistema para CLAR.

### 1.3.2 Factores que afectan CLAR

Existen diversos factores que afectan la separación en los métodos cromatográficos, se mencionan a continuación.

#### 1.3.2.1 Efecto de la temperatura

La temperatura influye en la separación porque a altas temperaturas:

- La viscosidad del disolvente disminuye, dando lugar a que el eluyente fluya más fácilmente.

- Las velocidades de difusión del soluto aumentan, originando una difusión más rápida en todas las direcciones.
- El equilibrio entre los diversos solutos, la fase estacionaria y la fase estacionaria se desplaza en proporciones diferentes.

Las velocidades en el equilibrio en el intercambio son generalmente más rápidas. La modificación de la temperatura hace variar el equilibrio y todos los procesos de transporte, por lo que la temperatura es una variable importante para mejorar las separaciones del soluto en la CLAR (Dong, 2006).

### 1.3.2.2 Efecto del pH

La importancia del pH se da principalmente en CLAR cuando los analitos pueden estar en forma molecular o en forma iónica, esto significa que la fase móvil puede tener un pH específico para provocar la carga correcta del ion de interés en la muestra. La selectividad se puede modificar cambiando el pH y la concentración de la fase móvil (Dong, 2006).

### 1.3.3 Tipos de cromatografía de líquidos

La cromatografía de líquidos se llama así por usar una fase móvil líquida. Se divide en varios tipos de acuerdo con el mecanismo de separación:

*Cromatografía de adsorción.* Es la forma más antigua de cromatografía, en el cual se utiliza una fase estacionaria sólida y una fase líquida. El soluto puede adsorberse en la superficie de las partículas sólidas. El equilibrio entre el estado adsorbido y la fase móvil es la causa de separación de las moléculas del soluto.

*Cromatografía de reparto.* Una fase estacionaria forma una película delgada en la superficie de un soporte sólido. El soluto se equilibra entre este líquido estacionario y la fase líquida.

*Cromatografía de Intercambio Iónico.* En este tipo de cromatografía, aniones o cationes se unen covalentemente a la fase estacionaria sólida, por lo común una resina. Los iones en solución, de carga opuesta a los de la fase estacionaria, son atraídos por esta última mediante una fuerza electrostática.

*Cromatografía de exclusión.* En la cromatografía de exclusión molecular no existen interacciones entre la fase estacionaria y el soluto. Es decir, la fase móvil líquida pasa a través de un gel poroso. Estos son lo suficientemente pequeños para excluir las moléculas grandes del soluto. La corriente de moléculas grandes pasa sin penetrar en el gel. Las moléculas pequeñas requieren de más tiempo para pasar a través de la columna porque entran en el gel y por lo tanto deben influir a través de un volumen más grande antes de dejar la columna. Esta técnica también se conoce como cromatografía de filtración en gel o permeación de gel; en ella se separan moléculas por tamaño, y los solutos más grandes pasan más rápidamente.

*Cromatografía por afinidad.* En esta clase de cromatografía, más reciente y muy selectiva, se utilizan interacciones altamente específicas entre un tipo de molécula de soluto y otras moléculas que se unen (inmoviliza) covalentemente a la fase estacionaria. Por ejemplo, la molécula inmovilizada puede ser un anticuerpo para una proteína en particular. Cuando una mezcla cruda que contiene miles de proteínas atraviesa la columna, sólo la proteína que interacciona con el anticuerpo queda retenida en la columna (Harris, 2006).

### 1.3.4 Definiciones en cromatografía

El proceso que consiste en hacer pasar un líquido a lo largo de una columna de cromatografía se llama elución. La fase móvil se llama eluyente.

La rapidez de la fase móvil de una columna cromatográfica suele expresarse como gasto de volumen o como gasto lineal. El gasto de volumen simplemente indica cuántos mililitros de disolvente por minuto recorren la columna. El gasto lineal indica cuántos centímetros de longitud de columna recorre el disolvente en un minuto (Harris 2006).

Un *cromatograma* es una gráfica en la que se representa la respuesta del detector en función del tiempo de elución. Si un detector que responde a la concentración del soluto se coloca al final de la columna, y se registra una señal en función del tiempo (o volumen de fase móvil añadido), se obtiene una serie de picos que graficados dan como resultado lo que se conoce como cromatograma, que es útil

tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo. La posición de los picos en el eje de tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente (Skoog et al., 2000; Harris 2006).

El *tiempo muerto* ( $t_m$ ), es el tiempo necesario para que un analito no retenido pase a través de la columna.

El *tiempo de retención* ( $t_r$ ), para cada componente es el tiempo necesario después de la inyección de la mezcla en la columna para que el analito llegue al detector. El *tiempo de retención ajustado* se define como

$$\text{tiempo de retención ajustado} = t'_r = t_r - t_m \quad \text{Ec. (1)}$$

*Velocidad Lineal de Flujo*. Cuando establecemos un método cromatográfico, debemos seleccionar una velocidad de flujo. Se sabe que la elección de la velocidad de flujo influye en la contrapresión ejercida por la columna y el tiempo que tarda en completarse el análisis. Sin embargo, el parámetro subyacente que determina la hidrodinámica del sistema es la velocidad lineal. Esta sirve para normalizar la velocidad de flujo de la sección transversal de la columna.

La velocidad lineal es la distancia en centímetros recorrida por el disolvente en la fase estacionaria en un minuto, y se obtiene con la siguiente ecuación:

$$u_x = \frac{L}{t} \quad \text{Ec. (2)}$$

*Volumen muerto* ( $V_m$ ). Es el volumen de la fase móvil que se requiere para eluir un analito que no es retenido por la fase estacionaria. Se puede calcular a partir del tiempo muerto y de la velocidad de flujo del caudal ( $u_v$ , volumen del disolvente que pasa por la columna por unidad de tiempo en mL/min).

$$V_m = t_m * u_v \quad \text{Ec. (3)}$$

*Volumen de retención* ( $V_r$ ). Es el volumen de la fase móvil necesaria para eluir un analito determinado desde el punto de inyección, pasando por la columna hasta el detector. Se puede calcular a partir del tiempo de retención correspondiente ( $t_r$ ) por la velocidad de flujo.

$$V_r = t_r * u_v \quad \text{Ec. (4)}$$

*Volumen de retención ajustado* ( $v_r'$ ). Representa el volumen gastado en el tiempo en que el analito permanece en la fase estacionaria y está dado por:

$$V_r' = V_r - V_m \quad \text{Ec. (5)}$$

*Ancho de base* ( $W_b$ ). Es la porción de la línea base insertada por las tangentes trazadas en las porciones de mayor pendiente de la curva, para un pico gaussiano, es definido como cuatro veces la desviación estándar del pico ( $4\sigma$ ). Este parámetro es usado para el cálculo de la eficiencia del sistema (Zavala., 2016).

*Ancho a mitad de altura de pico* ( $W_{h/2}$ ). Es el ancho de pico medido a la mitad de altura. Una medida más reproducible para evaluar manualmente la eficiencia del sistema (platos teóricos) (Zavala., 2016).

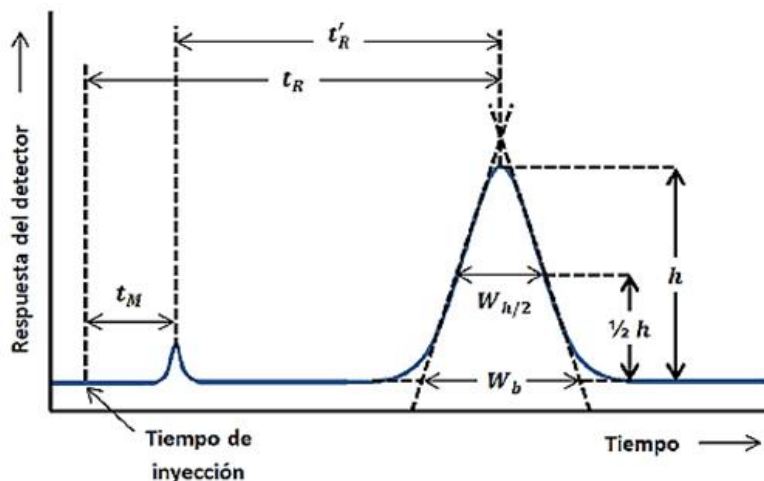
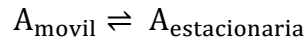


Figura 5 Representación de algunos parámetros cromatográficos.

## 1.4 PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS

### 1.4.1 Constantes de distribución

En general, los equilibrios de distribución implicados en cromatografía se describen por ecuaciones sencillas que suponen la transferencia del analito entre las fases estacionaria y móvil. Para el soluto A, se puede describir:



La constante de equilibrio K para este proceso se denomina *constante de distribución* o *coeficiente de distribución*, y se define como:

$$K = \frac{C_S}{C_M} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde  $C_S$  es la concentración molar del soluto y  $C_M$  la concentración molar de la fase móvil. Idealmente, K es constante en un amplio intervalo de concentraciones de soluto; de este modo  $C_S$  es directamente proporcional a  $C_M$  (Skoog, et al., 2000).

### 1.4.2 Retención relativa o factor de capacidad

El factor de retención o factor de capacidad es un parámetro importante que con frecuencia se utiliza para describir las velocidades de migración de los solutos de las columnas. Para una especie A, el factor de retención  $k'_A$  se define como:

$$\text{Factor de capacidad} = k'_A = \frac{t_r - t_M}{t_M} \quad \text{Ec. (7)}$$

Cuanto mayor sea el tiempo que un componente es retenido en la columna, mayor es el factor de capacidad. Los factores de capacidad grandes favorecen una buena separación, pero también incrementan el tiempo de elución y ancho de banda (Harris, 2006).



### 1.4.3 Factor de selectividad

El factor de separación,  $\alpha$ , es usualmente identificado con la selectividad del sistema cromatográfico, es decir, la habilidad del sistema a prever diferentes tiempos de retención para dos compuestos específicos. Dicho factor debe tener un valor mayor a uno, pues esto significaría que no hay separación, pero es recomendable que sea menor a dos puesto que tiempos de retención muy largos se traducen en tiempo desperdiciado durante la operación experimental (Sánchez, 2007). Los valores de  $\alpha$  dependen:

- De los dos solutos
- La composición química de la fase estacionaria.
- La composición química de la fase móvil.
- En menor grado de la temperatura.

El factor de selectividad  $\alpha$  de una columna para dos especies A y B se define como:

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde  $K_B$  es el coeficiente de distribución para la especie más fuertemente retenida B, y  $K_A$  es el coeficiente de distribución para la menos retenida, o que eluye con más rapidez, la especie. Según esta definición  $\alpha$  *siempre será mayor que la unidad*.

En relación entre los tiempos de retención de dos componentes

$$\alpha = \frac{(t_r)_B - t_M}{(t_r)_A - t_M} = \frac{k_B}{k_A} \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde  $(t_r)_A$  y  $(t_r)_B$  son los tiempos de retención de los componentes A y B, y  $K_A$  y  $K_B$  son los coeficientes de distribución de los componentes (Sánchez, 2007).

#### 1.4.4 Número de platos teóricos

Para realizar una separación cromatográfica óptima, debe evitarse en lo posible el ensanchamiento de bandas debido a la dispersión; en efecto cuantos más agudos sean los picos que emergen de una columna mejor estará actuando dicha columna. Las anchuras de las bandas cromatográficas dependen de las características de la columna (tamaño de las partículas de la fase estacionaria, homogeneidad de esta, etc.) (Harris, 2006).

Dos términos afines se utilizan ampliamente como medidas cuantitativas de la eficacia de una columna cromatográfica: la altura del plato (H) y el número de platos teóricos (N), los dos están relacionados por la ecuación:

$$N = \frac{L}{H} \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde L es la longitud (normalmente en centímetros) del relleno de la columna. La eficacia de la columna cromatográfica aumenta cuanto mayor es el número de platos, y cuanto menor es la altura del plato (Skoog, et al., 2000).

El número de platos teóricos mide la capacidad de la columna para separar los componentes, no la retención de estos. Una buena columna tiene un número alto de platos teóricos. La eficiencia o el número de platos se puede observar directamente a partir de un cromatograma, observando la agudeza de los picos.

$$N = 16 \left( \frac{t_r}{W_b} \right)^2 = 5.545 \left( \frac{t_r}{W_{h\ 1/2}} \right)^2 \quad \text{Ec. (11)}$$

Por ser sólo un modelo teórico simplificado, el valor de N es ligeramente diferente para cada analito, por lo que depende del analito en el estudio, así como las condiciones de funcionamiento, tales como la velocidad de flujo y la temperatura de la fase móvil, la calidad y uniformidad del empaquetamiento dentro de la columna, el diámetro interno y la longitud de la columna. Por lo que es importante que las comparaciones sean hechas bajo condiciones idénticas (Harris, 2006).

1.4.5 Asimetría

La asimetría ( $A_s$ ) es una de las formas más comunes de alejamiento de la curva gaussiana y su medición es importante puesto que puede llevar, de acuerdo con su magnitud, errores considerables de cuantificación, e incluso a obscurecer picos adyacentes. Con la edad de la columna la simetría de pico generalmente se deteriora; por lo tanto, se observan picos con “coleo”. Esto es indeseable, ya que afecta la calidad de la integración de pico, especialmente cuando la relación señal-ruido es baja o cuando los picos se resuelven sólo parcialmente.

Existen varias formas de medir el “coleo” de pico. Una muy común es la relación de la anchura de la cola del pico a la anchura de la parte frontal del pico a 5 o 10 % de la altura del pico. Una manera de calcularlo es con la ecuación:

$$As_{10\%} = \frac{b}{a} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$As_{5\%} = \frac{b'}{a'} \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde a y b son las medidas entre las líneas que unen el máximo del pico con la línea de base y los extremos anterior y posterior del pico (Quattrocchi, 1992).

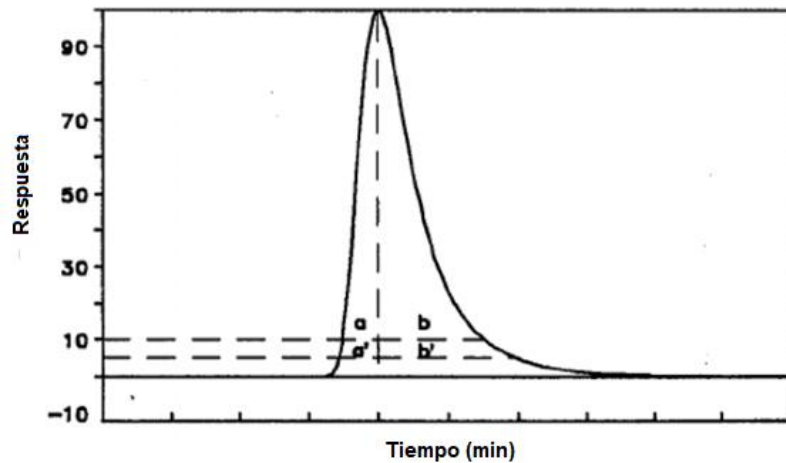


Figura 6 Representación de un pico asimétrico y las zonas de medición de simetría.

1.4.6 Optimización de la eficacia de la columna

1.4.6.1 Resolución

La resolución  $R_s$  de una columna constituye una medida cuantitativa de su capacidad para separar dos analitos. La resolución de una columna se define como:

$$R_s = \frac{\Delta Z}{W_A/2 + W_B/2} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \quad \text{Ec. (14)}$$

En la Figura 7 se ilustra el significado de cada término, donde se muestra que una resolución 1.5, permite una separación esencialmente completa de los dos componentes, mientras que no es así con una resolución de 0.75. Con una resolución de 1.0, la zona de A contiene aproximadamente un 4 % de B, y la zona de B contiene una cantidad similar de A. con una resolución de 1.5, el solapamiento es de orden de 0.3 %. Para una fase estacionaria dada, la resolución puede mejorarse alargando la columna, o mejor aún, aumentando el número de platos (Skoog, et al., 2000).

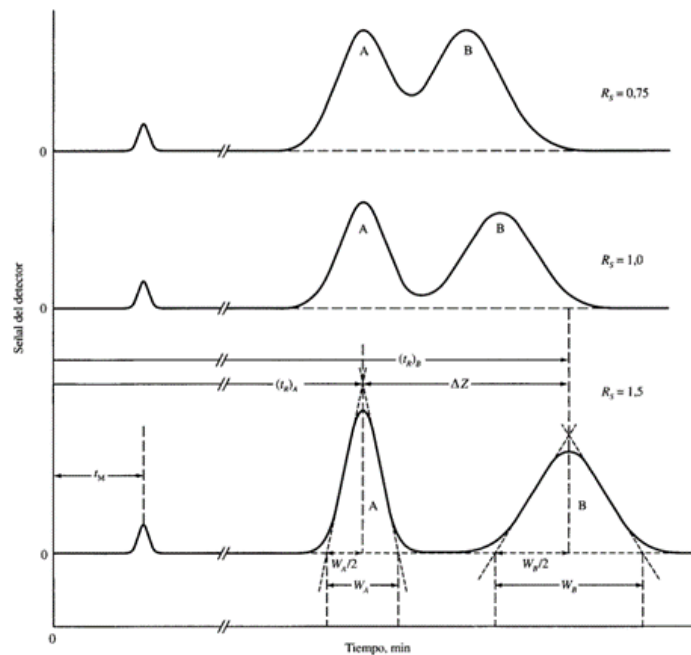


Figura 7 Separaciones correspondientes a tres resoluciones distintas.

Sin embargo, sustituyendo las ecuaciones 7,8 y 11 en la ecuación de la resolución y luego de una serie de operaciones algebraicas, podemos llegar a:

$$R_s = 1/4 \cdot \left[ \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \right] \cdot \sqrt{N} \cdot \left[ \frac{k'}{(k' - 1)} \right] \quad \text{Ec. (15)}$$

De esta ecuación se deduce que la resolución depende de la retención y la selectividad de manera proporcional. Por lo que a mayor selectividad y retención se tiene mayor resolución. Para lograr una buena separación se recomienda trabajar con  $k' \geq 2$  y  $\alpha \geq 1$ . La resolución no varía linealmente con la eficiencia si no con su raíz cuadrada, así que no basta con duplicar, sino que es necesario cuadruplicar el valor de N (Quattrocchi, 1992).

Una pobre resolución es debida principalmente a:

- Hay demasiada muestra en la columna.
- La columna o placa es corta.
- La fase móvil no discrimina entre los componentes.
- La columna es demasiado gruesa (Sánchez, 2007).

### 1.4.6.2 Procesos de ensanchamiento de banda

El número de platos de una columna (eficiencia, N) es una medida del ensanchamiento de la banda cromatográfica. Cuando inyectamos un pequeño volumen de analito en una columna forma una banda estrecha en su inicio, pero a medida que el analito migra la banda se va ensanchando. La anchura de pico aumenta con la raíz cuadrada de la longitud que la banda ha recorrido (Sánchez, 2007). Según la ecuación de Van Deemter:

$$H = A + \frac{B}{u_x} + C u_x \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde  $u_x$  es la velocidad lineal de flujo y A, B y C son constantes para una columna y una fase estacionaria dadas. Es decir, al cambiar la columna y la fase estacionaria cambian los valores de A, B, y C.

**A** representa el término de caminos múltiples. Esto es porque las moléculas no siguen únicamente un camino, hay multicanales, que se deben a la densidad de empaclado de la fase estacionaria y afecta según el tamaño y forma de la partícula.

**B** representa la difusión axial, la cual depende de la movilidad de las moléculas en las fases. El soluto se difunde desde la zona central que es la más concentrada hacia las regiones más diluidas. En esto influye la velocidad  $v$ , pues a velocidades muy altas no se alcanza a difundir y predomina el término **A**. Para encontrar la velocidad óptima puede trazarse una curva de Van Deemter al graficar  $H$  en función de  $v$ .

Por último, **C** representa la resistencia a la transferencia de masa. Es necesario este término porque en realidad los fenómenos que ocurren están fuera del equilibrio. Esto es porque las corrientes de la fase móvil como la capa de fase estacionaria tienen una anchura determinada. Por lo que las moléculas de analito necesitan primero migrar desde el centro de ellas hasta la interfase donde ocurre la transferencia, y este retraso temporal se traduce en ensanchamiento de bandas (Sánchez, 2007). En la Figura 8 se muestra la grafica de la ecuación de Van Deemter, así como cada uno de sus términos individuales.

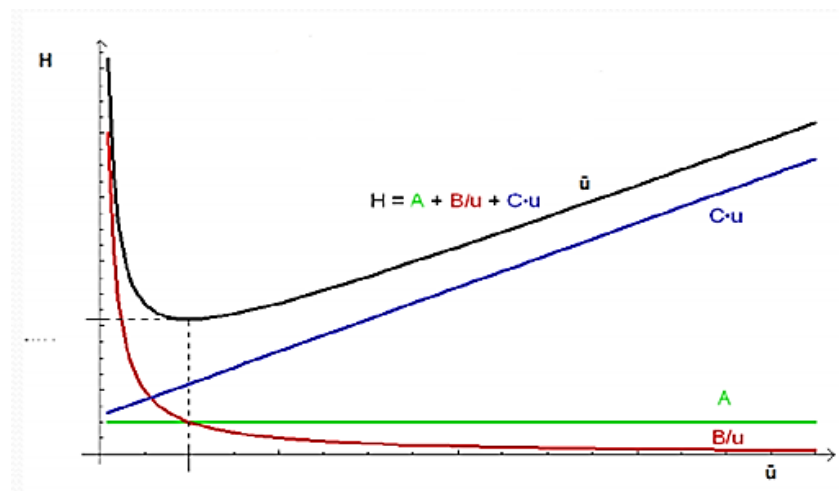


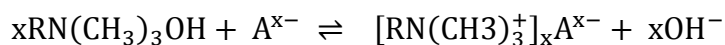
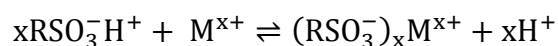
Figura 8 Grafica de Van Deemter para una columna cromatográfica.

## 1.5 CROMATOGRAFÍA DE IONES (CI)

IUPAC define la cromatografía de intercambio iónico de la siguiente manera:

"En la cromatografía de intercambio iónico la separación se basa en las diferencias en las afinidades de intercambio iónico de los analitos individuales. Si iones orgánicos e inorgánicos están separados y pueden ser detectados por detectores de conductividad o por detección indirecta de UV, entonces esto también se llama cromatografía iónica".

La *cromatografía de intercambio iónico* se basa en una interacción química estequiométrica entre los iones en una solución y una sustancia normalmente sólida que lleva grupos funcionales que pueden fijar los iones como resultado de las fuerzas electrostáticas. En el caso más simple en la cromatografía de cationes, estos son grupos de ácido sulfónico, en grupos de amonio cuaternario de cromatografía aniónica. En teoría los iones con la misma carga se pueden intercambiar completamente reversiblemente entre las dos fases. El proceso de intercambio iónico conduce a una condición de equilibrio. El lado hacia el cual se encuentra el equilibrio depende de la afinidad de los iones participantes con los grupos funcionales de la fase estacionaria (Viehweger, 2007).



### 1.5.1 Fases estacionarias en cromatografía iónica

La cromatografía iónica eficiente requiere materiales de empaque que estén hechos de partículas muy pequeñas, las cuales sean esféricas como sea posible y tengan un rango de distribución de tamaño de partícula estrecho. Se usan partículas con diámetros de 2 a 10  $\mu\text{m}$ . Además, el material de embalaje que debe mostrar una cinética de intercambio iónico lo más rápida posible. Además de la partícula también determina el rendimiento de los intercambiadores de iones (Viehweger, 2007).

### 1.5.1.1 Intercambiadores de iones

Hay una amplia gama de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos adecuada para su uso en cromatografía iónica. Lo que todos ellos tienen en común es que sus superficies tienen grupos funcionales que pueden intercambiar iones. Los materiales empleados más comunes son: resinas de polímeros orgánicos modificados, geles de sílice modificados, sales inorgánicas (por ejemplo, polifosfatos), zeolitas, óxidos metálicos, derivados de celulosa.

Todas las fases estacionarias se pueden diferenciar según su tipo de aplicación (cromatografía de aniones o cromatografía de cationes) o la estructura del grupo funcional (Viehweger, 2007).

En los *intercambiadores de aniones*, los grupos funcionales basados en nitrógeno (desde aminas primaria hasta aminas cuaternarias) son prácticamente los únicos utilizados para la separación de aniones por CI, se produce normalmente convirtiendo un grupo de anclaje con una amina adecuada, produciendo iones de amonio que se fijan en la superficie del polímero. Esto se basa principalmente en su estabilidad química inusualmente buena y el número casi ilimitado de posibles sustituyentes en el átomo de nitrógeno (Viehweger, 2007).

En los intercambiadores de cationes se usan materiales basados en gel de sílice y materiales basados en polímeros.

*Intercambiadores de cationes basados en sílica gel.* Existe una gran cantidad de aplicaciones para intercambiadores de iones basados en sílica gel. La separación simultánea de metales alcalinos y alcalinotérreos es una de las aplicaciones más frecuentes; también es posible la separación metales de transición y de metales pesados. Aunque tienen un muy buen rendimiento de separación y son mecánicamente muy estables; varias desventajas evitan el uso universal de estos intercambiadores de iones:

A  $\text{pH} < 2$ , el enlace entre la matriz de silicio y el grupo funcional se vuelve cada vez más débil, lo que conduce a una erosión gradual de los grupos funcionales y una pérdida de capacidad.



A  $\text{pH} > 7$ , la solubilidad del gel de sílice aumenta considerablemente; esto da como resultado una reducción en la estabilidad mecánica del empaque, ruptura de partículas y un volumen muerto al inicio de la columna.

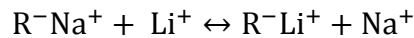
*Intercambiadores de cationes basados en polímeros orgánicos.* Resinas de poliestireno y de ácido poliacrílico son las más utilizadas, se preparan por copolimerización de poliestireno y divinilbenceno. El contenido de divinilbenceno varía de 1 a 16 % para incrementar la cantidad de enlaces cruzados del polímero hidrocarbonado insoluble. Los anillos bencénicos pueden modificarse para producir una resina de intercambio catiónico, con grupos sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ), o una resina de intercambio aniónico, con grupos amonio ( $-\text{NR}_3^+$ ). Pueden usarse en todo el rango de  $\text{pH}$  de 0-14 y también son inertes para fluoruro. Aunque su resistencia a la presión es menor que la de los geles de sílice, en general sigue siendo adecuada (Harris, 2006).

*Intercambiadores catiónicos pelliculares.* Tienen un arreglo de doble capa, una partícula de sustrato totalmente sulfonada está primero rodeada por una capa de aminas y luego por una capa de partículas de látex sulfatadas. El diámetro es relativamente grande de las partículas de sustrato (10-30  $\mu\text{m}$ ) da como resultado una contrapresión comparativamente baja. El pequeño diámetro (20-250 nm) de las partículas de látex permite trayectorias de difusión cortas con los correspondientes procesos de intercambio rápido y, por lo tanto, una alta eficacia de separación de la columna. La fijación tiene lugar a través de interacciones electrostáticas y de van der Waals. La desventaja de los materiales pelliculares es su sensibilidad a los disolventes orgánicos y a las fases móviles con una alta fuerza iónica, ya que en este caso las partículas de látex se desplazan gradualmente (Viehweger, 2007).

### 1.5.2 Selectividad en intercambio iónico

La selectividad y la fuerza de elución dependen de parámetros como el tipo y la concentración de iones en la fase móvil y el pH. Además de la concentración del contraión, su naturaleza también influye sobre su retención a través de la constante de equilibrio de intercambio.

Tomando como ejemplo la competencia entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$  por sitios de la resina intercambiadora de cationes,  $\text{R}^-$ .



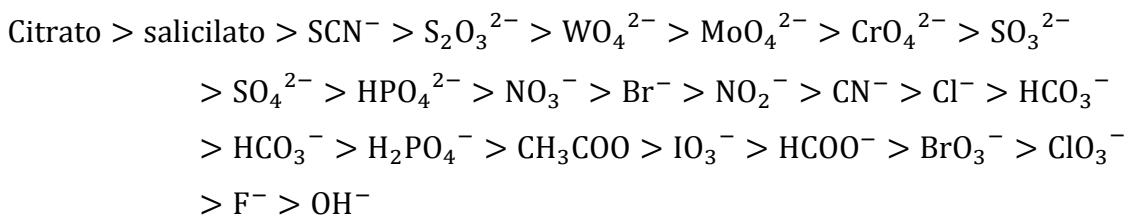
$$\text{R}^-\text{Na}^+ + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{R}^-\text{Li}^+ + \text{Na}^+ \quad K = \frac{[\text{R}^-\text{Li}^+][\text{Na}^+]}{[\text{R}^-\text{Na}^+][\text{Li}^+]} \quad \text{Ec. (17)}$$

La constante de equilibrio de la reacción se denomina *coeficiente de selectividad*, porque describe la selectividad relativa de la resina para  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$ .

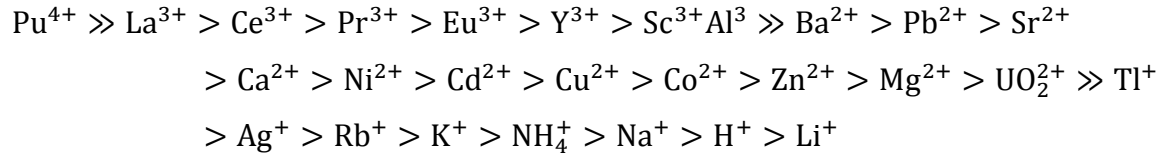
La selectividad que presenta el intercambiador se ve afectada por:

- La carga del anión
- El tamaño del ion solvatado
- El grado de entrecruzamiento del intercambiador
- La polarizabilidad que presenta el ion
- La capacidad intercambiadora de la fase estacionaria
- El tipo de grupos funcionales presentes en la fase estacionaria
- La amplitud de las interacciones con la matriz de la fase estacionaria

En general, los intercambiadores de iones favorecen el enlace de iones de carga alta, radio hidratado más pequeño y mayor polarizabilidad (Harris, 2006). En orden aproximado de aniones es el siguiente:



Y el orden de elución para cationes es el siguiente:



### 1.5.3 Detectores para Cromatografía de Iones

La selección de un detector adecuado debe realizarse siempre de acuerdo con el problema analítico que se va a resolver. Las demandas colocadas en el detector pueden resumirse de la siguiente manera:

- Alta sensibilidad de medición y tiempos de respuesta cortos
- Señal de medición proporcional a la concentración del analito (gran margen lineal)
- Pequeños cambios en la línea de base (deriva)
- Bajo ruido de fondo
- Un volumen lo más pequeño posible para reducir el ensanchamiento del pico.

Se hace una diferenciación general entre detectores selectivos y no selectivos. Mientras que un detector selectivo responde directamente a una propiedad del analito, los detectores no selectivos reaccionan a una alteración de una de las propiedades físicas de todo el sistema de elución causado por el analito (Viehweger, 2007).

En CI existen diferentes tipos de detectores, entre ellos se encuentran detectores electroquímicos (conductividad, amperométrico, potenciométrico), detectores espectrofotométricos (fotométrico o UV/Vis, fluorescencia) y técnicas de acoplamiento. El detector de intercambio iónico universal y más utilizado es el detector de conductividad (Viehweger, 2007).

La detección de conductividad es universal, esto no es selectivo; en este caso son posibles determinaciones de detección directa e indirecta. Como los electrolitos

acuosa se usan frecuentemente como la fase móvil en cromatografía iónica, el detector debe ser capaz de responder a los cambios relativamente pequeños en la conductividad total del eluyente causado por los iones analitos. Mediante el uso de las llamadas técnicas de supresión, la auto-conductividad de los eluyentes particulares puede reducirse drásticamente; En el caso de aniones ácidos fuertes también es posible conseguir una mejora considerable de la sensibilidad (Viehweger, 2007).

Según la ley de Kohlrausch, la conductividad de una disolución diluida es proporcional a la suma de las conductividades de todos los iones multiplicados por sus concentraciones.

$$\kappa = \frac{\sum \Lambda_i C_i}{1000} \quad \text{Ec. (18)}$$

Donde  $\kappa$  es la conductividad en  $\text{Scm}^{-1}$ ,  $\Lambda$  es la conductividad límite en  $\text{Scm}^{-2}(\text{z mol}^{-1})$  y  $c$  es la concentración en  $\text{z mol/L}$  ( $z$  corresponde a la carga del ion). 1000 viene del factor de 1 L es igual a  $1000 \text{ cm}^3$ .

La carga en la conductividad causada por el analito es proporcional a su concentración en el eluyente.

$$\Delta \kappa = \frac{(\Lambda_S - \Lambda_E) C_S}{1000} \quad \text{Ec. (19)}$$

Donde  $s$  y  $E$  representan el analito y el ion eluyente, respectivamente. Al igual que en la detección de conductividad, se mide la alteración en la conductividad, en la cromatografía aniónica sólo se producen pequeñas alteraciones en la conductividad a altas conductividades básicas. Esto significa que es ventajoso mantener la conductividad básica tan baja como sea posible. Por lo tanto, se puede conocer la sensibilidad de la detección de un ion y conociendo su conductancia equivalente  $\Lambda_S$  y la del ion eluyente  $\Lambda_E$  (Viehweger, 2007).

Tabla 2 Conductividades equivalentes de algunos iones.

Cationes	$\Lambda^+(\text{S cm}^2 \text{ eq}^{-1})$	Aniones	$\Lambda^-(\text{S cm}^2 \text{ eq}^{-1})$
H <sup>+</sup>	350	OH <sup>-</sup>	198
Li <sup>+</sup>	39	F <sup>-</sup>	54
Na <sup>+</sup>	50	Cl <sup>-</sup>	76
K <sup>+</sup>	74	Br <sup>-</sup>	78
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73	I <sup>-</sup>	77
½ Mg <sup>2+</sup>	53	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	72
½ Ca <sup>2+</sup>	60	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71
½ Sr <sup>2+</sup>	59	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45
½ Ba <sup>2+</sup>	64	½ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72
½ Zn <sup>2+</sup>	52	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	33
½ Hg <sup>2+</sup>	53	½ HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	57
½ Cu <sup>2+</sup>	55	⅓ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69
½ Pb <sup>2+</sup>	71	½ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
½ Co <sup>2+</sup>	53	CN <sup>-</sup>	82
⅓ Fe <sup>3+</sup>	70	SCN <sup>-</sup>	66

#### 1.5.4 Fases móviles

La fase móvil es el parámetro más fácil de alterar en la cromatografía iónica con el fin de influir en la separación. Por el contrario, la columna de separación y el sistema de detección están predefinidos en la mayoría de los casos. La elección de un sistema de elución adecuado puede realizarse utilizando una amplia gama de criterios. En la cromatografía de iones se deben tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Compatibilidad con el método de detección
- Naturaleza química y concentración del ion eluyente
- pH
- Capacidad del buffer
- Contenido de disolventes orgánicos (modificadores)

Según el tipo de empaque de la columna, los iones del eluyente pueden ser aportados por ácidos inorgánicos u orgánicos y sus sales, ya que poseen una potencia de elución muy alta combinada con una autoconductividad relativamente pequeña, de modo que pueden usarse para la detección de conductividad directa. (Viehweger, 2007).

### 1.5.5 Fuerza iónica

La fase móvil en cromatografía de intercambio iónico es en general una disolución acuosa de pH y fuerza iónica controlados por medio de un buffer y puede contener cantidades moderadas (habitualmente no más del 30 %) de un modificador orgánico, metanol o acetonitrilo.

Si bien el mecanismo de retención no está completamente dilucidado, se sabe que participan dos procesos: intercambio iónico (sobre el cual influyen el pH y la fuerza iónica) y partición entre las fases en equilibrio (la fase móvil y la fase estacionaria). Sobre este segundo mecanismo actúan los modificadores orgánicos, que permiten un control adicional a la retención (a mayor concentración de modificador, menor retención) y sobre la selectividad (Quattrocchi, 1992).

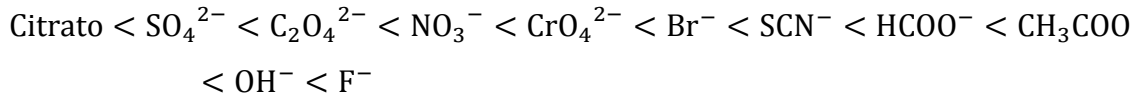
La fuerza o poder de elución en la fase móvil es proporcional a la fuerza iónica (I), dada por la ecuación 20. A mayor fuerza iónica, mayor fuerza del disolvente y menor retención.

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 = 1/2 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots) \quad \text{Ec. (20)}$$

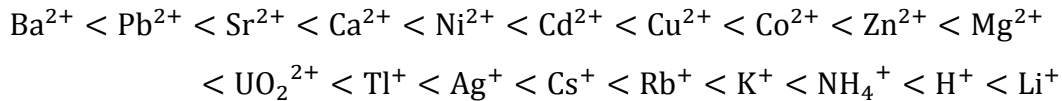
Donde  $C_i$  es la concentración iónica de la especie de la especie  $i$  (aniones y cationes contribuyen individualmente) y  $Z_i$  su carga (valencia).

Es claro que la fuerza iónica (y la fuerza del disolvente), son altamente dependientes de la valencia del contraión. Así, si el contraión es monovalente ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), la retención será inversamente proporcional a su concentración. En general, la fuerza iónica como parámetro absoluto sólo varía la fuerza de la fase móvil, no su selectividad. Dependiendo del tipo de contraión influirá sobre la fuerza de elución (Quattrocchi, 1992).

La retención ( $k'$ ) aumenta, para el intercambio aniónico en la secuencia:



Por su parte la fuerza del contraión para el intercambio catiónico decrece en el orden

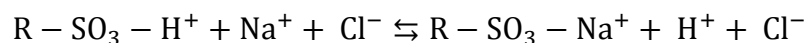
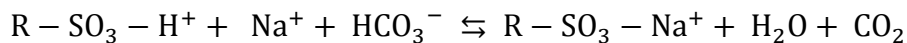


Finalmente, un aumento de la temperatura reduce la viscosidad de la fase móvil, lo que resulta en un aumento de la eficiencia. Sin embargo, este parámetro debe manejarse con cuidado con rellenos de base de sílica, ya que su solubilidad aumenta a altas temperaturas, especialmente por efecto de pH y fuerza iónica (Quattrocchi, 1992).

### 1.5.6 Supresión aniónica y supresión catiónica

La idea básica de la supresión aniónica, en la cual una mezcla de aniones se separa por intercambio iónico y se detecta por medio de su conductividad eléctrica.

En la técnica de supresión se inserta un llamado supresor entre la columna de separación y el detector, por lo que esta técnica también se conoce como "cromatografía iónica suprimida". Tanto el eluyente como los analitos se modifican químicamente en el supresor, esto es de particular importancia con respecto a la posterior detección de conductividad. El supresor tiene la tarea de reducir la autoconductividad del eluyente y, de ser posible, aumentar la detección de los analitos. El principio de supresión química se muestra a continuación para una aplicación de cromatografía de aniones., tomando como ejemplo un eluyente  $\text{NaHCO}_3$ , el ion cloruro es el analito. La supresión se lleva a cabo con un intercambiador catiónico fuertemente ácido  $\text{H}^+$ .



El eluyente hidrogenocarbonato de sodio se neutraliza, ya que los iones de sodio se reemplazan por protones. Esto disminuye drásticamente la autoconductividad del eluyente. El analito  $\text{Cl}^-$  en sí no está alterado, pero su contraión  $\text{Na}^+$  se intercambia por  $\text{H}^+$ , que tiene una conductividad equivalente considerablemente mayor. Como el detector registra la suma de las conductividades del analito y el contraión como señal, las dos reacciones que se producen mejoran la sensibilidad (Viehweger, 2007).

La *cromatografía de supresión catiónica* se realiza de manera similar, excepto que el supresor de membrana se sustituye por una columna supresora de intercambio aniónico cargada con iones  $\text{OH}^-$ .

La característica clave de la de supresión iónica es la eliminación del electrolito deseado antes de la medición de la conductividad. De manera alternativa, si la capacidad de intercambio iónico de la columna de separación es suficientemente baja, y si se utiliza un eluyente muy diluido, puede prescindirse de la columna supresora (Harris, 2006).

## 1.6 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

### 1.6.1 Definición de validación

Se define validación de un método como el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación. Esta implícita la necesidad de evaluar las capacidades de desempeño del método (CENAM, 2005).

En el proceso de validación de método está implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos dentro de especificaciones, que están trabajando correctamente y que están calibrados adecuadamente. Asimismo, el operador que realiza los estudios debe ser técnicamente competente en el campo de trabajo bajo estudio y debe poseer suficiente conocimiento sobre el trabajo a realizar con el fin de que sea capaz de



tomar decisiones apropiadas a partir de las observaciones hechas mientras avanza en el estudio (Christian, 2009).

La importancia de la validación de método radica en los millones de mediciones analíticas que se realizan diariamente en miles de laboratorios alrededor del mundo. El costo de realizar estas mediciones es elevado y surgen costos adicionales de las decisiones tomadas en base a los resultados. Por ejemplo, las pruebas que muestran que algún alimento no es adecuado para su consumo; pruebas que confirmen la presencia de drogas podrían ocasionar multas y encarcelamiento. Claramente es importante determinar el resultado correcto y ser capaz de demostrarse que lo es (Christian, 2009).

### 1.6.2 ¿Cuándo es necesario validar un método?

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico. Por ejemplo:

- un nuevo método desarrollado para un problema específico
- un método ya establecido revisado para incorporar mejoras o extenderlo a un nuevo problema;
- cuando el control de calidad indica que un método establecido está cambiando con el tiempo;
- un método establecido usado en un laboratorio diferente o con diferentes analistas o con diferente instrumentación; para demostrar la equivalencia entre dos métodos, por ejemplo, entre un método nuevo y uno de referencia.

Así, las finalidades de las actividades de validación tienen como base y objetivo la satisfacción de las necesidades del cliente y la adecuación para realizar los ensayos previstos. Por lo tanto, el laboratorio debe confirmar que puede aplicar correctamente los métodos, sean normalizados o no, previo uso en análisis o calibraciones (CENAM, 2005).

**1.6.3 Parámetros a validar en un método de análisis**

El laboratorio tiene que decidir cuáles de los parámetros de desempeño del método necesitan caracterizarse. De acuerdo con el tipo de método se recomiendan evaluar ciertos parámetros, los cuales se muestran en la Tabla 3 (CCAyAC, 2011).

Tabla 3 Parámetros de desempeño recomendados para evaluar según el tipo de prueba.

Parámetro de desempeño	Tipo de prueba					
	Espectrofotométrica	Cromatográfica	Potenciométrica	Volumétrica	Gravimétrica	Física
Intervalo Lineal y de trabajo	Si	Si	Si	Si	Si	No
Límite de detección	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	No	No	No	Si <sup>b</sup>
Límite de cuantificación	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	No
Recuperación	Si	Si	No	Si	Si	No
Sesgo	Si	Si	Si	Si	Si	No
Repetibilidad	Si	Si	Si	Si	Si	Si <sup>c</sup>
Reproducibilidad	Si	Si	Si	Si	Si	Si <sup>c</sup>
Incertidumbre	Si	Si	Si	Si	Si	Si <sup>c</sup>
Sensibilidad	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d,e</sup>	Si <sup>e</sup>	No
Selectividad	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d,e</sup>	Si	Si <sup>b</sup>
Robustez	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>	Si <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Sólo para análisis nivel trazas (ppm, ppb, ppt). <sup>b</sup> métodos cualitativos. <sup>c</sup> métodos cuantitativos. <sup>d</sup> aplica para métodos no normalizados. <sup>e</sup> para el análisis de aniones y cationes por ion selectivo

Límite de detección (LD): El menor contenido que pueda medirse con una certeza razonable de una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba.

En general, se analizan réplicas en blanco de la matriz de la muestra para determinar el valor medio del blanco y su desviación estándar. Luego se añade analito a una matriz cerca del límite de detección; normalmente, para propósitos de validación es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática. Para este propósito la aproximación “blanco + 3s” usualmente será suficiente. Cuando el trabajo es para soportar la conformidad con una norma o especificación, probablemente será necesaria una aproximación más exacta tal como la que describe la IUPAC.

$$LD = \bar{x}_{bl} + 3 \cdot S_{bL} \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde  $\bar{x}_{bL}$  es la media de las mediciones del blanco y  $s_{bL}$  la desviación estándar de las mediciones del blanco.

Límite de cuantificación (LC): La menor concentración de un analito que pueda determinarse con una precisión (repetibilidad) y una exactitud aceptable bajo las condiciones establecidas de la prueba. También se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 o 10 (El valor por omisión de  $k\sigma$  propuesto por la IUPAC es de 10) desviaciones estándar de la media del blanco (CENAM, 2005).

$$LC = \bar{x}_{bl} + 10 \cdot S_{bL} \quad \text{Ec. (22)}$$

Exactitud: La ISO la define como la “proximidad a la concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado”. La exactitud es un resultado individual puede estar afectada por dos tipos de errores, aleatorios y sistemáticos. La exactitud se reporta como porcentaje de exactitud, y se calcula como sigue (CENAM, 2005).

$$\% \text{ exactitud} = 100 - \left( \frac{\text{Valor medido} - \text{Valor referencia aceptado}}{\text{Valor referencia aceptado}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. (23)}$$

Precisión: La ISO define la precisión como “la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas”. Las medidas de precisión más comunes son la “repetibilidad” y la “reproducibilidad”. La evaluación de este parámetro puede ser realizado mediante el cálculo del coeficiente de variabilidad (%CV) (CENAM, 2005).

$$\text{Desviación estandar relativa (\%RSD)} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Ec. (24)}$$

Repetibilidad: Grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento aplica repetidamente a diferentes posiciones de una muestra homogénea por un sólo analista, usando los mismos instrumentos y método en intervalos de corto tiempo (CENAM, 2005).

Reproducibilidad: Grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes posiciones de una muestra homogénea por dos analistas o instrumentos diferentes, usando el mismo método en diferentes días (CENAM, 2005).

Sensibilidad: Es la capacidad del método para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito. Según la IUPAC, la sensibilidad ( $m$ ) se define como el cociente entre la señal( $s$ ) medida y la concentración de analito( $c$ ):  $m=s/c$  (CENAM, 2005).

Linealidad: define la habilidad del método para obtener resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito (CENAM, 2005).

Intervalo Lineal: Es la capacidad de un método analítico para dar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un intervalo dado (CCAyAC, 2011).

Intervalo de trabajo: conjunto de valores del mensurando para los cuales se pretende que el error de un instrumento de medición caiga dentro de los límites especificados (CCAyAC, 2011).

Intervalo analítico. Está definido como el intervalo de concentración en que el analito puede ser determinado mediante la utilización de la curva de calibración;

se considera que es el comprendido entre el límite de cuantificación hasta la concentración en la cual se pierde la linealidad de la curva (CCAyAC, 2011).

Recuperación: la fracción del analito adicionada a una muestra de prueba (muestra fortificada o adicionada) previa al análisis que es determinada efectivamente por el método; el porcentaje de recuperación (%R) entre muestras fortificadas y sin fortificar se calcula como sigue:

$$\% R = \left[ \frac{(C_F - C_U)}{C_A} \right] \times 100 \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde  $C_F$  es la concentración del analito medida en la muestra fortificada;  $C_U$  es la concentración del analito medida sin fortificar;  $C_A$  es la concentración del analito adicionado (valor medido, no determinado por el método) en la muestra fortificada (CENAM, 2005).

Material de referencia: Material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos como para ser utilizados en la calibración de aparatos, en la evaluación de un método de medición o para asignar valores a otros materiales (CENAM, 2005).

Material de referencia certificado: Material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza (CENAM, 2005).

Robustez: La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad de permanecer inalterado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal (CCAyAC, 2011).

Selectividad: La capacidad de un método para determinar exacta y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en una matriz de muestra bajo las condiciones de prueba establecidos (CENAM, 2005).

---

---

Especificidad: es la capacidad de determinar el analito inequívocamente en presencia de componentes los cuales se espera que estén presentes. Comúnmente, esto puede incluir impurezas, degradantes, matriz, etc. (CCAyAC, 2011).

Sesgo: Es la diferencia entre el valor promedio obtenido de los resultados de prueba con respecto a un valor de referencia aceptado o conocido (CCAyAC, 2011).

Matriz o placebo: Muestra que contiene todos los componentes de un producto a excepción del analito (CCAyAC, 2011).

Blanco de muestra: Es la matriz que no contienen el analito de interés. Son difíciles de obtener, pero son necesarios para estimar las interferencias que pudieran encontrarse durante el análisis de las muestras de prueba (CCAyAC, 2011).

### 1.7 ZONA DE ESTUDIO

El estado de Guerrero está situado en el sur de la república mexicana, se localiza totalmente en la zona tropical, entre 16°18' y 18°48' de latitud norte y los 98°03' y 102°12' de la longitud oeste. Limita al norte con los estados de México, Morelos, Puebla y Michoacán; al sur, con el océano Pacífico; al este con los estados de Puebla y Oaxaca; y al oeste con Michoacán y el Pacífico. El estado de Guerrero tiene una extensión territorial de 63,794 kilómetros cuadrados. Su forma es irregular, la mayor anchura es de 222 kilómetros y la mayor longitud es de 461 kilómetros; su litoral es de 500 kilómetros aproximadamente (Figura 9). El registro histórico de precipitaciones indica un promedio anual del orden de los 1000 mm. En zonas cercanas al sitio de estudio se reportan valores de evaporación potencial anual de 1806 mm. La precipitación máxima ocurre en septiembre con valores de 300 mm y la precipitación mínima sucede en febrero con valores de 1.2 mm (Romero, 2008).

## Capítulo 1 Marco Teórico

La sierra de Taxco forma parte de la sierra occidental y se localiza al norte del Estado de Guerrero en el municipio de Taxco de Alarcón. Se encuentra delimitada por dos principales ríos: el río Cacalotenango, ubicado al oeste de la ciudad de Taxco y cuya longitud alcanza los 11.5 km, se extiende a través de los poblados Cacalotenango, Santa Rosa, El Fraile, Dolores y se une río abajo con el río Taxco en el poblado Taxco el Viejo. El segundo río corresponde al río Taxco, ubicado al sureste de la ciudad homónima, el cual tiene su origen aguas arriba de la ciudad de Taxco, su extensión alcanza los 29.3 km (Armieta, 2003).

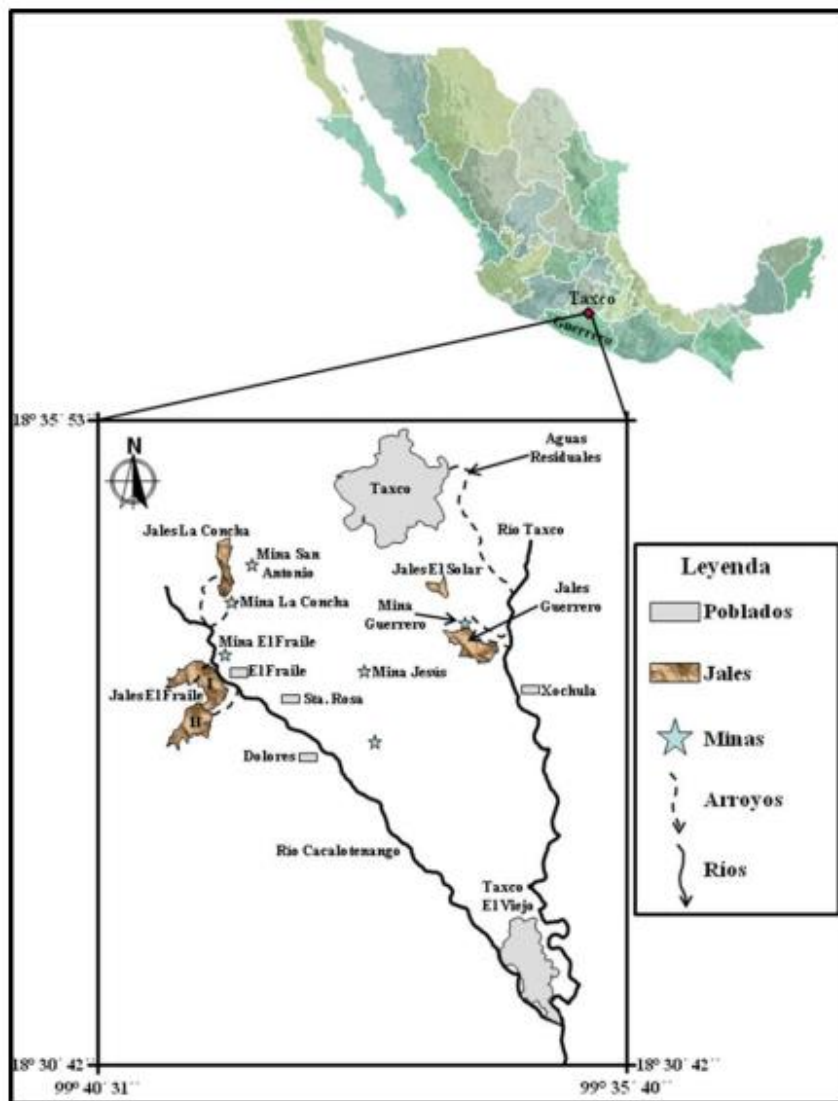


Figura 9 Localización del área de estudio

## Capítulo 2 Metodología

### 2.1 EQUIPO

Para la determinación simultánea de iones de  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  se utilizó un cromatógrafo de iones Metrohm 883 Basic IC Plus provisto con un detector de conductividad. Se utilizó una columna empacada con una fase estacionaria de sílica gel modelo Metrosep C4 250 mm/4.0mm con una fase móvil compuesta de  $HNO_3$  y ácido oxálico.

Sistema de deionización de agua Elixir Advantage

Balanza analítica OHAUS Adventurer Pro

Baño Ultrasonico Cole Parmer Ultrasonic Cleaner instrument company 2009

### 2.2 MATERIAL Y REACTIVOS

#### *Material*

- Pipeta automática 500-5000  $\mu$ L marca Sartorius
- Pipeta automática 20-200  $\mu$ L Sartorius
- Filtros de membrana de nitrocelulosa con tamaño de poro de 0.45  $\mu$ m marca Sartorius NY
- Jeringas de plástico
- Matraces volumétricos de vidrio de 10, 25 y 100 mL
- Matraz volumétrico de vidrio de 1 L
- Matraces Erlenmeyer de 25 mL
- Bureta volumétrica de 25mL

#### *Reactivos y disolventes*

- Ácido oxálico dihidratado 99%, grado analítico, Sigma Aldrich
- Bromuro de potasio 99%, grado analítico, Merck
- Nitrato de sodio 100%, grado analítico, Sigma Aldrich
- Acetato de zinc dihidratado 99%, grado analítico, Sigma Aldrich



- Nitrato de magnesio hexahidratado, grado analítico, Sigma Aldrich
- Nitrato de calcio tetrahidratado 99%, grado analítico, Sigma Aldrich
- Ácido nítrico al 70%, grado reactivo, marca Sigma Aldrich

*Materiales de referencia certificados:*

- Material de referencia certificado multielemental  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$   $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  1,000 ppm marca High Purity Standards
- Material de referencia certificado  $\text{NH}_4^+$  ( $0.100 \pm 0.005$  moles por litro) marca Orion Cat No. 951006
- Material de referencia certificado de  $\text{Li}^+$  1,000 ppm marca High Purity Standards 4 %  $\text{HNO}_3$  Lot# 1413334
- Material de referencia certificado de  $\text{Zn}^{2+}$  10,000 ppm marca High Purity Standards 4 %  $\text{HNO}_3$  Lot# 1617621
- Material de referencia certificado de  $\text{Mn}^{+2}$   $9962 \pm 40$  mg/ ppm marca Sigma Aldrich para ICP 5 %  $\text{HNO}_3$  Lot BCBJ8932V

## 2.3 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

### 2.3.1 Preparación de la disolución de ácido nítrico al 10 %

Se tomó una alícuota de 10 mL de ácido nítrico concentrado y se llevó al aforo en un matraz de 100 mL. Se verificó la concentración de ácido nítrico con una disolución de NaOH 5mM previamente estandarizada.

### 2.3.1 Preparación de la fase móvil

Se preparó una fase móvil de ácido oxálico/ $\text{HNO}_3$ . Para poder preparar dos litros, se pesaron 0.5045 g de ácido oxálico dihidratado, se transvasaron a un matraz volumétrico, se adicionaron 200 mL de agua desionizada, se agitó hasta disolver y se añadió 1.8 mL de la disolución de ácido nítrico, finalmente se llevó a la marca del aforo con agua desionizada.

### 2.3.2 Preparación de estándares monoelementales

Se prepararon disoluciones monoelementales para poder asignar e identificar el tiempo de retención de cada ion. Se prepararon disoluciones stock entre 10000 y 2000 mg/L, posteriormente se realizaron diluciones cuyas concentraciones fueron mayores a 15 mg/L.

*Disolución stock de Na<sup>+</sup>*: Se pesaron 1.8484 g de NaNO<sub>3</sub> y se disolvió con agua desionizada en un matraz volumétrico de 50 mL, para obtener una concentración aproximada de 10000 mg/L de Na<sup>+</sup>:

*Solución stock de K<sup>+</sup>*: Se pesaron 0.3043 g de KBr y se disolvió con agua desionizada en un matraz volumétrico de 50 mL, para obtener una concentración aproximada de 2000 mg/L de K<sup>+</sup>.

*Solución stock de Zn<sup>+2</sup>*: Se pesaron 0.3391 g de Zn (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> y se disolvió con agua desionizada en un matraz volumétrico de 50 mL, para obtener una concentración aproximada de 2000 mg/L de Zn<sup>+2</sup>.

*Solución stock de Mg<sup>+2</sup>*: Se pesaron 10.5475 g de Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> y se disolvió con agua desionizada en un matraz volumétrico de 100 mL, para obtener una concentración de 10000 mg/L de Mg<sup>+2</sup>.

*Solución stock de Ca<sup>+2</sup>*: Se pesaron 5.995 g de Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> y se disolvió con agua desionizada en un matraz volumétrico de 50 mL, para obtener una concentración aproximada de 10000 mg/L de Ca<sup>+2</sup>.

## 2.4 PREPARACIÓN DE LOS PUNTOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CATIONES MAYORITARIOS Y TRAZAS

Se preparó una curva de calibración de 8 puntos de concentración (0.25-15 mg/L) para cationes traza Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, y de 13 puntos de concentración (0.25-500 mg/L) para cationes mayoritarios (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>).

**2.4.1 Curva de calibración para cationes traza**

Se preparó una disolución stock multielemental de 50 mg/L de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , en un matraz volumétrico de 25 mL, adicionando diferentes alícuotas del material referencia multielemental ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) y de los estándares de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , llevando al volumen del aforo con agua desionizada.

Para puntos de las curvas menores a 15 mg/L se tomaron alícuotas de la disolución multielemental de concentración de 50 mg/L como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 Preparación de puntos de la curva de calibración (0.25- 15 mg/L).

Concentración (mg/L)	Volumen alícuota tomado (mL)	Observaciones
0.25	1	Tomado desde el estándar de 2.5 mg/L
0.5	1	Tomado desde el estándar de 5 mg/L
1	1	Tomado desde el estándar de 10 mg/L
2.5	0.5	Tomado desde el estándar de 50 mg/L
5	1	Tomado desde el estándar de 50 mg/L
7.5	1.5	Tomado desde el estándar de 50 mg/L
10	2	Tomado desde el estándar de 50 mg/L
15	3	Tomado desde el estándar de 50 mg/L

**2.4.2 Curva de calibración para cationes mayoritarios**

Se preparó una solución multielemental de 1000 mg/L de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  con las disoluciones de stock monoelementales de 10,000 mg/L tomando un alícuota 5 mL de cada solución stock y aforando en un matraz volumétrico de 50 mL.

Para puntos de las curvas mayores a 15 mg/L de cationes mayoritarios ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ) se tomaron alícuotas desde las disoluciones stock de zinc y potasio de 1000 mg/L y de la solución multielemental de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  como muestra la Tabla 5.

Tabla 5 Preparación de puntos de la curva de calibración para cationes mayoritarios (25 mg/L – 500 mg/L)

Concentración mg/L	Volumen de alícuota (ml)			Volumen Final (ml)	Observaciones
	$\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Zn}^{2+}$		
10	1			10	1 mL del estándar de 100 mg/L diluida en un matraz volumétrico de 10 mL
25	0.5				0.5 mL del estándar de 500 mg/L
50	1				1 mL del estándar de 500 mg/L
75	1.5				1.5 mL del estándar de 500 mg/L
100	1	0.5	0.5		
200	2	1	1		
300	3	1.5	1.5		
400	4	2	2		
500	5	2.5	2.5		

## 2.5 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Se desarrolló el método tomando como referencia el experimento 19 del libro “Practical Ion Chromatography An Introduction” (Viehweger, 2007) y de la información técnica de la Columna Metrosep C4 250/4.0 del catálogo de columnas hecho por Metrohm.

Se prepararon disoluciones estándar de 10 mg/L de cada catión a partir de los materiales de referencia monoelementales de ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) y de las disoluciones stock ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), fueron inyectados en el cromatógrafo y los tiempos de retención fueron verificados para cada uno de los cationes analizados.

### 2.5.1 Optimización de las condiciones cromatográficas para la determinación simultánea de los iones $K^+$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Li^+$ , $NH_4^+$ , $Zn^{2+}$ y $Mn^{2+}$

Para determinar las condiciones óptimas de trabajo se tomaron tres variables: velocidad de flujo, pH y concentración de ácido oxálico de la fase móvil. Se tomó como base una disolución estándar de 10 mg/L con los ocho iones de interés preparada con materiales de referencia certificados. En cada caso, se realizaron 3 repeticiones, modificando una variable en cada caso y manteniendo las demás constantes para así ver su comportamiento frente a los parámetros cromatográficos principales: tiempo de retención, factor de capacidad, selectividad, resolución, asimetría, y platos teóricos.

#### 2.5.1.1 Efecto de la velocidad de flujo

Se preparó un litro fase móvil (2mM de  $C_2H_2O_4$ , pH=2.51), se dejó estabilizando el equipo durante una hora y media con una velocidad de flujo de 0.8 min/mL. Se inyectó una disolución estándar que contenía 10 mg/L de los ocho cationes y se corrió hasta completar el análisis. Se detuvo el equipo y se repitió el procedimiento de estabilización con 30 minutos de equilibración a una velocidad de 0.9 mL/min, así sucesivamente. Se hizo para un intervalo de (0.8-1.0 mL/min).

#### 2.5.1.2 Efecto del pH ajustado con $HNO_3$

Se modificó el pH con una disolución de ácido nítrico al 10%, la concentración de ácido oxálico y la velocidad de flujo se mantuvieron constante. Se preparó un 1 L de fase móvil comenzando con un volumen de 200  $\mu$ L (pH= 2.78) de la disolución de ácido nítrico, después se estabilizó durante una hora y media con la fase preparada, se trabajó con una velocidad de flujo de 0.9 mL/min. Se inyectó una disolución estándar que contenía 10 mg/L de los ocho cationes de interés y se corrió hasta completar el análisis. Se repitió el mismo procedimiento en cada caso como indica la Tabla 6.

Tabla 6 Volumen de ácido nítrico de la fase móvil y pH.

Volumen de HNO <sub>3</sub> µL	pH
200	2.78
500	2.65
900	2.53
1200	2.46
1500	2.31

### 2.5.1.3 Efecto de la concentración del complejante, ácido oxálico

Se varió la concentración del ácido oxálico desde 1.5 mM hasta 2.5 mM. Se estabilizó el equipo durante una hora y media con la fase y se trabajó con una velocidad de flujo de 0.9 ml/min. Se inyectó una disolución estándar de 10 mg/L que contenía los ocho cationes de interés y se corrió hasta completar el análisis. Se repitió el procedimiento en cada caso como indica la Tabla 7.

Tabla 7 Concentración y peso medido de ácido oxálico de la fase móvil

Concentración de ácido oxálico mM	Peso ácido oxálico mg en un litro
1.5	189.1
1.8	227
2	252.2
2.2	277.4
2.5	315.3

## 2.6 VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Se determinaron los parámetros típicos de validación analítica: intervalo lineal, intervalo de trabajo, exactitud, precisión, límites de detección y de cuantificación, recuperación, robustez y selectividad:

### 2.6.1 Intervalo lineal e intervalo de trabajo

Se determinó preparando estándares con los 8 analitos de interés comprendidos entre 0.25-15 mg/L para elementos traza ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) y para cationes que están presentes en mayor concentración ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) se incrementó el intervalo de 0.25- 500 mg/L.

### 2.6.2 Precisión como repetibilidad

Se determinó para tres niveles de concentración (5, 10 y 15 mg/L) para todos los analitos y un nivel extra (100 mg/L) para analitos mayoritarios. Cada nivel de concentración se preparó por quintuplicado. La evaluación de este parámetro se realizó mediante el cálculo de la desviación estándar relativa de las áreas de la señal analítica determinadas para cada uno de los ocho aniones en los niveles de concentración indicados.

$$\text{Desviación estándar relativa (\%RSD)} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

### 2.6.3 Sesgo

El sesgo se evaluó como la exactitud. El parámetro de exactitud fue calculado a partir de la inyección de cinco disoluciones stock preparadas independientemente que contenían a los ocho analitos en tres niveles de concentración (5, 10 y 15 mg/L) y un nivel extra (100 mg/L) para analitos mayoritarios. Con los valores de área determinados para cada uno de los cationes de interés y los parámetros de regresión calculados de sus respectivas curvas de calibración, se determinó la concentración de cada nivel de concentración y se comparó con el valor de referencia. Se calculó el porcentaje de exactitud de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Exactitud} = 100 - \left[ \left( \frac{\text{Valor medido} - \text{Valor referencia aceptado}}{\text{Valor referencia aceptado}} \right) \times 100 \right]$$

#### 2.6.4 Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LC)

Se realizaron 10 inyecciones de disoluciones de muy baja concentración de cada analito (0.01 – 0.1 mg/L).

El límite de detección se calculó mediante el siguiente algoritmo:

$$LD = \bar{x}_b + 3S_b$$

Donde:

LD = límite de detección

$(\bar{x}_b)$  = promedio de blancos

$S_b$  = desviación estándar de blancos

Para el límite de cuantificación, se realizó el mismo procedimiento experimental y tratamiento de datos, se calculó mediante el siguiente algoritmo:

$$LC = \bar{x}_b + 10S_b$$

#### 2.6.5 Robustez

Se evaluó la robustez del método con respecto al pH. Se analizó por triplicado una disolución stock que contenía los ocho iones de importancia en condiciones normales de experimentación (flujo 0.9 ml/min, 2 mM de ácido oxálico, pH= 2.53). Posteriormente se modificó el pH del material de referencia agregando distintos volúmenes de HNO<sub>3</sub> al 10 %. Se calculó el promedio de la concentración de cada analito en condiciones normales y en condiciones ácidas, (pH= 2.11, pH= 1.82; y pH= 1.21). Se calculó la diferencia absoluta y el porcentaje de diferencia de cada condición de variación respecto a la condición normal como muestra la ecuación 26. Esto con la finalidad de medir la capacidad del método de permanecer estable y proporcionar una indicación de su confiabilidad durante su uso.

$$\% d_i = 100 \times \left| \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_N}{\bar{x}_N} \right| \quad \text{Ec. (26)}$$



### **2.6.6 Selectividad de manganeso y magnesio**

El manganeso y el magnesio son los analitos más comprometidos en cuestión de separación debido a que presentan tiempos de retención muy cercanos. Se evaluó la relación máxima de concentración manganeso/magnesio para poder realizar una determinación con calidad analítica aceptable con el método propuesto.

Es importante esta evaluación ya que se cuentan con muestras reales de los ríos Taxco y Cacalotenango las cuales contienen  $Mg^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  en disolución y es necesario evaluar su concentración.

## **2.7 APLICACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO**

### **2.7.1 Recolección de muestras**

Se colectaron 162 muestras en dos ríos en la zona de Taxco, Guerrero. Las muestras fueron transportadas al Instituto de Geología, UNAM. Se filtraron con membrana de 0.45  $\mu m$ , se depositaron en botellas de 125 mL y etiquetadas debidamente (ID de muestra, fecha y hora de muestreo). Se guardaron en refrigeración a 4 °C hasta su análisis. El sitio de muestreo se muestra en la Figura 10.

### **2.7.2 Análisis de muestras**

Antes del análisis de las muestras, se estabilizó el equipo durante una hora y media, después se introdujo un blanco de agua desionizada y posteriormente una disolución de verificación de 10 mg/L de los ocho cationes de interés. Las muestras de los ríos Cacalotenango se analizaron directamente, mientras que las algunas muestras del río Taxco tuvieron que diluirse en proporción 1:20. Los análisis se realizaron por duplicado por cada lote de diez muestras.

### **2.7.3 Recobros**

Se evaluaron diez muestras de los ríos Taxco y Cacalotenango, las cuales fueron fortificadas con la disolución de los iones de interés,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ .

El tratamiento de las muestras fue el siguiente:

- 1) Cinco muestras fueron analizadas sin la adición de los ocho cationes de interés.
- 2) Las cinco muestras restantes fueron analizadas sin la adición de los ocho cationes, pero con una dilución 1:10.
- 3) Las primeras cinco muestras fueron adicionadas con una concentración de 10 mg/L de los iones de interés. (matriz).
- 4) Las siguientes cinco muestras fueron diluidas diez veces y adicionadas con 10 mg/L de los iones de interés. (matriz+ dilución).

Con los valores de área determinados al realizar el análisis y con la ecuación de la curva de calibración correspondiente a cada analito se determinaron las concentraciones correspondientes a los procesos de fortificación para cada uno de los cationes. Los procesos de fortificación fueron realizados por duplicado.

### 2.7.4 Evaluación de precisión del proceso de análisis de la muestra

Para evaluar la calidad del muestreo se calculó la diferencia porcentual relativa (DPR) entre muestras colectadas, mediante la siguiente ecuación:

$$\%DPR = 200 * \left( \frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)} \right)$$

Donde:

DPR=Diferencia porcentual relativa entre duplicados de muestra

X<sub>1</sub>= determinación de iones mayoritarios en muestra.

X<sub>2</sub> =determinación de iones mayoritarios en duplicado de muestra

Se evaluó la precisión del análisis realizando duplicados de muestras, cinco del río Cacalotenango y cinco del río Taxco. Se calculó su % DPR.

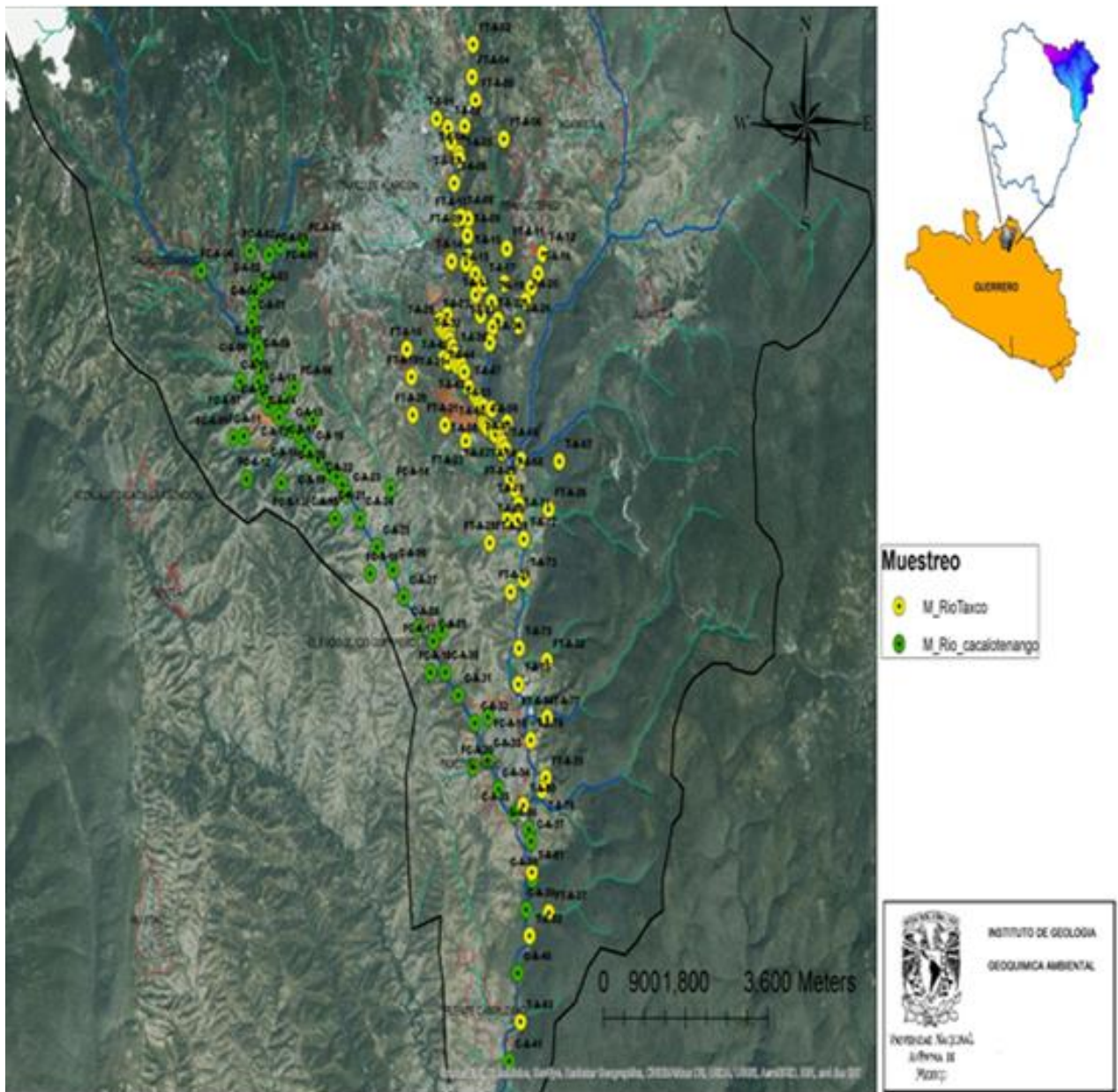


Figura 10 Localización de los sitios de muestreo de aguas en los ríos Taxco y Cacalotenango

## Capítulo 3 Resultados y discusión

### 3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTANEA DE LOS CATIONES $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ Y $\text{Ca}^{2+}$ .

Para seleccionar las mejores condiciones de trabajo para el método analítico, se evaluaron los parámetros cromatográficos, (velocidad de flujo, distintos pH de fase móvil ácido oxálico a distintas concentraciones.

#### 3.1.1 Evaluación del efecto de la velocidad de flujo

Se observa que la selectividad o resolución no son afectadas de manera considerable al modificar la velocidad de flujo. Sin embargo, cabe mencionar que cuando aumenta la velocidad de flujo disminuye el número de platos teóricos y aumenta la simetría de los picos cromatográficos. Para definir la velocidad de flujo óptima para el método se utilizó como criterio el factor de capacidad, tomando en cuenta que un aumento desmedido de  $k'$  no se refleja en la resolución pero sí en un excesivo tiempo de análisis, achatamiento de los picos con reducción de la sensibilidad (mayor tiempo de retención, igual área, menor altura) y dificultad de cuantificación (Quattrocchi, 1992).

Otro factor que se consideró fue el número de analitos evaluados simultáneamente. Para un sistema simple, con 2 ó 3 analitos el factor de capacidad debe estar entre  $2 < k' < 10$ , mientras que, para un sistema complejo,  $k'$  puede encontrarse entre  $0.5 < k' < 20$  (Quattrocchi, 1992). Según Quattrocchi los valores de los factores de capacidad para todos los analitos, cumplen para velocidades de flujo de 0.9 a 1.0 mL/min, como se muestra en la Tabla 8. En la Figura 11 se observa que, a mayor velocidad de flujo, menor tiempo de análisis. (Quattrocchi, 1992).

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 8 Parámetros cromatográficos a condiciones de velocidad de flujo a 0.8, 0.9 y 1.0 ml\*min<sup>-1</sup>

Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2mM, pH= 2.51, velocidad de flujo: 0.8 ml/min								
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k	Selectividad α		Resolución		Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	5.92	2.7	1.3		2.2		5744	0.8
Na <sup>+</sup>	7.23	3.5					1.1	2.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.95	4	1.1	3	4.2	14068		
Zn <sup>2+</sup>	8.88	4.5				1.5	1.2	13
K <sup>+</sup>	10.34	5.5	1.1	5.4	1.2			
Mn <sup>2+</sup>	15.28	8.5				1.3		
Mg <sup>2+</sup>	16.2	9.1						
Ca <sup>2+</sup>	20.8	12						
Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2mM, pH= 2.51, velocidad de flujo: 0.9 ml/min								
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución		Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	5.31	2.3	1.3		4.4		5396	0.9
Na <sup>+</sup>	6.47	3.0					1.1	2.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.1	3.4	1.2	3.0	3.8	12901		
Zn <sup>2+</sup>	7.96	4.0				1.6	1.2	10
K <sup>+</sup>	9.18	4.7	1.1	4.9	1.2			
Mn <sup>2+</sup>	13.73	7.6				1.3		
Mg <sup>2+</sup>	14.54	8.1						
Ca <sup>2+</sup>	18.63	10.6						
Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2mM, pH= 2.51, velocidad de flujo: 1.0 ml/min								
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución		Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	4.79	2	1.3		4.3		5250	0.8
Na <sup>+</sup>	5.83	2.6					1.2	2.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6.39	3	1.2	3	3.7	13132		
Zn <sup>2+</sup>	7.19	3.5				1.6	1.2	10
K <sup>+</sup>	8.25	4.2	1.1	2.2	1.2			
Mn <sup>2+</sup>	12.34	6.7				1.3		
Mg <sup>2+</sup>	13.07	7.2						
Ca <sup>2+</sup>	16.76	9.5						

### Capítulo 3 Resultados y discusión

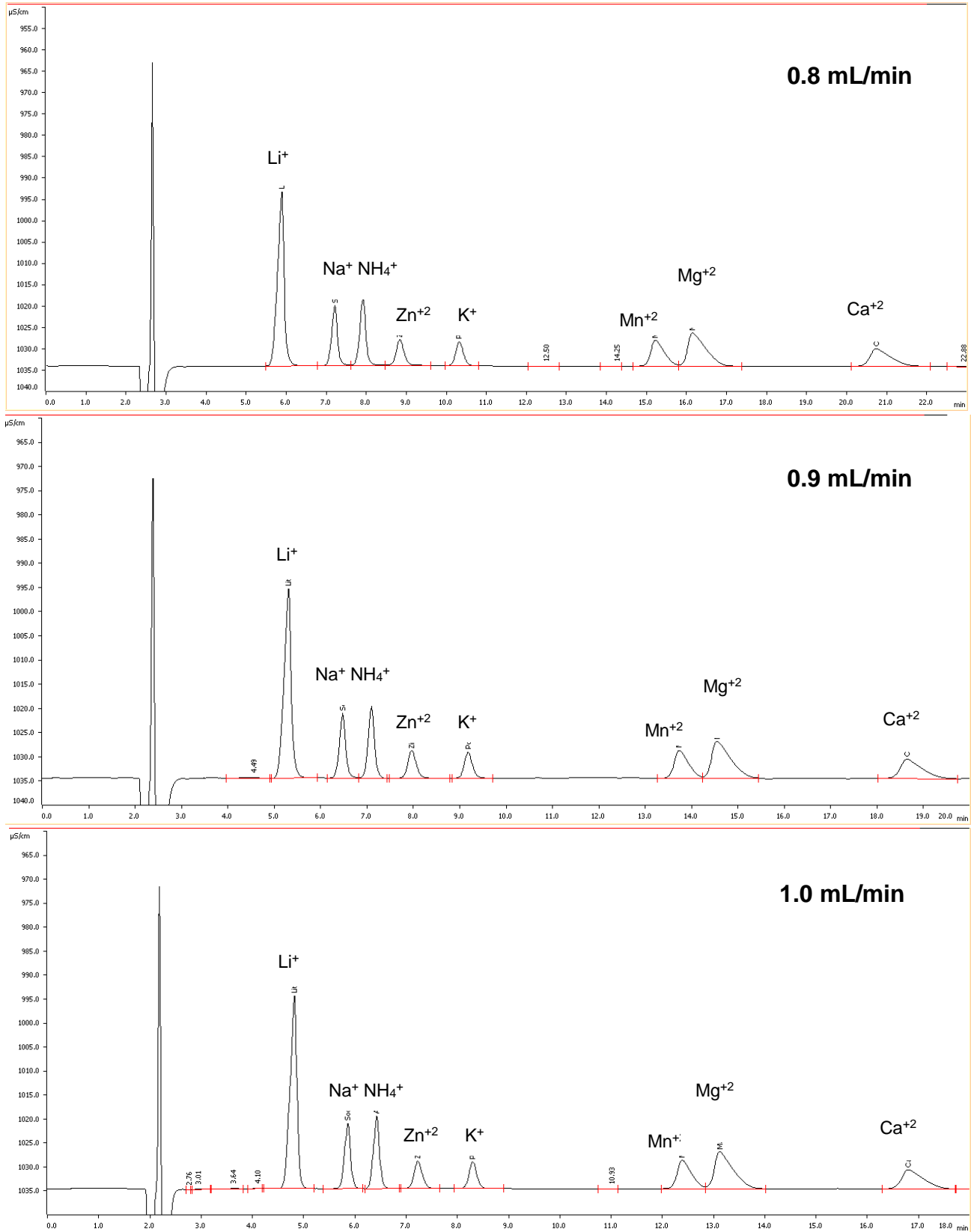


Figura 11. Cromatogramas a distintas velocidades de flujo de fase móvil, 0,8, 0,9 y 1,0 ml/min

**3.1.2 Evaluación del efecto del pH**

Según la Tabla 9, el pH es el factor que más influye en los parámetros cromatográficos. La resolución aumenta al incrementar el pH ya que el analito es retenido más tiempo en la columna, obteniendo tiempos de retención más altos. Por otra parte, la asimetría aumenta al incrementar el pH, provocando que el ensanchamiento de banda cromatográfica no tenga una distribución normal, causando una distorsión en los picos de los últimos tres analitos ( $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ), como se muestra en la Figura 12.

Tabla 9 Parámetros cromatográficos a condiciones de pH: 2.78 y 2.65

Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2mM, pH= 2.78, velocidad de flujo: 0.9 ml/min								
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución		Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	6.76	3.2	1.3	1.1	4.7	2.8	4496	0.8
Na <sup>+</sup>	8.44	4.3					11613	0.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.34	4.8	1.3	1.1	4.7	2.8	13017	0.9
Zn <sup>2+</sup>	11.17	6					9868	1.2
K <sup>+</sup>	12.37	6.7	2.1	1.1	2.7	2	14211	1.1
Mn <sup>2+</sup>	24.57	14.4					6853	1.9
Mg <sup>2+</sup>	27.31	16.1	1.4	1.1	6.4		4882	2.5
Ca <sup>2+</sup>	36.5	21.8					5259	2
Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2mM, pH= 2.65 velocidad de flujo: 0.9 ml/min								
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución		Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	6.06	2.8	1.3	1.1	4.5	2.7	4744	0.8
Na <sup>+</sup>	7.49	3.7					11361	0.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.27	4.2	1.2	1.1	4.2	2.9	12684	0.9
Zn <sup>2+</sup>	9.7	5.1					9842	1.2
K <sup>+</sup>	10.81	5.8	1.9	1.1	14	1.5	13970	1.1
Mn <sup>2+</sup>	19.3	11.1					7354	1.6
Mg <sup>2+</sup>	20.95	12.1	1.3	1.1	5		4461	1.6
Ca <sup>2+</sup>	27.58	16.2					7009	1.8

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Por el contrario, la Tabla 10 evidencia que, al bajar el pH, el tiempo de retención y el factor de capacidad disminuyen, por consecuencia, la resolución disminuye, especialmente entre los cationes como  $\text{NH}_4^+$  -  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{Mg}^{2+}$ . La asimetría disminuye por el mismo efecto, mejora el ensanchamiento de la banda y se obtienen picos menos distorsionados, ver Figura 13.

Tabla 10 Parámetros cromatográficos a condiciones de pH: 2.46 y 2.33

Fase móvil $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]= 2\text{mM}$ , pH= 2.46, velocidad de flujo: 0.9 ml/min								
Analito	Tiempo de retención $t_R$ (min)	Factor de Capacidad $k'$	Selectividad $\alpha$		Resolución		Numero de platos teóricos	Asimetría
$\text{Li}^+$	5.03	2.1	1.3		4.2		5477	0.8
$\text{Na}^+$	6.09	2.8					1.1	2.5
$\text{NH}_4^+$	6.66	3.2	1.1	1.2	2.6	3.9		
$\text{Zn}^{2+}$	7.36	3.6					1.5	1
$\text{K}^+$	8.52	4.3	1.3		5.4			
$\text{Mn}^{2+}$	11.97	6.5					1.3	
$\text{Mg}^{2+}$	12.56	6.8	1.3		5.4			
$\text{Ca}^{2+}$	15.94	9					1.3	
Fase móvil $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]= 2\text{mM}$ , pH= 2.33, velocidad de flujo: 0.9 ml/min								
Analito	Tiempo de retención $t_R$ (min)	Factor de Capacidad $k'$	Selectividad $\alpha$		Resolución		Numero de platos teóricos	Asimetría
$\text{Li}^+$	4.79	2	1.3		3.9		5725	0.9
$\text{Na}^+$	5.74	2.6					1.1	2.5
$\text{NH}_4^+$	6.28	2.9	1.1	1.2	2.5	3.8		
$\text{Zn}^{2+}$	6.91	3.3					1.4	1
$\text{K}^+$	7.92	3.9	1.4	1	5.9	0.8		
$\text{Mn}^{2+}$	10.56	5.6					1.3	
$\text{Mg}^{2+}$	10.97	5.9	1.3		2.8			
$\text{Ca}^{2+}$	13.71	7.6					1.3	

Cabe destacar que no hay cambios significativos en la selectividad, ya que se trabajó en un intervalo de pH (2-3) donde el ácido nítrico es el factor que impone la fuerza iónica, no el complejante (ácido oxálico) (Quattrocchi, 1992).



## Capítulo 3 Resultados y discusión

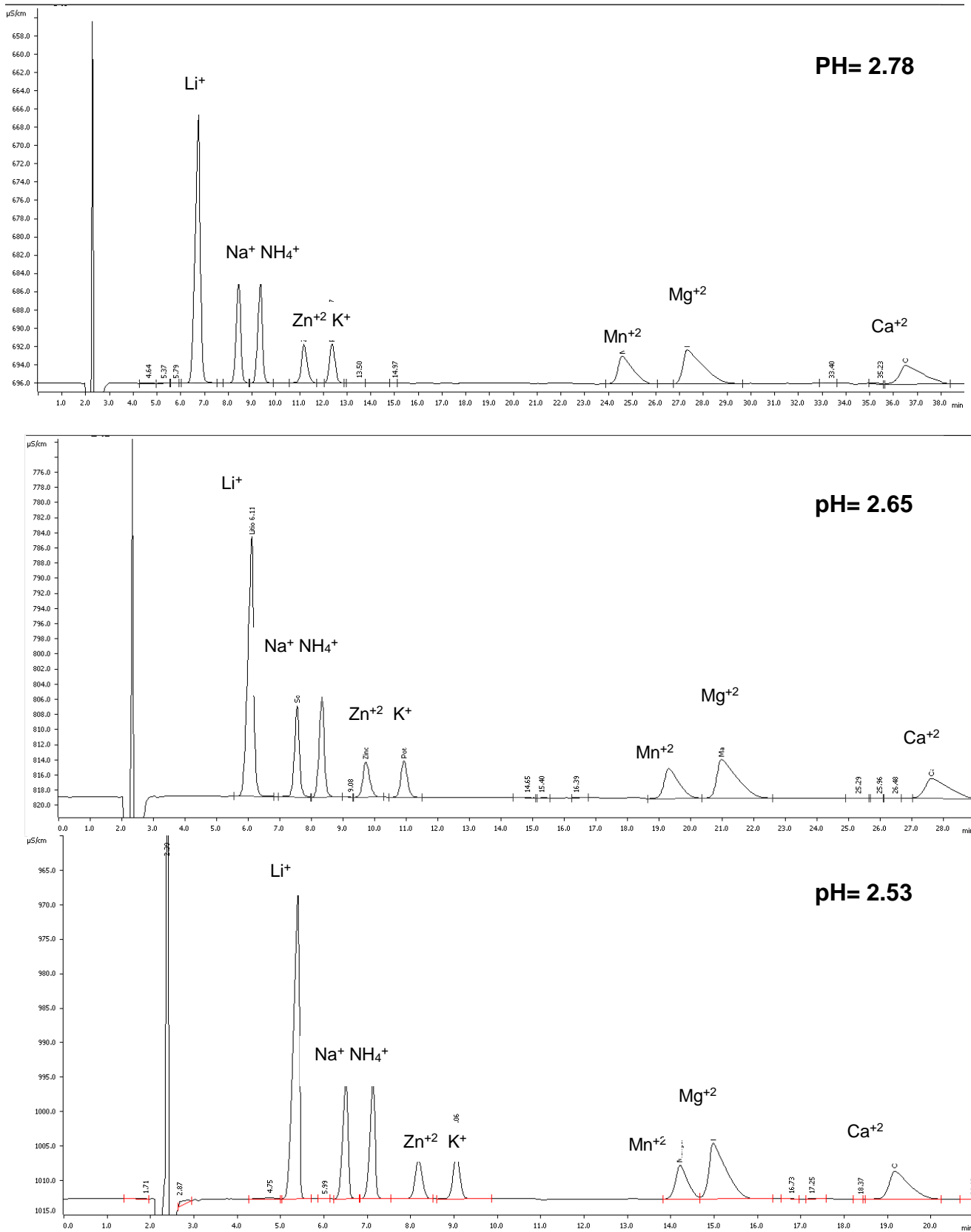


Figura 12 Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del pH a la fase móvil a pH: 2.78, 2.65 y 2.53.

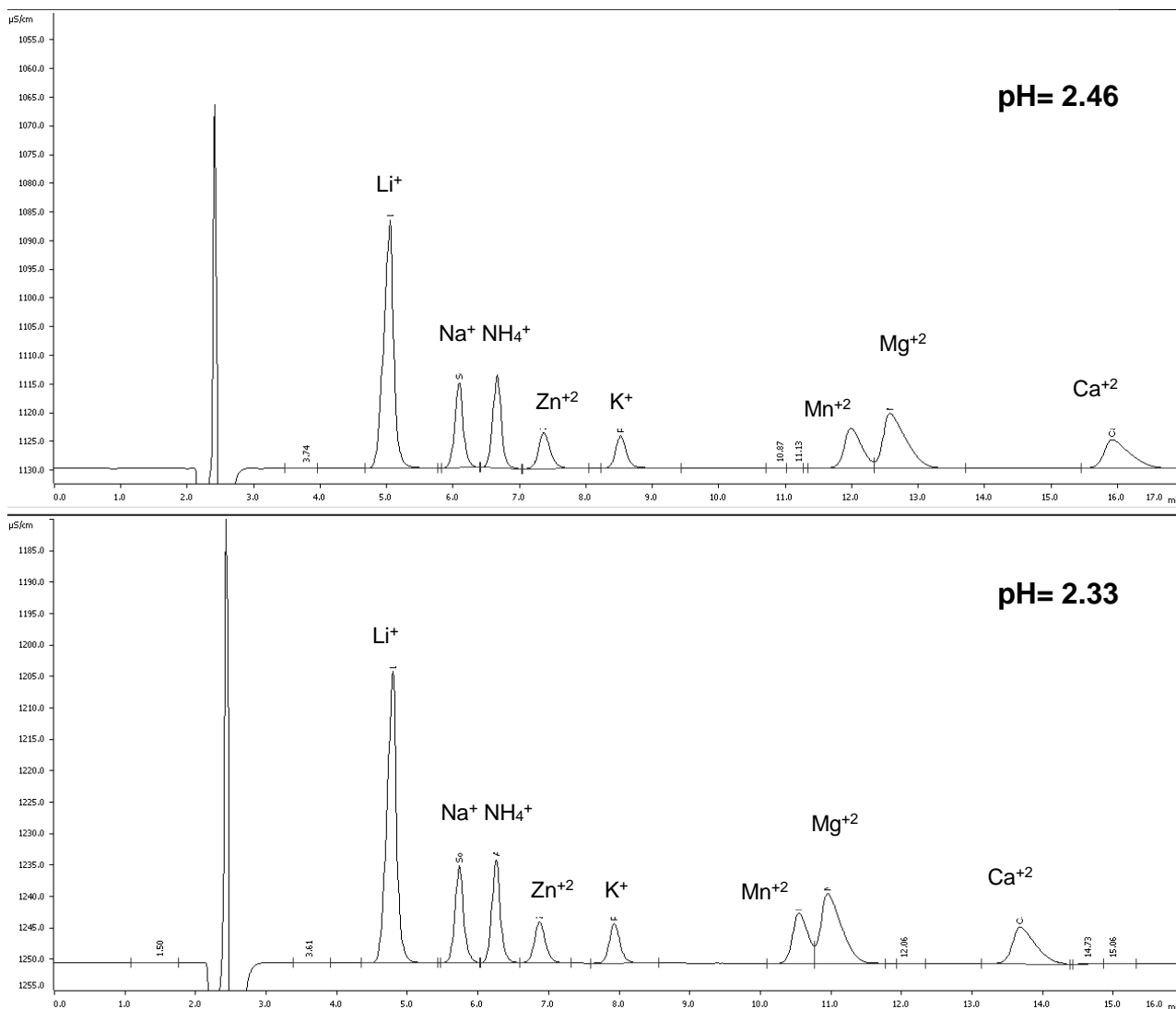


Figura 13 Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del pH a la fase móvil a pH: 2.46 y 2.33.

### 3.1.3 Evaluación del efecto del complejante (ácido oxálico)

En las Tablas 11 y 12 se puede observar que al aumentar la concentración del ácido oxálico los parámetros de interés ( $\alpha$ ,  $R_s$ ,  $N$  y  $A_s$ ) de los analitos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  no cambian de manera abrupta. Sin embargo, se puede observar que la separación entre  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  mejora al aumentar la concentración del ácido oxálico; por el contrario, disminuye la resolución entre  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$  al punto del traslapamiento entre ellos. Se observa una disminución en la asimetría y selectividad con altas concentraciones de ácido oxálico.

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 11 Parámetros cromatográficos a condiciones de concentración de ácido oxálico: 1.5 y 1.8 mM

Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 1.5 mM, velocidad de flujo: 0.9 ml/min							
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución	Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	6.03	2.8	1.3		4.4	5021	0.8
Na <sup>+</sup>	7.39	3.6					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.14	4.1	1.4	1.1	2.7	11672	0.9
Zn <sup>2+</sup>	10.56	5.6					
K <sup>+</sup>	11.04	5.9	1.9	1.1	6.5	13271	1
Mn <sup>2+</sup>	19.47	11.2					
Mg <sup>2+</sup>	20.57	11.9	1.3	1.1	8.9	14670	1.1
Ca <sup>2+</sup>	26.75	15.7					
						9346	1.3
						8984	1.6
						5886	1.9
					3.5	7014	1.9

Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 1.8 mM, velocidad de flujo: 0.9 ml/min							
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución	Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	5.55	2.5	1.3		4.5	5108	0.8
Na <sup>+</sup>	6.83	3.3					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.52	3.7	1.2	1.1	2.6	11319	1
Zn <sup>2+</sup>	8.83	4.5					
K <sup>+</sup>	9.86	5.2	1.7	1.2	4.2	12933	1
Mn <sup>2+</sup>	15.64	8.8					
Mg <sup>2+</sup>	16.61	9.4	1.3	1.1	2.9	9521	1.2
Ca <sup>2+</sup>	21.51	12.4					
						12996	1.1
						8909	1.5
						5152	1.9
					3.8	7220	1.8

En las figuras 14 y 15 se puede observar cómo afecta la concentración de ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) en la resolución de los picos de los analitos, principalmente analitos NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Zn<sup>2+</sup>- K<sup>+</sup>. Al Analizar los parámetros y cromatogramas con las distintas concentraciones propuestas (1.5, 1.8, 2, 2.2 y 2.5 mM) se determinó que la mejor concentración para el análisis es 2.2 mM, se obtienes una mejor separación entre los analitos con un menor tiempo de análisis.

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 12 Parámetros cromatográficos a condiciones de concentración de ácido oxálico: 2, 2.2 y 2.5 mM

Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2 mM, velocidad de flujo: 0.9 ml/min							
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución	Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	5.4	2.4	1.3		4.4	5765	0.7
Na <sup>+</sup>	6.51	3.1					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.13	3.5	1.2		2.7	16147	0.8
Zn <sup>2+</sup>	8.18	4.1					
K <sup>+</sup>	9.06	4.7	1.6		7.3	16622	1.0
Mn <sup>2+</sup>	14.21	7.9					
Mg <sup>2+</sup>	14.97	8.4	1.3		4.1	6147	2.0
Ca <sup>2+</sup>	19.16	11.0					
Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2.2 mM, velocidad de flujo: 0.9 ml/min							
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución	Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	5.26	2.3	1.3		4.3	5395	0.8
Na <sup>+</sup>	6.39	3					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7.01	3.4	1.2		2	13247	0.7
Zn <sup>2+</sup>	7.56	3.7					
K <sup>+</sup>	9.04	4.6	1.7		3.8	13633	1.1
Mn <sup>2+</sup>	13.21	7.3					
Mg <sup>2+</sup>	14.05	7.8	1.3		4.9	5686	1.8
Ca <sup>2+</sup>	17.97	10.2					
Fase móvil [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]= 2.5 mM, velocidad de flujo: 0.9 ml/min							
Analito	Tiempo de retención t <sub>R</sub> (min)	Factor de Capacidad k'	Selectividad α		Resolución	Numero de platos teóricos	Asimetría
Li <sup>+</sup>	5.06	2.2	1.3		4.1	5647	0.9
Na <sup>+</sup>	6.08	2.8					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6.65	3.2	1		0.2	9412	0.7
Zn <sup>2+</sup>	6.72	3.2					
K <sup>+</sup>	8.46	4.3	1.5		8.1	13615	1.1
Mn <sup>2+</sup>	11.63	6.3					
Mg <sup>2+</sup>	12.37	6.7	1.3		4.8	6118	1.8
Ca <sup>2+</sup>	15.65	8.8					

### Capítulo 3 Resultados y discusión

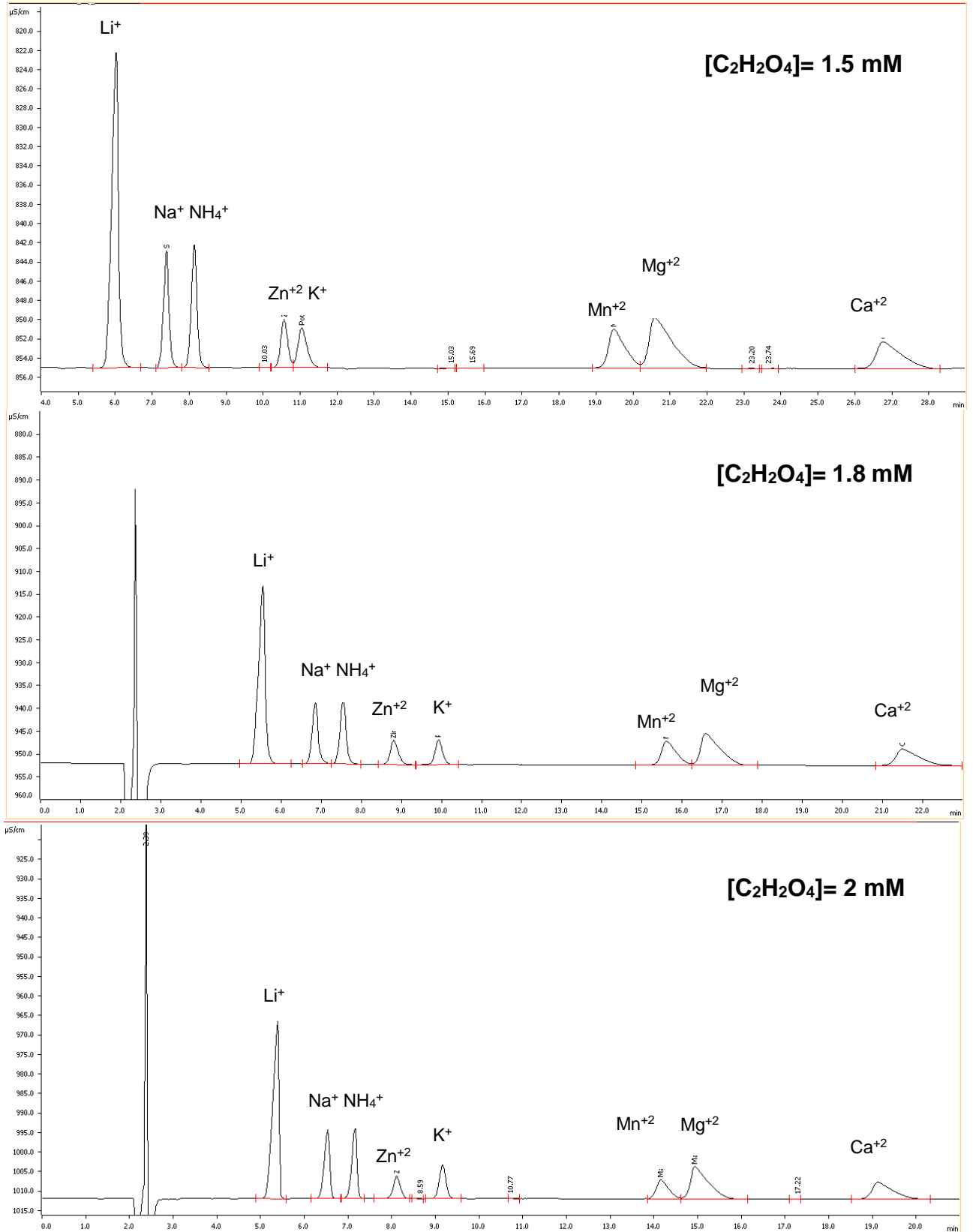


Figura 14 Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del ácido oxálico a la fase móvil a 1.5, 1.8 y 2 mM.

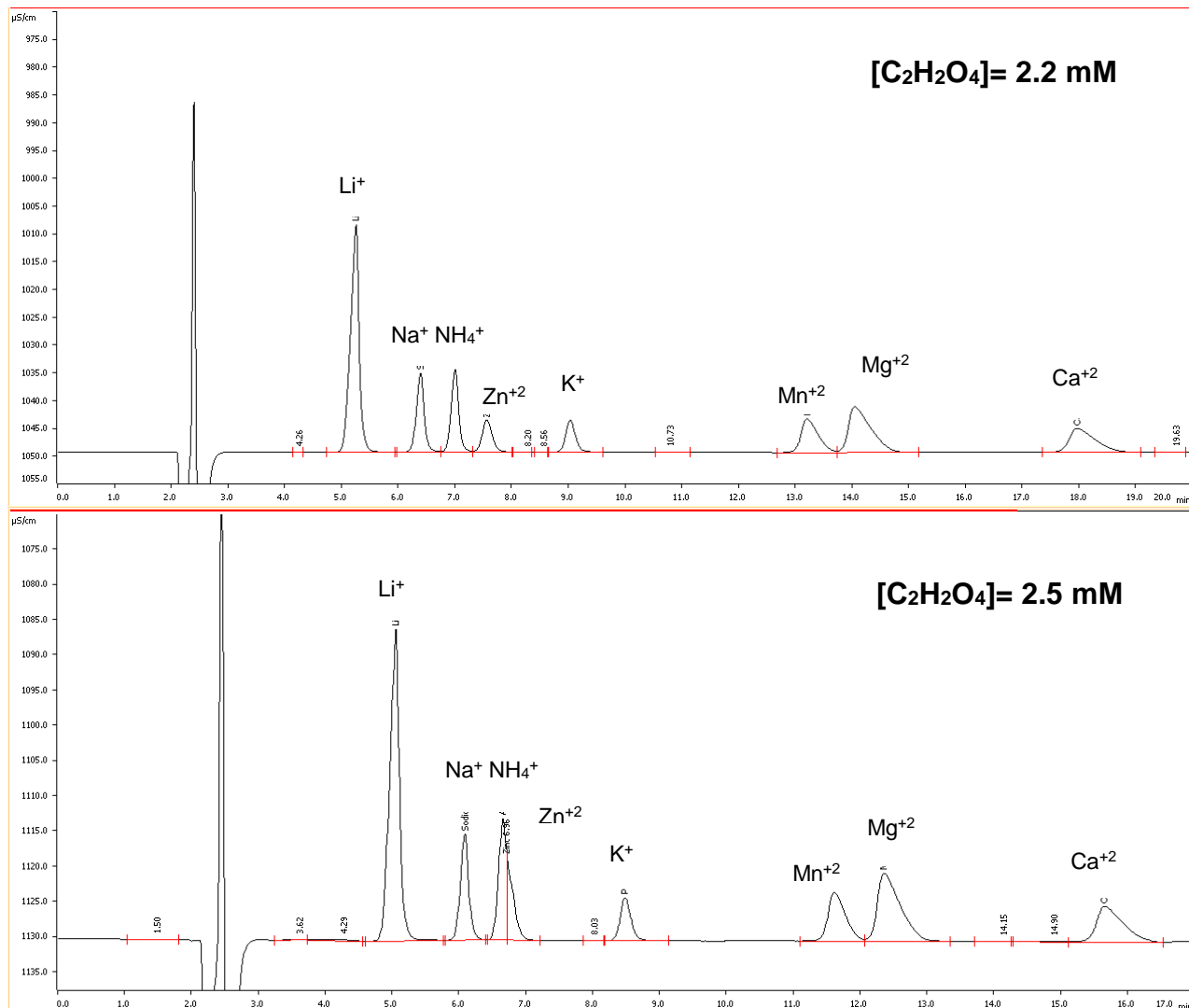


Figura 15 Cromatogramas correspondientes a pruebas de variación del ácido oxálico a la fase móvil a 2.2 y 2.5 mM

Una vez evaluado la velocidad de flujo, la acidez de la fase móvil, así como la concentración del ácido oxálico se puede concluir que las mejores condiciones de trabajo son las siguientes:

- Flujo 0.9 ml/min
- 900  $\mu L$  de la solución de ácido nítrico al 10% para un litro de fase (pH= 2.53)
- Fase móvil  $[C_2H_2O_4] = 2 \text{ mM}$

3.1.4 Evaluación de la columna Catiónica Metrosep C4 250/4.0

Fue posible obtener una adecuada separación y detección de los componentes de una disolución de 10 mg/L que contenía los ocho iones de interés usando la columna C4 250/4.0 con una fase móvil de ácido oxálico a pH de 2.53 con un tiempo de análisis de alrededor de 19 minutos. La Figura 16 muestra el cromatograma obtenido:

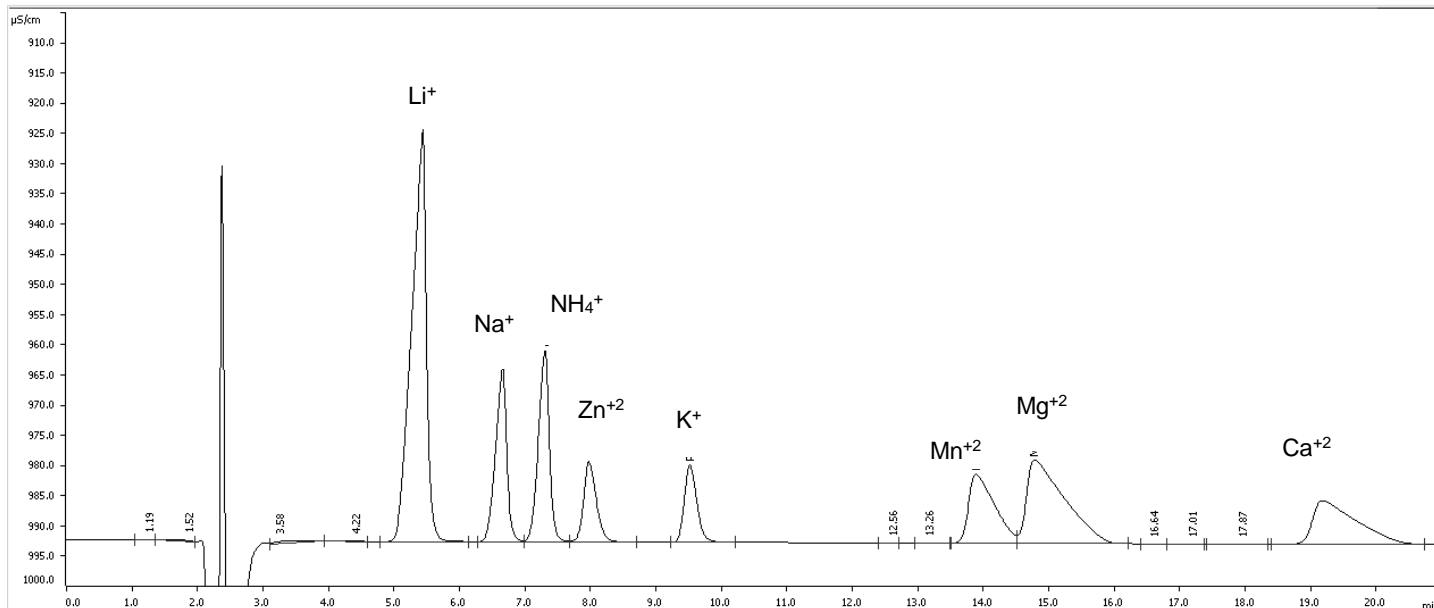


Figura 16 Cromatograma obtenido con la columna C4 250/4.0 de un estándar de 10 mg/L de los 8 cationes de interés (flujo de la fase móvil 0.9 ml/min, fase móvil 2 mM de ácido oxálico a pH= 2.53 y volumen de inyección= 20  $\mu\text{L}$ )

El cromatograma (Figura 16) muestra que al trabajar con una concentración de 10 mg/L de cada catión, se puede obtener una buena separación y detección de los 8 analitos de interés. Sin embargo, al trabajar con estándares de mayor concentración, por ejemplo 25 mg/L, se presenta un traslape en las señales principalmente con  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ , ver Figura 17.

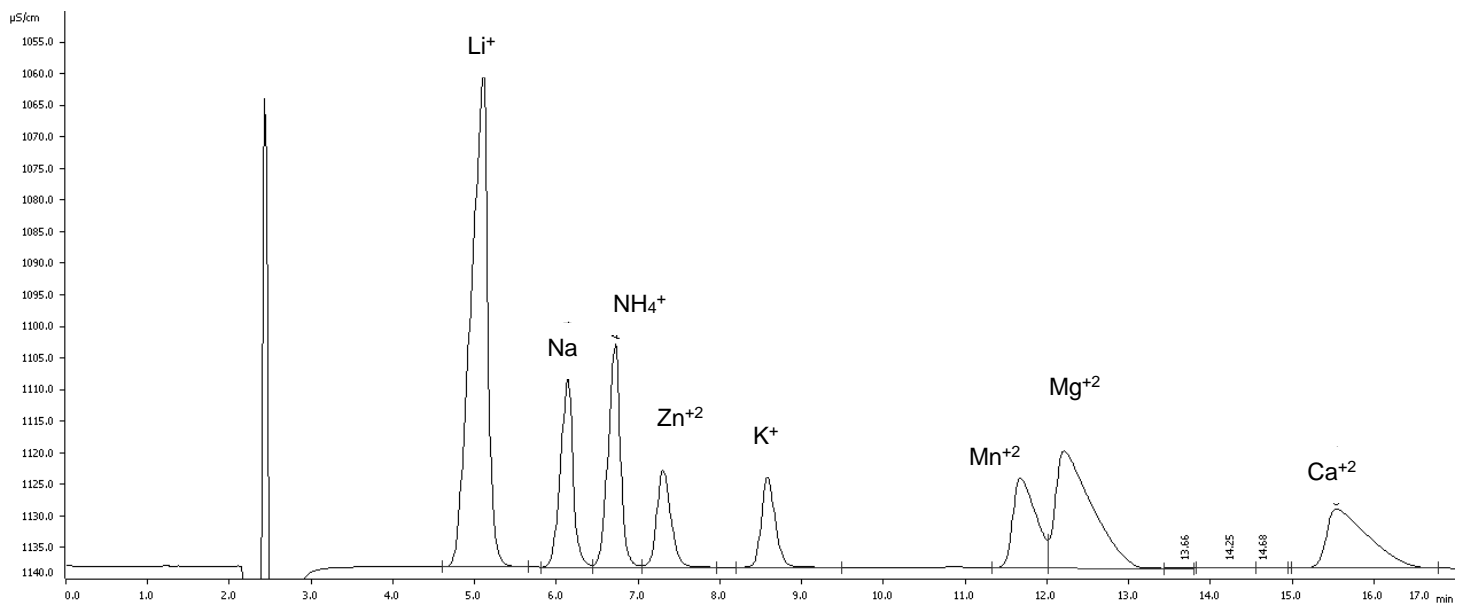


Figura 17 Cromatograma obtenido con la columna C4 250/4.0 de un estándar de 25 mg/L de los ocho cationes de interés (flujo de la fase móvil 0.9 mL/min, fase móvil 2 mM de ácido oxálico a pH= 2.53 y volumen de inyección= 20  $\mu$ L).

El traslapamiento de señales se atribuye a que estos dos analitos eluyen en tiempos muy cercanos, con diferencias de 40 segundos. La baja resolución se debe a que el pico del analito más sensible se va ensanchando cubriendo casi en su totalidad el otro pico del analito.

### 3.1.5 Parámetros cromatográficos

Al trabajar con la columna C4 250/4.0 con una composición 2 mM de ácido oxálico y a pH= 2.53, se obtuvieron los parámetros cromatográficos más importantes para los ocho cationes de interés, esto para verificar que las condiciones establecidas fueran óptimas para llevar a cabo la separación. En la Tabla 13 se muestran los resultados correspondientes.



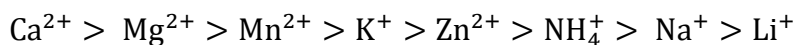
### Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 13 Parámetros cromatográficos para un estándar de 10 mg/L en las condiciones seleccionadas (2 mM de ácido oxálico, pH= 2.53, flujo: 0.9 ml/min)

Analito	Tiempo Muerto	Tiempo de retención $t_R$ (min)	Factor de Capacidad $k'$	Selectividad $\alpha$		Resolución		Numero de platos teóricos	Altura de plato (H, en mm)	Asimetría
Li <sup>+</sup>	2.2	5.39	2.4	1.3	-	4.4	-	5495	0.045	0.6
Na <sup>+</sup>		6.53	3.1		1.1		2.8	13360	0.019	0.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		7.16	3.5	1.2	1.8	3.7	3.8	15725	0.016	0.8
Zn <sup>2+</sup>		8.11	4.1					12214	0.020	1.0
K <sup>+</sup>		9.16	4.7	1.7	1.2	6.4	1.2	16747	0.015	1.0
Mn <sup>2+</sup>		14.15	7.8					11338	0.022	1.4
Mg <sup>2+</sup>		14.93	8.3	1.3	-	4.5	-	5797	0.043	2.0
Ca <sup>2+</sup>		19.11	10.9					7925	0.032	1.8

La CDER, por sus siglas en inglés Center for Drug Evaluation and Research, recomienda que para validar un método de cromatografía de líquidos de alta resolución, el valor del factor de capacidad ( $k'$ ) debe ser mayor a 2, debe presentar una selectividad ( $\alpha$ ) mayor a la unidad de preferencia, 1.2, y tener una resolución mayor a 1.5 ( $R_s > 1.5$ ) entre los dos picos más comprometidos de esta manera se obtiene una cuantificación aceptable. La eficiencia de la columna se ve afectada por el número de platos teóricos (N), por lo que este debe ser mayor a 2000. Por último, el factor de coe (asimetría) no debe ser mayor a 2; este parámetro indica la eficiencia de separación de los picos, un valor mayor a dos tiene como consecuencia una baja precisión en la cuantificación (CDER, 1994).

Por lo anterior y con base a los resultados mostrados, se puede decir que la columna C4 250 puede lograr una buena separación de los analitos, ya que los valores obtenidos en la selectividad ( $\alpha$ ) son mayores a la unidad. El factor de capacidad ( $k'$ ) con todos los analitos es mayor a dos, lo que indica que los ocho cationes interactúan con la fase estacionaria. El orden de interacción que presentan es el siguiente:



A valores altos de  $k'$ , el catión es retenido con mayor fuerza; la fase estacionaria interactúa fuertemente con los iones de mayor carga, menor radio de hidratación y mayor polarizabilidad.

La resolución ( $R_s$ ) nos da información sobre el grado de separación entre dos picos, entre mayor sea su valor, mejor será la separación entre estos. A partir de los valores de  $R_s$  determinados, es evidente que se logra una buena separación entre los picos generados, sobre todo a concentraciones mayores a 10 mg/L, excepto  $Mn^{2+}$ - $Mg^{2+}$ .

Al observar los resultados obtenidos de la eficiencia de la columna C4 250, se puede observar que los valores de  $N$  son mayores a 2000 y los valores de  $H$  son pequeños en todos los analitos estudiados. El valor de  $H$  se recomienda que sea pequeño, porque se generan picos estrechos y más separados.

En la Tabla 13, se pueden observar valores de asimetría menores a dos, cómo resultado una buena cuantificación.

### 3.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

#### 3.2.1 Intervalo lineal e Intervalo de trabajo

Se prepararon disoluciones con ocho niveles de concentración para cationes traza ( $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mn^{2+}$ ) y 16 niveles de concentración para cationes mayoritarios ( $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ), cada disolución se hizo por sextuplicado. En los anexos se presentan los cromatogramas obtenidos de los estándares de cada nivel de concentración.

A partir de los cromatogramas obtenidos, se realizaron los gráficos de calibración y el análisis de regresión lineal. En la Tabla 14 se presentan los parámetros de: intervalo lineal, intervalo de trabajo pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación.

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 14 Análisis de regresión lineal para los ocho cationes (n=6)

Analito	Intervalo Lineal	Intervalo de Trabajo	Pendiente (m)	Ordenada al Origen (b)	Coefficiente de correlación (r <sup>2</sup> )
Li <sup>+</sup>	0.25-15 mg/L	0.5-15 mg/L	0.920 ± 0.009	0.025 ± 0.065	0.9989
Na <sup>+</sup>	0.25-500 mg/L	1-200 mg/L	0.2493 ± 0.002	0.0239 ± 0.11	0.9992
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.25-15 mg/L	0.5-15 mg/L	0.277 ± 0.002	0.0303 ± 0.014	0.9994
Zn <sup>2+</sup>	0.25-400 mg/L	2.5-200 mg/L	0.1176 ± 0.001	0.065 ± 0.052	0.9992
K <sup>+</sup>	0.25-400 mg/L	2.5-200 mg/L	0.1216 ± 0.001	0.1769 ± 0.05	0.9993
Mn <sup>2+</sup>	0.5-15 mg/L	0.5-15 mg/L	0.1821 ± 0.001	-0.0020 ± 0.08	0.9997
Mg <sup>2+</sup>	0.25-200 mg/L	5-200 mg/L	0.437 ± 0.005	-0.328 ± 0.31	0.9980
Ca <sup>2+</sup>	0.25-300 mg/L	1-200 mg/L	0.260 ± 0.002	-0.058 ± 0.16	0.9984

Para obtener el intervalo lineal de los principales elementos mayoritarios, se realizaron las curvas de calibración de los cinco cationes mayoritarios de interés de 0.25 -500 mg/l, asignando su respectivo factor de correlación en los puntos de la curva de mayor concentración (200 a 500 mg/L) como muestra la figura 18.

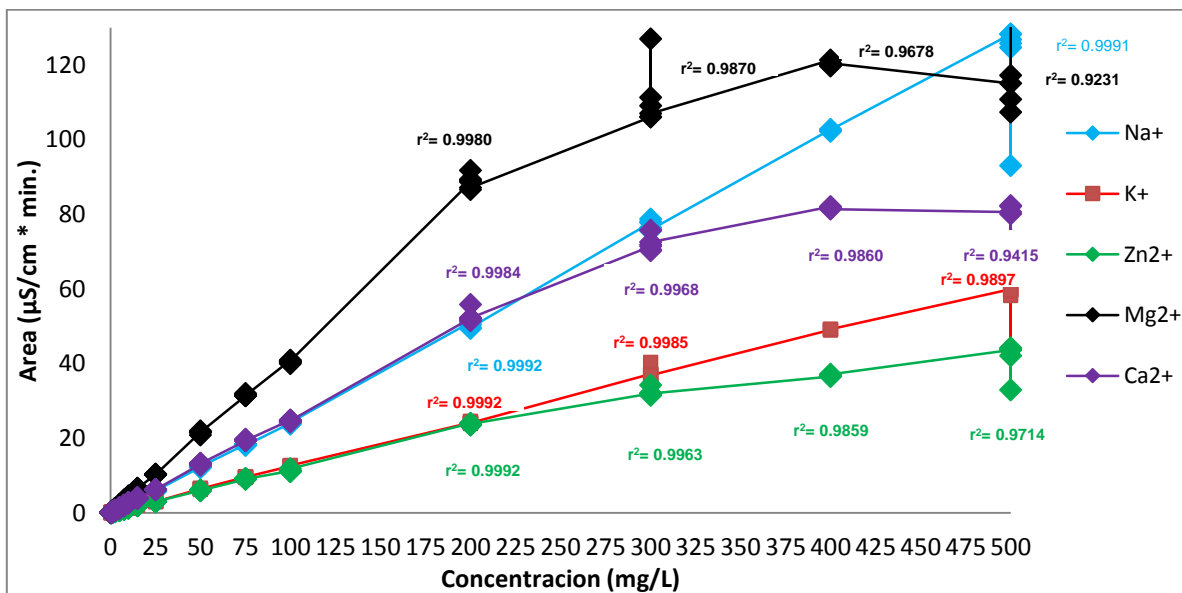


Figura 18 Curva de calibración de los cinco cationes mayoritarios a 0.25 - 500 mg/L con sus respectivos coeficientes de correlación a concentraciones altas de 200-500 mg/L

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Para determinar el intervalo lineal, se utilizaron los valores del coeficiente de correlación ( $r^2$ ) el cual sugiere que sea mayor al 0.995 para así asegurar una relación lineal entre la respuesta del detector y la concentración del analito en el nivel de concentración máximo permisible (Carrasco, 2015). Se observa que a concentraciones mayores a 200 mg/L se pierde la linealidad en las curvas de  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , por lo tanto, se decidió que la máxima concentración para el intervalo de trabajo de los cinco cationes mayoritarios sería de 200 mg/L. El orden de sensibilidad que presentan los analitos respecto a su pendiente es el siguiente:

$$Li^+ > Mg^{2+} > NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mn^{2+} > K^+ > Zn^{2+}.$$

Los gráficos de calibración para cada uno de los ocho cationes se muestran en las Figuras 19 y 20.

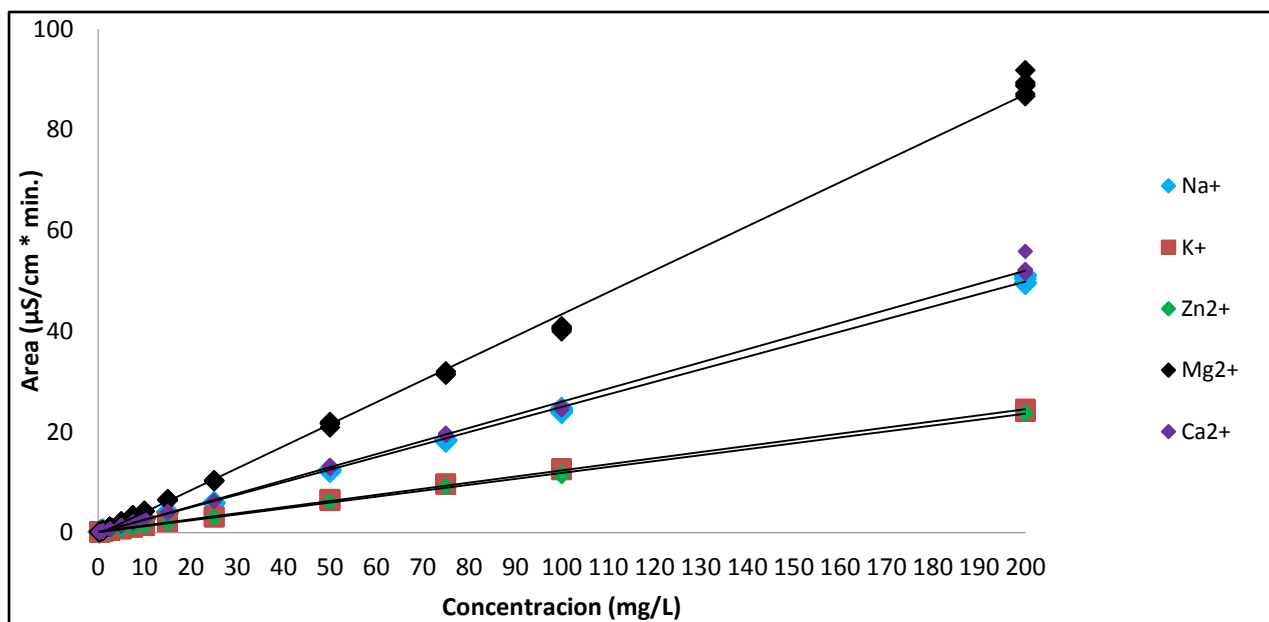


Figura 19 Curvas de Calibración para cationes mayoritarios

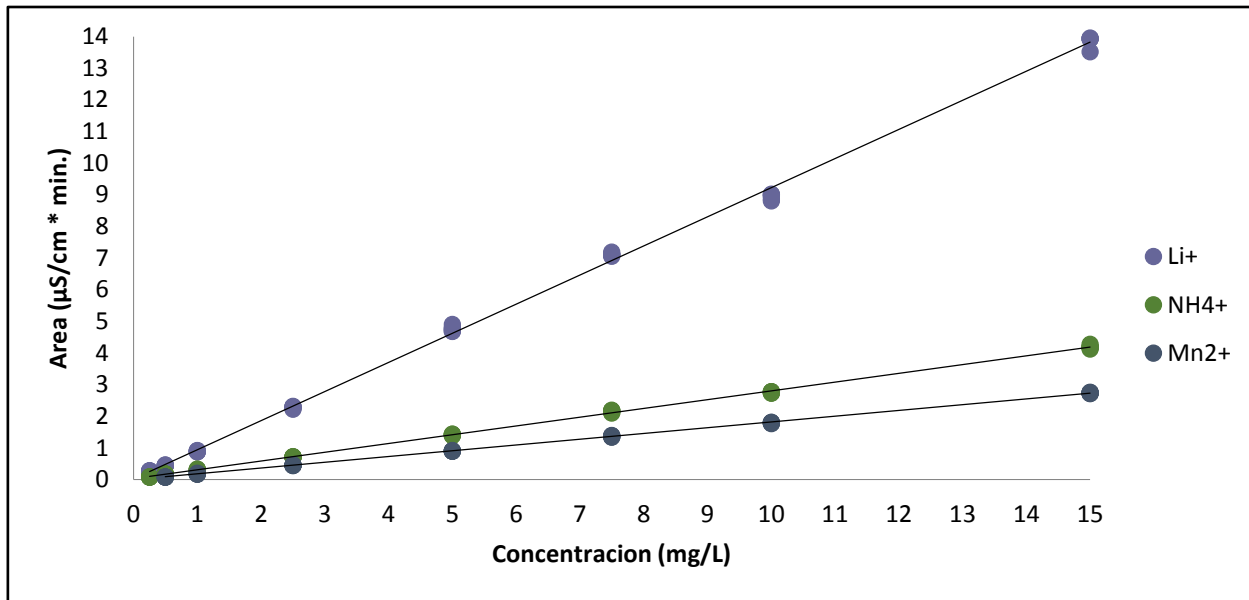


Figura 20 Curvas de calibración para cationes traza

Para describir cómo se comporta las curvas de calibración de cationes mayoritarios con respecto a la precisión, se obtuvieron los límites de confianza, Se calculó el promedio y la desviación estándar de cada punto de las curvas de los cinco cationes mayoritarios, después se graficó una recta de regresión ponderada con los puntos promedio más/menos ( $\pm$ ) tres veces su desviación estándar ( $\bar{x} \pm 3\sigma$ ) como muestra la siguiente gráfica (Miller, 2002).

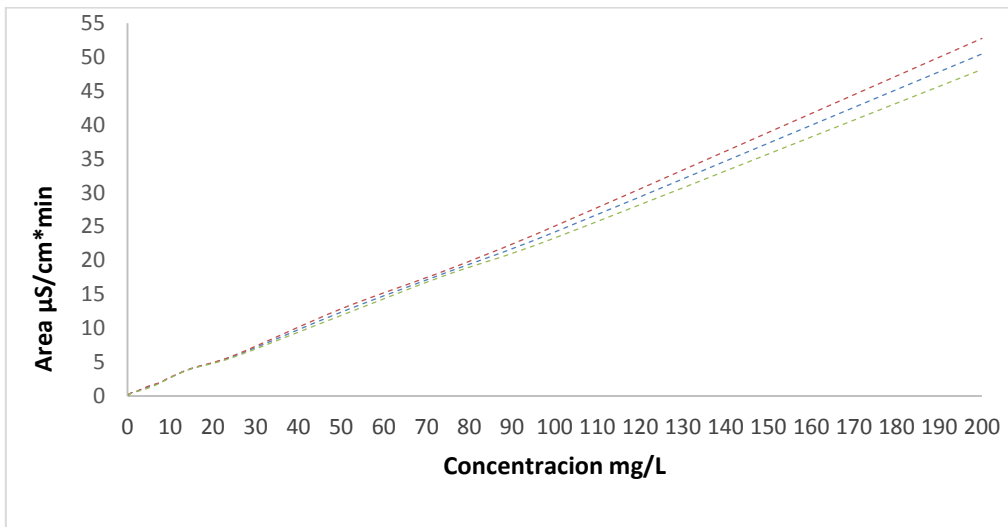


Figura 21 Límites de confianza para la curva de calibración de Na+

Como se observa en la Figura 21, a concentraciones mayores a 100 mg/L existe una mayor dispersión en los puntos, indicando que a concentraciones menores a 100 mg/L habrá una mayor precisión en las curvas de calibración. Para detectar los límites de confianza a concentraciones bajas, se hizo uso de los límites de detección y cuantificación que se analizarán más adelante. Los gráficos de los límites de confianza se encuentran en los anexos.

### 3.2.2 Precisión

La repetibilidad del sistema cromatográfico se evaluó en tres niveles de concentración para cationes traza y cuatro niveles para cationes mayoritarios, estas disoluciones se prepararon 5 veces de manera independiente. Los resultados obtenidos de los valores de desviación estándar relativa (% RSD) se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15 Evaluación de la precisión en 4 niveles de concentración (n=5)

Nivel de concentración(mg/L)	%RSD							
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
5	0.7	3.0	2.9	2.5	0.9	3.5	3.1	1.8
10	2.4	0.6	1.5	2.2	0.7	2.1	0.3	1.3
15	3.4	1.3	2.2	2.2	2.1	0.9	3.4	0.5
100	NA	1.3	NA	1.1	0.8	NA	0.8	0.8

NA= No aplica

Para que un sistema de medición se considere preciso, los valores obtenidos de % RSD deben ser menores a 3. Para los ocho cationes se obtuvieron % RSD  $\leq 3$  por lo que se puede decir que se cuenta con un sistema de medición preciso (Carrasco, 2015).

### 3.2.3 Sesgo

La exactitud del método desarrollado se evaluó en 3 niveles de concentración para cationes traza y cuatro niveles para cationes mayoritarios, las diluciones también se prepararon por quintuplicado. Los porcentajes de exactitud obtenidos se muestran en la Tabla 16.

## Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 16 Determinación de la exactitud en cuatro niveles de concentración (n=5)

Concentración mg/L	% Exactitud							
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
5	84.9 ± 0.08	84.8 ± 0.3	101.2 ± 0.3	98.3 ± 0.3	118 ± 0.1	99.2 ± 0.3	92.2 ± 0.3	83.9 ± 0.2
10	104.5 ± 0.46	90.6 ± 0.1	100.6 ± 0.3	95.2 ± 0.5	101 ± 0.1	98.8 ± 0.02	91.9 ± 0.05	94.2 ± 0.2
15	100.8 ± 1	97.2 ± 0.4	97.1 ± 1	98.9 ± 0.7	97.7 ± 0.6	102.1 ± 0.2	93 ± 1	89.2 ± 0.1
100	NA	99.5 ± 2.	NA	99.3 ± 2	101.5 ± 1.	NA	96.4 ± 1	98.9 ± 1
<b>Intervalo de Exactitud</b>	84.9 - 104.5	84.8 - 99.5	97.1 - 101.2	95.2-99.3	97.7-118	98.8-102.1	91.9-96.4	83.9-98.9

NA= no aplica.

Se recomienda que para que un sistema de medición se considere exacto, los valores obtenidos de % de exactitud se deben encontrar en el intervalo (100 ± 15). Para los ocho cationes analizados, los valores de % de exactitud calculados se encuentran dentro de este intervalo, por lo que se puede decir que también se cuenta con un sistema de medición exacto (Carrasco, 2015).

### 3.2.4 Límites de detección y cuantificación

Debido a que al realizar el análisis de un blanco no se observan los picos de los analitos y con el objetivo de determinar los valores del límite de detección y cuantificación, se procedió a la elaboración de blancos que presentaran concentraciones en un intervalo de 0.01- 0.1 mg/L de los ocho cationes de interés, se inyectaron 10 blancos fortificados, posteriormente se realizaron los cálculos para obtener los valores de LD y LC los cuales se muestran en la Tabla 17

Tabla 17 LD y LC determinados para los ocho analitos de interés (n=10)

Analito	Límite de detección (mg/L)	Límite de cuantificación (mg/L)
Li <sup>+</sup>	0.05	0.12
Na <sup>+</sup>	0.18	0.56
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.10	0.34
Zn <sup>2+</sup>	0.18	0.57
K <sup>+</sup>	0.03	0.50
Mn <sup>2+</sup>	0.10	0.24
Mg <sup>2+</sup>	0.04	0.12
Ca <sup>2+</sup>	0.20	0.56

Con los resultados obtenidos, se puede observar que los valores de LD y LC son menores a 1 mg/L, lo cual indica que el sistema cromatográfico es capaz de detectar muy bajas concentraciones. Los valores de LD indican la concentración mínima donde el sistema es capaz de detectar al analito y los valores de LC indican que el método es capaz de cuantificar a un nivel confiable.

### 3.2.5 Robustez

Para evaluar el parámetro de robustez del método se determinó los porcentajes de diferencia absoluta de las variables que fueron modificadas por el pH con respecto las condiciones normales de trabajo, tomando en cuenta la concentración del material de referencia, el cual fue preparado a la misma concentración para todos los experimentos.

*Tabla 18 Variaciones de pH. Diferencia mostrada en porcentaje (%)*

Analito	C <sub>N</sub> (mg/L)	% diferencia absoluta (%d <sub>i</sub> )		
		pH= 2.11	pH= 1.82	pH= 1.21
Li <sup>+</sup>	10.48	1.0	1.1	3.3
Na <sup>+</sup>	10.47	3.1	3.3	3.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10.47	1.3	1.4	1.0
Zn <sup>2+</sup>	9.29	3.4	2.7	11.3
K <sup>+</sup>	11.18	3.2	2.3	4.4
Mn <sup>2+</sup>	8.70	5.2	6.1	50.5
Mg <sup>2+</sup>	10.52	1.0	1.5	74.8
Ca <sup>2+</sup>	10.28	0.4	3.2	7.5

C<sub>N</sub>: Concentración normal (sin modificar).

Como muestra la Tabla 18, el método fue robusto a pH mayores a 2 para todos los analitos ya que presenta un porcentaje diferencia absoluta menor al 5 % (Raso, 2011) . A pH menores a dos, al disminuir el pH, hay una disminución en la altura y área de los picos en los ocho analitos y a valores de pH cercanos a 1, los picos experimentan una distorsión no gaussiana, produciendo áreas mal integradas como se observa en el cromatograma de la Figura 22, principalmente en los picos de Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>.



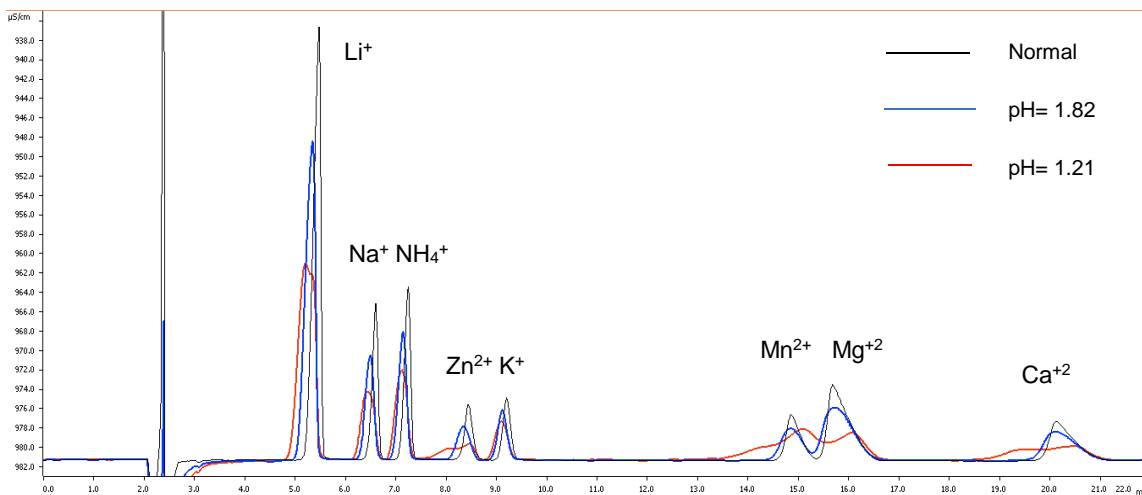


Figura 22 Efecto del pH sobre los analitos.

### 3.2.6 Selectividad de manganeso y magnesio

Para poder evaluar el alcance del método propuesto en el presente trabajo, se realizó el análisis de varias disoluciones que presentaban diferentes relaciones de concentración de manganeso/magnesio. En la Figura 23 se muestran las relaciones manganeso: magnesio evaluadas.

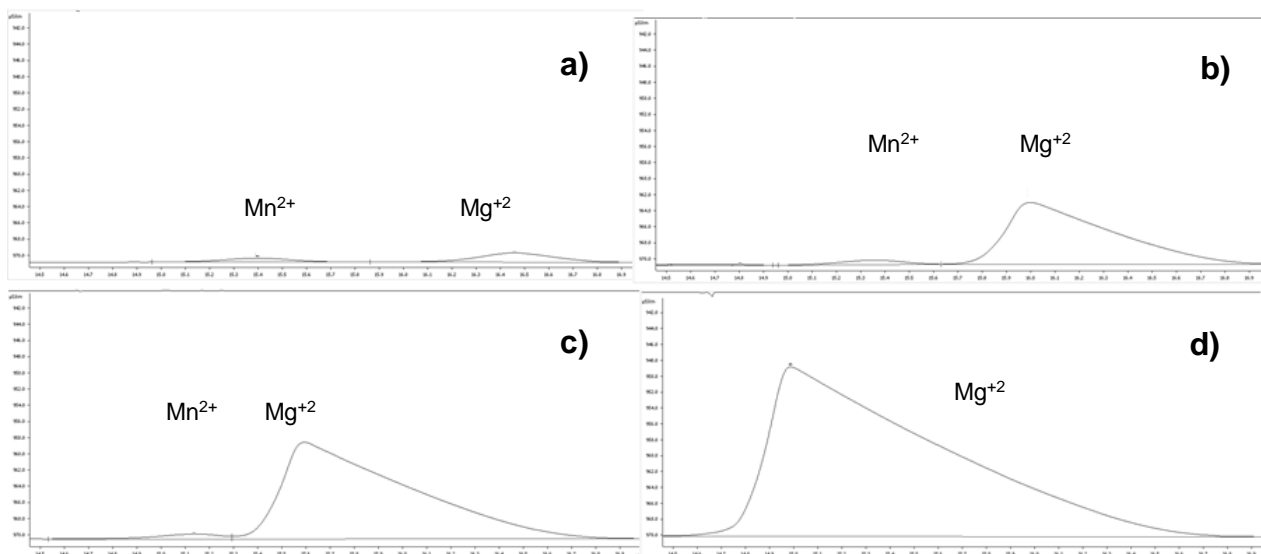


Figura 23 Relaciones manganeso- magnesio evaluadas a) 1:1, b) 1:10, c) 1:20, d) 1:50

Se puede observar en las cuatro relaciones evaluadas (1:1, 1:10, 1:20 y 1:50), únicamente es posible lograr una buena separación de los dos analitos cuando se usa la relación 1: 20. Cuando la relación es 1:50, únicamente se puede observar el pico del magnesio debido su alta concentración.

### 3.3 APLICACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

#### 3.3.1 Cuantificación de cationes de muestras de los ríos de Taxco y Cacalotenango

Para la cuantificación de los cationes presentes en las aguas de los ríos Cacalotenango y Taxco se utilizó un cromatógrafo de iones Metrohm 883 Basic IC Plus provisto con un detector de conductividad y una columna modelo Metrosep C4 250 mm/4.0mm empacada con una fase estacionaria de sílica gel con grupos carboxilo. Se preparó una fase móvil de concentración 2mM de ácido oxálico a pH= 2.53

Como control de calidad, durante el análisis se realizaron duplicados por cada lote de 10 muestras y se verificó que los valores de %DPR se encontraran por debajo de los límites de validación (%RSD) para cada uno de los analitos. Se analizaron muestras fortificadas con 10 mg/L con el fin de determinar los recobros en la matriz analizada.

En las Tablas 19, 20, 21 y 22 se muestran los resultados de los análisis de las muestras en forma de resumen, con un mínimo, máximo, media y promedio de la concentración de los iones de interés de cada etapa del muestreo. Los resultados de todas las muestras analizadas se encuentran en los anexos.

Tabla 19 *Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de fondos de las cuencas del río Cacalotenango*

Parámetros estadísticos	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
Máximo	NA	13.71	0.22	1.19	2.7	NA	11.55	142.35
Mínimo	NA	3.53	0.22	0.67	0.17	NA	1.05	16.61
Promedio	NA	8.34	0.01	0.16	0.90	NA	6.67	80.32
Mediana	NA	8.265	0.22	1.1	0.63	NA	6.805	85.75

NA: No aplica

## Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 20 Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de las cuencas del río Cacalotenango

Parámetros estadísticos	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
Máximo	0.05	16.79	0.98	1.09	17.71	NA	14.48	115.60
Mínimo	0.05	6.16	0.32	0.54	1.91	NA	3.17	47.58
Promedio	0.001	8.78	0.11	0.10	3.02	NA	6.33	77.12
Mediana	0.05	7.70	0.86	0.97	2.34	NA	6.30	74.09

NA: No aplica

Tabla 21 Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de fondos de las cuencas del río Taxco

Parámetros estadísticos	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
Máximo	0.07	59.70	27.70	1.00	11.70	NA	50.10	245.70
Mínimo	0.05	1.80	0.10	0.80	0.20	NA	1.10	3.10
Promedio	0.01	13.76	1.06	0.19	2.56	NA	10.31	105.23
Mediana	0.06	7.70	0.40	0.90	1.65	NA	8.10	103.45

NA: No aplica

Tabla 22 Parámetros estadísticos de la cuantificación de cationes de las muestras de las cuencas del río Taxco

Parámetros estadísticos	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
Máximo	1	70.9	16.8	1293	39.6	140.6	580.1	795.9
Mínimo	0.05	8.3	0.3	0.6	0.3	0.2	3.3	35.1
Promedio	0.09	28.00	2.32	61.03	6.53	6.31	57.08	241.58
Mediana	0.1	25.45	3.7	3.4	5.6	26.15	22.6	141.7

NA: No aplica

El agua superficial contiene en mayor concentración a los elementos Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> en un intervalo de 10-100 mg/L y Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> entre 1-10 mg/L. Los fondos y muestras provenientes del río Cacalotenango presentan las concentraciones típicas de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> de las aguas superficiales, además de elementos traza como Zn<sup>2+</sup> y Li<sup>+</sup>, con concentraciones menores a 1.2 mg/L.

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Por otro parte, los fondos y muestras del río Taxco exhiben las más altas concentraciones encontradas de los ocho cationes analizados. Los fondos contienen la mayor concentración de  $\text{NH}_4^+$  hallada en muestras de ambos ríos; mientras que las muestras de Taxco indican una alta concentración de metales como son  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### 3.3.2 Recobros

Se eligieron 10 muestras, cinco del río Cacalotenango y cinco del río Taxco para determinar recobros. Las Tablas 23 y 24 muestran los porcentajes de recuperación obtenidos de los ocho analitos de interés

Tabla 23 Análisis de recobros para los ocho analitos de interés por adición (n=2)

Clave de muestra	% Recuperación							
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
C-A-08	101.81	104.53	105.79	105.67	114.70	101.53	106.62	110.17
C-A-18	102.03	105.35	105.20	110.08	117.19	98.75	107.06	102.24
C-A-14	98.13	101.15	102.10	105.66	110.97	95.84	101.34	75.26
C-A-33	108.40	120.19	113.71	117.20	121.34	105.83	111.45	86.19
C-A-39	102.71	103.04	106.75	103.94	120.34	99.61	106.94	87.68
Intervalo de Exactitud	84.9 - 104.5	84.8 - 99.5	97.1 - 101.2	95.2-99.3	97.7-118	98.8-102.1	91.9-96.4	83.9-98.9

Tabla 24 Análisis de recobros para los ocho analitos de interés por adición + dilución (n=2)

Clave de la muestra	% Recuperación							
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
T-A-30	106.42	108.60	110.33	112.46	124.12	104.17	112.62	109.80
T-A-43	102.20	103.85	105.23	112.16	116.37	100.54	109.68	110.40
T-A-48	100.68	107.16	104.52	110.74	114.77	96.77	111.61	122.51
T-A-51	100.63	107.64	103.53	102.80	115.30	100.15	104.74	100.30
T-A-54	101.94	103.18	105.29	105.33	110.91	98.88	107.27	106.56
Intervalo de Exactitud	84.9 - 104.5	84.8 - 99.5	97.1 - 101.2	95.2-99.3	97.7-118	98.8-102.1	91.9-96.4	83.9-98.9

Al comparar el intervalo de exactitud con los porcentajes de recuperación, podemos deducir que existe una variabilidad debido a la matriz es agua de río.

## Capítulo 3 Resultados y discusión

Sin embargo, los criterios de sesgo aplican al porcentaje de recuperación, este debe encontrarse en el intervalo de  $100 \pm 15$ . Las tablas 23 y 24 muestran que están dentro del intervalo señalado, por lo tanto, podemos concluir que el método es eficaz en detectar los ocho analitos presentes en nuestra matriz de estudio y libre de interferencias que puedan existir al aplicarlo.

### 3.3.3 Evaluación de precisión del proceso de análisis de las muestras

Se calculó la diferencia porcentual relativa (% DPR) en 10 muestras de los ríos Cacalotenango y Taxco y sus respectivos duplicados. Los resultados se presentan en las Tablas 25 y 26.

*Tabla 25 Diferencia porcentual relativa de fondos y muestras del río Cacalotenango*

Clave de muestra	% DPR							
	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
FC-A-07	<LD	8.35	<LD	<LD	0.43	<LD	8.51	89.18
FC-A-07	<LD	8.13	<LD	<LD	0.45	<LD	8.45	88.75
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>2.67</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>4.55</b>	<b>NA</b>	<b>0.71</b>	<b>0.48</b>
C-A-05	<LD	11.10	<LD	<LD	2.29	<LD	6.45	88.78
C-A-05	<LD	11.03	<LD	<LD	2.28	<LD	6.43	88.26
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.63</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>0.44</b>	<b>NA</b>	<b>0.31</b>	<b>0.59</b>
C-A-14	<LD	6.73	<LD	<LD	2.16	<LD	3.84	54.16
C-A-14	<LD	6.72	<LD	<LD	2.21	<LD	3.97	53.68
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.15</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>2.29</b>	<b>NA</b>	<b>3.33</b>	<b>0.89</b>
C-A-24	<LD	6.99	<LD	<LD	2.34	<LD	6.07	71.02
C-A-24	<LD	7.08	<LD	<LD	2.37	<LD	6.12	71.35
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>1.28</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>1.27</b>	<b>NA</b>	<b>0.82</b>	<b>0.46</b>
C-A-33	<LD	8.09	<LD	<LD	1.95	<LD	6.67	81.90
C-A-33	<LD	8.06	<LD	<LD	<LD	<LD	6.52	79.95
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.37</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>2.27</b>	<b>2.41</b>
<b>LMPV</b>	<b>3.4</b>	<b>3.0</b>	<b>2.9</b>	<b>2.5</b>	<b>2.1</b>	<b>3.5</b>	<b>3.4</b>	<b>1.8</b>

<LD= concentración por debajo del límite de detección, NA= no aplica, LMPV: Límite máximo permisible en la validación

### Capítulo 3 Resultados y discusión

Tabla 26 Diferencia porcentual relativa de fondos y muestras del río Taxco

Clave de muestra	% DPR							
	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
FT-A-02	<LD	22.70	<LD	<LD	4.34	<LD	2.38	19.70
FT-A-02	<LD	22.54	<LD	<LD	4.39	<LD	2.38	18.80
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.71</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>1.15</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>4.68</b>
FT-A-10	<LD	59.32	27.64	<LD	11.37	<LD	11.49	130.97
FT-A-10	<LD	59.69	27.67	<LD	11.67	<LD	10.77	127.68
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.62</b>	<b>0.11</b>	<b>NA</b>	<b>2.6</b>	<b>NA</b>	<b>6.47</b>	<b>2.54</b>
T-A-62	<LD	34.98	<LD	<LD	8.86	<LD	74.48	425.29
T-A-62	<LD	35.30	<LD	<LD	8.88	<LD	74.66	420.61
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.91</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>	<b>0.23</b>	<b>NA</b>	<b>0.24</b>	<b>1.11</b>
T-A-71	<LD	21.60	3.68	0.90	4.63	<LD	14.57	122.62
T-A-71	<LD	21.70	3.71	0.92	4.86	<LD	14.50	123.63
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.46</b>	<b>0.81</b>	<b>2.2</b>	<b>4.85</b>	<b>NA</b>	<b>0.48</b>	<b>0.82</b>
T-A-79	0.05	21.12	1.86	5.76	4.23	0.18	29.79	144.61
T-A-79	<LD	21.22	1.85	5.54	4.29	0.19	28.96	139.29
<b>DPR</b>	<b>NA</b>	<b>0.47</b>	<b>0.54</b>	<b>3.89</b>	<b>1.41</b>	<b>5.41</b>	<b>2.83</b>	<b>3.75</b>
<b>LMPV</b>	<b>3.4</b>	<b>3.0</b>	<b>2.9</b>	<b>2.5</b>	<b>2.1</b>	<b>3.5</b>	<b>3.4</b>	<b>1.8</b>

<LD= concentración por debajo del límite de detección, NA= no aplica, Límite máximo permisible de la validación

Al comparar los % DPR de las muestras con respecto a la validación (%RSD), podemos concluir que cumplen los criterios de validación. Como se discutió con anterioridad, la precisión del método decrece al aumentar la concentración del analito o a valores cercanos al límite de detección, por lo que se obtienen % DPR mayores a los criterios establecidos, como se observa en el Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>. En el caso de que se tenga una concentración alta de los iones a analizar, se recomienda hacer una dilución 1:10 o 1:20 para asegurar que se encuentre dentro de los límites de confianza, de la curva de calibración para obtener un mejor resultado.

---

---

## Capítulo 4 Conclusiones

Se desarrolló y validó un método analítico por cromatografía iónica. Se determinaron las concentraciones de elementos mayoritarios ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ) y trazas ( $Li^+$ ,  $NH_4^+$  y  $Mn^{2+}$ ) con un tiempo de análisis de alrededor de 20 minutos.

Se optimizaron los parámetros cromatográficos: velocidad de flujo 0.9 mL/min y composición de la fase móvil; ácido oxálico 2 mM+ con pH=2.53. Se definieron las mejores condiciones de separación y cuantificación simultánea de los cationes  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  y  $Mn^{2+}$ .

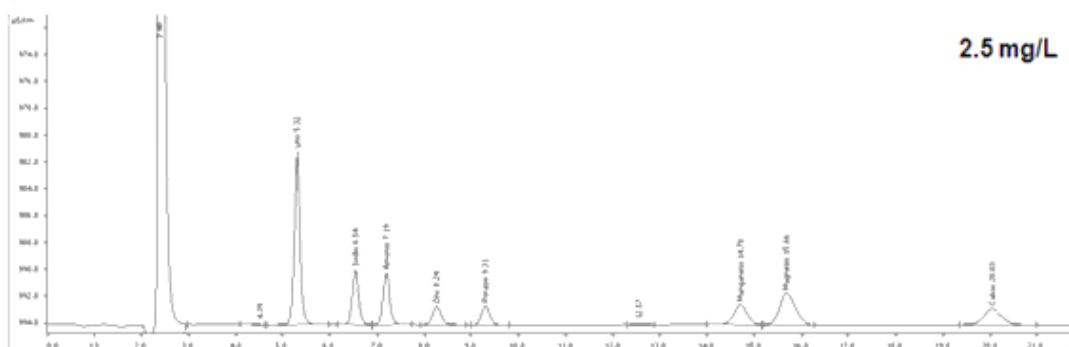
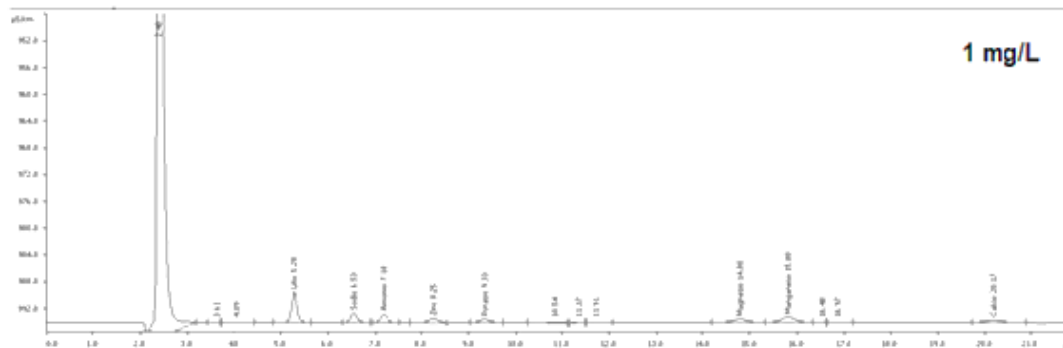
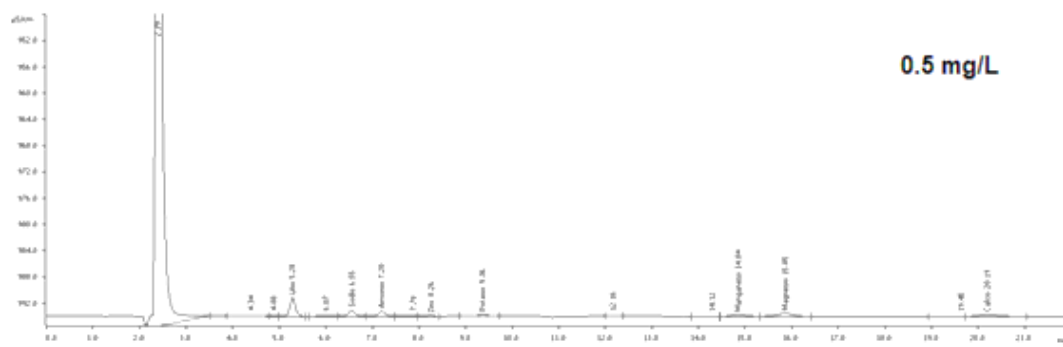
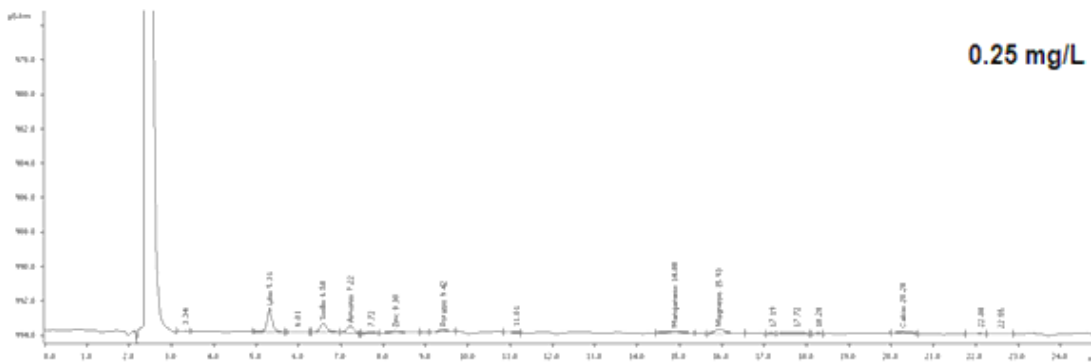
Se determinaron los parámetros típicos de un proceso de validación: intervalo lineal, precisión, exactitud, recobros y los límites de detección y cuantificación. Para los elementos mayoritarios, el intervalo lineal fue de dos órdenes de magnitud (200 mg/L) para cationes:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , mientras que se optó por un intervalo menor para trazas (15 mg/L):  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  y  $Mn^{2+}$ . Los porcentajes de RSD, <3%, indican que el método es preciso. La exactitud oscila entre 84 y 118 %, lo que indica que el método es exacto, los valores de recobro ,86 – 120 %, indican la ausencia de interferencias de matriz.

Se aplicó el método validado en muestras reales provenientes de Guerrero, México. Se determinó la concentración de los elementos mayoritarios y trazas de las muestras provenientes de los ríos Taxco y Cacalotenango. Los controles de calidad aplicados cumplen con los parámetros de validación obtenidos, por lo que los datos obtenidos se pueden considerar como verídicos para analizar si existe una afectación en la zona y proponer las medidas de protección necesarias.

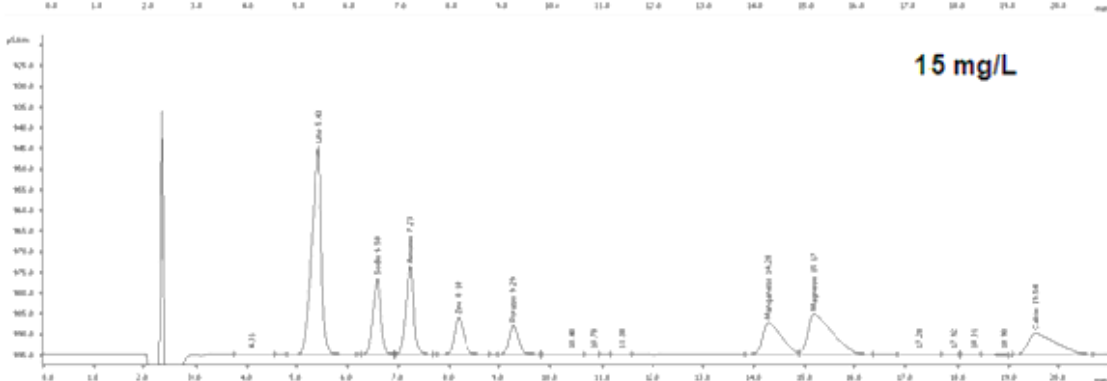
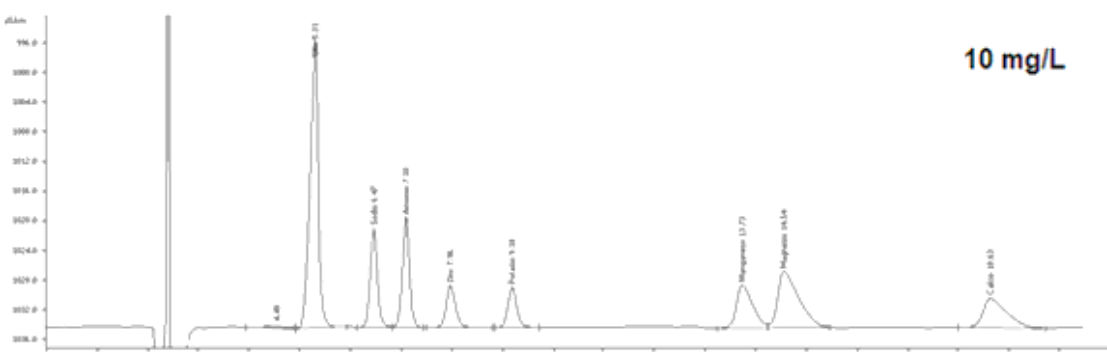
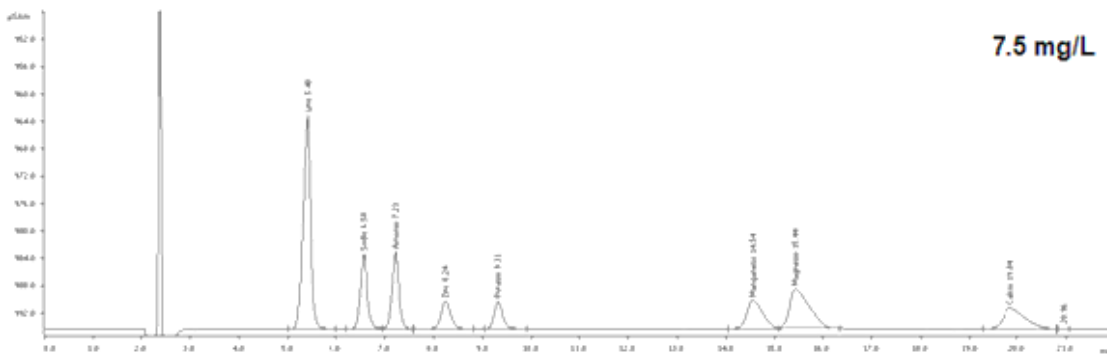
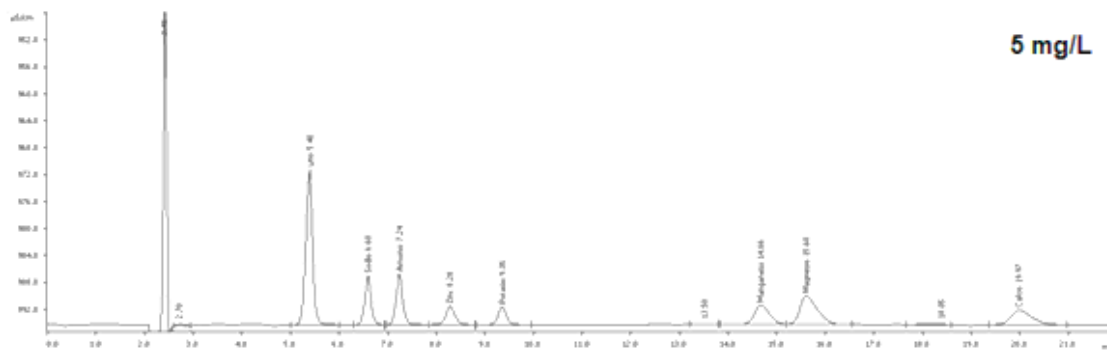
Por otra parte, el método desarrollado permitirá dar seguimiento a estudios de monitoreo de la zona que permitan establecer si las medidas de remediación en la zona resultan ser exitosas,

## Anexos

Cromatogramas obtenidos para el intervalo lineal (0.25 – 15 mg/L) ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ).







Cronogramas obtenidos para el intervalo lineal (25 – 200 mg/L) de los cationes mayoritarios (Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>)

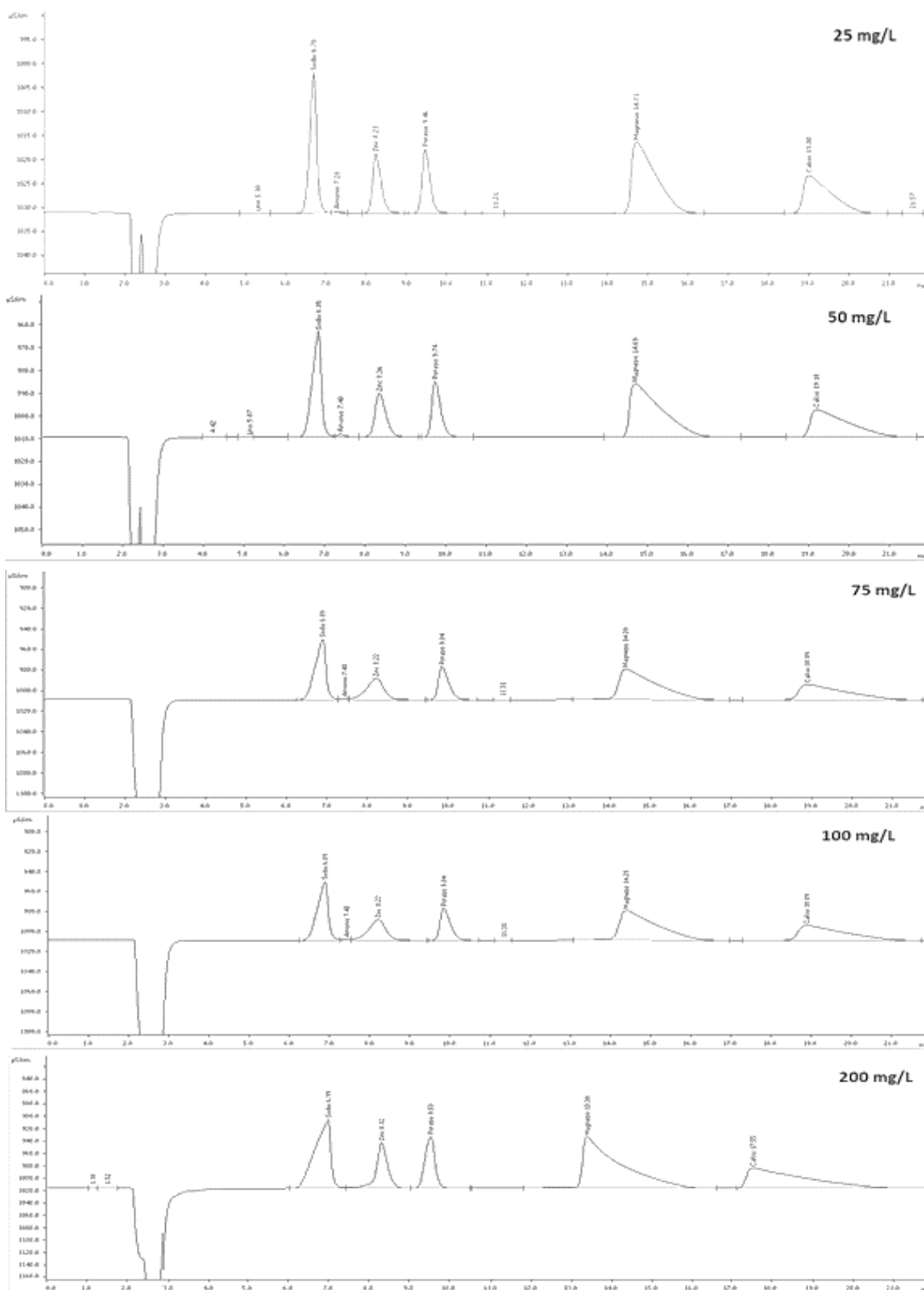


Tabla 1 Puntos de la curva para curvas de calibración para cationes mayoritarios I

[Na <sup>+</sup> ] mg/L	Na <sup>+</sup> Área	[Zn <sup>+2</sup> ] mg/L	Zn <sup>+2</sup> Área	[K <sup>+</sup> ] mg/L	K <sup>+</sup> Área	[Mg <sup>+2</sup> ] mg/L	Mg <sup>+2</sup> Área	[Ca <sup>+2</sup> ] mg/L	Ca <sup>+2</sup> Área
0.25	0.1058	0.25	0.0384	0.25	0.0781	0.25	0.1493	0.25	0.0913
0.25	0.1266	0.25	0.0278	0.25	0.0721	0.25	0.0872	0.25	0.1023
0.25	0.1168	0.25	0.0304	0.25	0.0775	0.25	0.1233	0.25	0.1064
0.25	0.1923	0.25	0.0329	0.25	0.0817	0.25	0.1103	0.25	0.0821
0.25	0.1864	0.25	0.0346	0.25	0.0851	0.25	0.1121	0.25	0.0979
0.25	0.1816	0.25	0.0329	0.25	0.0825			0.25	0.1274
0.5	0.2802	0.5	0.0701	0.5	0.125	0.5	0.2307	0.5	0.1504
0.5	0.27	0.5	0.0715	0.5	0.1222	0.5	0.2106	0.5	0.1573
0.5	0.2805	0.5	0.0698	0.5	0.1136	0.5	0.2366	0.5	0.1543
0.5	0.2631	0.5	0.0635	0.5	0.1231	0.5	0.2292	0.5	0.1521
0.5	0.2823	0.5	0.0724	0.5	0.1169	0.5	0.2253	0.5	0.1522
0.5	0.2645	0.5	0.0666	0.5	0.1174	0.5	0.2238	0.5	0.1584
1	0.4781	1	0.1433	1	0.228	1	0.43	1	0.2774
1	0.4795	1	0.1357	1	0.207	1	0.4364	1	0.2879
1	0.4607	1	0.148	1	0.2034	1	0.4371	1	0.3036
1	0.4704	1	0.1343	1	0.2096	1	0.4401	1	0.2629
1	0.4685	1	0.1337	1	0.2107	1	0.4438	1	0.2518
1	0.4542	1	0.1391	1	0.2077	1	0.4297	1	0.249
2.5	0.7544	2.5	0.3304	2.5	0.4072	2.5	1.1215	2.5	0.6561
2.5	0.7359	2.5	0.3528	2.5	0.4026	2.5	1.1139	2.5	0.6547
2.5	0.7696	2.5	0.3384	2.5	0.3977	2.5	1.1412	2.5	0.6607
2.5	0.7728	2.5	0.3354	2.5	0.3833	2.5	1.1159	2.5	0.6563
2.5	0.7577	2.5	0.3455	2.5	0.3851	2.5	1.1155	2.5	0.6462
2.5	0.7538	2.5	0.343	2.5	0.4007	2.5	1.1323	2.5	0.6799
5	1.3848	5	0.6841	5	0.7552	5	2.1417	5	1.3443
5	1.3875	5	0.6749	5	0.7808	5	2.1204	5	1.3185
5	1.3178	5	0.6816	5	0.7871	5	2.1097	5	1.3111
5	1.3035	5	0.6613	5	0.7792	5	2.1204	5	1.3443
5	1.2899	5	0.6941	5	0.7015	5	2.1097	5	1.2729
5	1.3875	5	0.6604	5	0.7015	5	2.2069	5	1.3656

Tabla 2 Puntos de la curva para curvas de calibración para cationes mayoritarios II

[Na <sup>+</sup> ] mg/L	Na <sup>+</sup> Área	[Zn <sup>+2</sup> ] mg/L	Zn <sup>+2</sup> Área	[K <sup>+</sup> ] mg/L	K <sup>+</sup> Área	[Mg <sup>+2</sup> ] mg/L	Mg <sup>+2</sup> Área	[Ca <sup>+2</sup> ] mg/L	Ca <sup>+2</sup> Área
7.5	1.9157	7.5	0.9911	7.5	1.0592	7.5	3.4674	7.5	1.9236
7.5	1.8973	7.5	0.9823	7.5	1.0805	7.5	3.1264	7.5	1.9355
7.5	1.9104	7.5	0.9739	7.5	1.0257	7.5	3.0749	7.5	1.8958
7.5	1.9327	7.5	0.9916	7.5	1.1257	7.5	3.0744	7.5	2.0657
7.5	1.9125	7.5	0.9831	7.5	1.1187	7.5	3.1941	7.5	2.1244
7.5	1.9472	7.5	0.9776	7.5	1.1192	7.5	3.083	7.5	1.9398
10	2.7378	10	1.3294	10	1.3949	10	4.1933	10	2.703
10	2.7343	10	1.3197	10	1.4039	10	4.1779	10	2.714
10	2.7147	10	1.3196	10	1.4046	10	4.2022	10	2.7399
10	2.7297	10	1.3009	10	1.3993	10	4.2236	10	2.7085
10	2.7079	10	1.3368	10	1.3917	10	4.3161	10	2.7382
10	2.7234	10	1.3042	10	1.3918	10	4.3256	10	2.6821
15	4.0578	15	1.8851	15	2.1336	15	6.5304	15	3.9237
15	4.0678	15	1.8909	15	2.106	15	6.3631	15	3.8684
15	4.047	15	2.0003	15	2.1206	15	6.3859	15	3.9283
15	4.0514	15	1.9072	15	2.1192	15	6.5227	15	3.894
15	4.0401	15	1.8825	15	2.1137	15	6.4343	15	4.0226
15	4.0474	15	1.9002	15	2.1098	15	6.6499	15	4.1418
25	5.8784	25	2.9916	25	3.0659	25	10.2968	25	6.181
25	5.835	25	2.9936	25	3.0592	25	10.2073	25	6.2123
25	5.8883	25	2.9994	25	3.0782	25	10.2896	25	6.2965
25	5.8594	25	3.004	25	3.0879	25	10.2395	25	6.2152
25	5.9402	25	3.0297	25	3.0998	25	10.3941	25	6.26
25	5.9266	25	3.0212	25	3.0704	25	10.3183	25	6.2537
50	12.2679	50	6.031	50	6.4804	50	21.6607	50	13.0225
50	12.5263	50	6.1012	50	6.6164	50	21.9653	50	13.2986
50	12.5038	50	6.1629	50	6.5035	50	21.581	50	13.1603
50	12.3615	50	6.0707	50	6.4079	50	21.6318	50	12.9552
50	12.0982	50	5.9565	50	6.2905	50	20.9024	50	12.7118
50	12.4398	50	6.057	50	6.5056	50	21.6574	50	13.2392

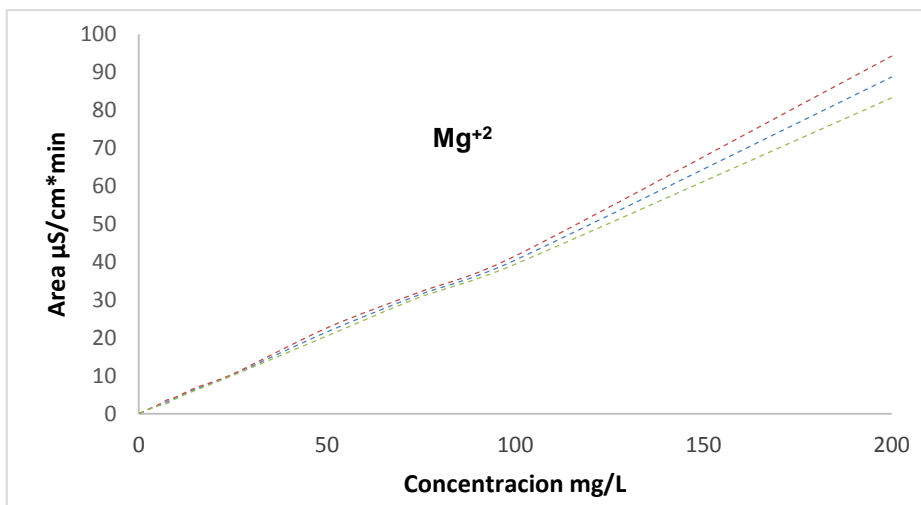
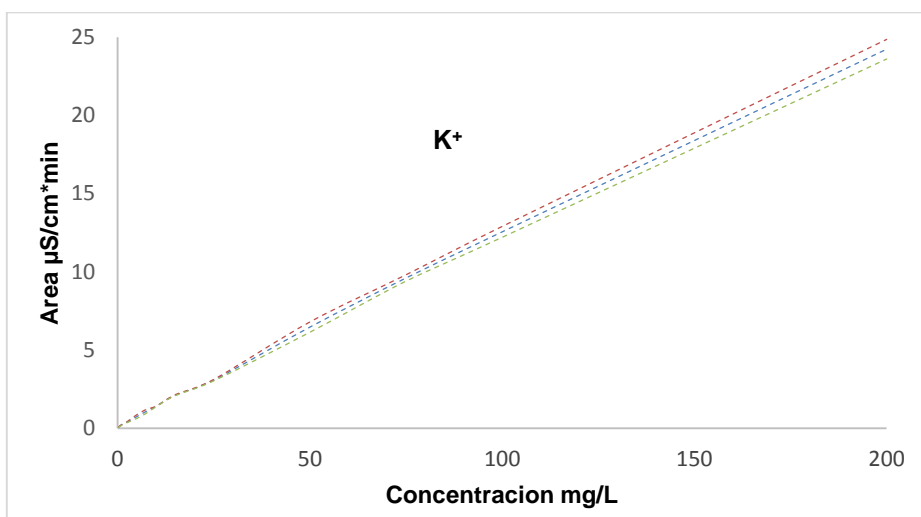
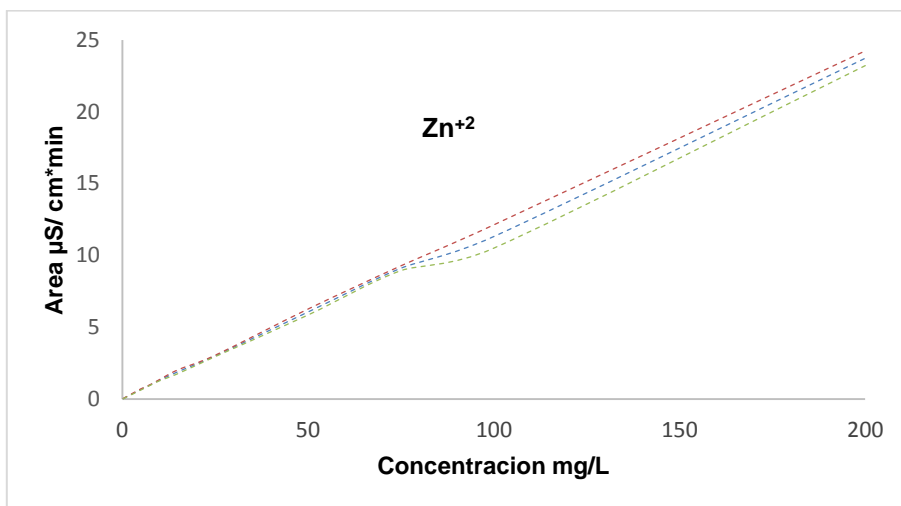
Tabla 3 Puntos de la curva para curvas de calibración para cationes mayoritarios III

[Na <sup>+</sup> ] mg/L	Na <sup>+</sup> Area	[Zn <sup>+2</sup> ] mg/L	Zn <sup>+2</sup> Área	[K <sup>+</sup> ] mg/L	K <sup>+</sup> Area	[Mg <sup>+2</sup> ] mg/L	Mg <sup>+2</sup> Área	[Ca <sup>+2</sup> ] mg/L	Ca <sup>+2</sup> Area
75	18.3666	75	9.0218	75	9.6183	75	31.4015	75	19.2863
75	18.1515	75	9.0848	75	9.4987	75	31.5659	75	19.3899
75	18.3498	75	9.1543	75	9.5838	75	31.392	75	19.5604
75	18.4323	75	9.1344	75	9.7078	75	31.9969	75	19.7205
75	18.3307	75	9.1765	75	9.6259	75	31.4507	75	19.476
75	18.1511	75	9.0995	75	9.6131	75	31.4696	75	19.3795
100	24.052	100	11.2375	100	12.5094	100	40.963	100	24.9351
100	24.1301	100	11.3305	100	12.6138	100	40.4848	100	24.8488
100	23.8045	100	11.132	100	12.4531	100	40.308	100	24.5481
100	24.6696	100	11.1308	100	12.4161	100	39.9397	100	24.4557
100	24.1245	100	11.2226	100	12.6036	100	40.5354	100	24.4014
100	24.3246	100	11.8462	100	12.7266	100	40.7832	100	24.7389
200	51.0891	200	24.0205	200	24.2416	200	88.6811	200	52.1407
200	50.4458	200	23.6396	200	24.0776	200	88.9884	200	52.1361
200	51.0749	200	23.6684	200	24.3979	200	91.8	200	55.8413
200	51.0584	200	23.5516	200	24.546	200	89.3644	200	51.8659
200	49.404	200	23.6351	200	23.9922	200	86.6507	200	51.4575
200	49.645	200	23.8276	200	24.1308	200	87.1093	200	52.2244

---

---

Límites de confianza para los cationes mayoritarios  $Zn^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$



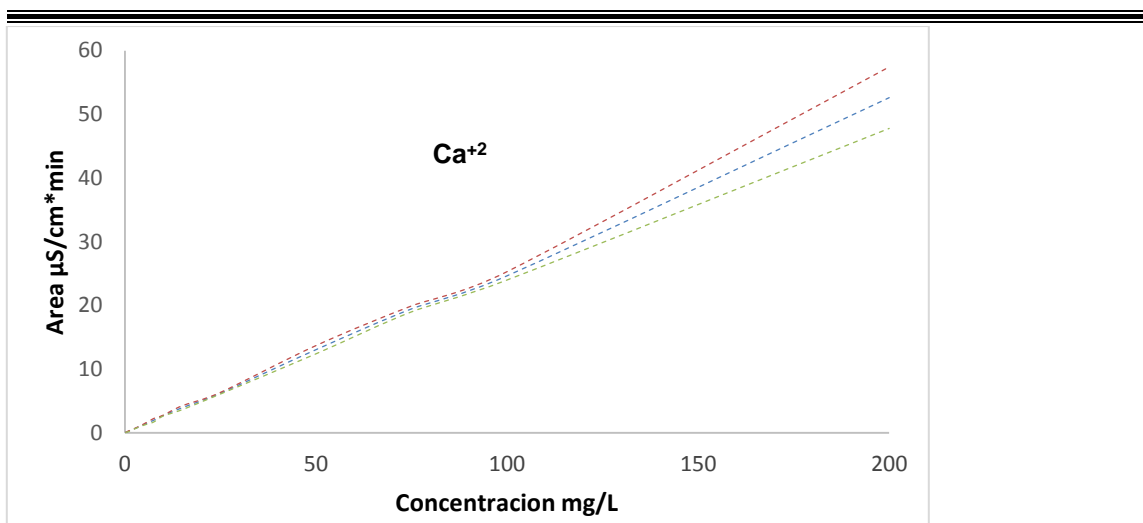


Tabla 4 Puntos de las curvas para curvas de calibración para cationes trazas

[Li <sup>+</sup> ] mg/L	Li <sup>+</sup> Área	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] mg/L	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Área	[Mn <sup>+2</sup> ] mg/L	Mn <sup>+2</sup> Área	[Li <sup>+</sup> ] mg/L	Li <sup>+</sup> Área	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] mg/L	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Área	[Mn <sup>+2</sup> ] mg/L	Mn <sup>+2</sup> Área
0.25	0.2892	0.25	0.0894			5	4.6963	5	1.4386	5	0.903
0.25	0.2676	0.25	0.0839			5	4.6893	5	1.4417	5	0.9014
0.25	0.2767	0.25	0.0829			5	4.7479	5	1.4224	5	0.9036
0.25	0.23	0.25	0.0869			5	4.7774	5	1.4193	5	0.9111
0.25	0.2708	0.25	0.0835			5	4.8047	5	1.3878	5	0.9036
0.25	0.274	0.25	0.0791			5	4.9097	5	1.4081	5	0.9189
0.5	0.4561	0.5	0.1728	0.5	0.0882	7.5	7.0964	7.5	2.125	7.5	1.3782
0.5	0.4444	0.5	0.1814	0.5	0.0845	7.5	7.1966	7.5	2.1761	7.5	1.3466
0.5	0.4374	0.5	0.1733	0.5	0.0861	7.5	7.0633	7.5	2.1723	7.5	1.3504
0.5	0.4433	0.5	0.1826	0.5	0.0843	7.5	7.0964	7.5	2.1065	7.5	1.3711
0.5	0.4654	0.5	0.1699	0.5	0.086	7.5	7.1295	7.5	2.1933	7.5	1.3996
0.5	0.4505	0.5	0.1724	0.5	0.0843	7.5	7.1034	7.5	2.1726	7.5	1.3915
1	0.9159	1	0.3251	1	0.1862	10	9.0145	10	2.7476	10	1.8105
1	0.8966	1	0.3088	1	0.1918	10	9.0209	10	2.7791	10	1.8145
1	0.8781	1	0.3343	1	0.1743	10	8.9785	10	2.7866	10	1.7972
1	0.9249	1	0.3043	1	0.2057	10	8.9633	10	2.7372	10	1.771
1	0.8848	1	0.2996	1	0.1835	10	8.8125	10	2.773	10	1.7949
1	0.9066	1	0.2966	1	0.1734	10	8.871	10	2.7549	10	1.791
2.5	2.318	2.5	0.72	2.5	0.4494	15	13.9249	15	4.1862	15	2.7533
2.5	2.3105	2.5	0.7108	2.5	0.4592	15	14.0071	15	4.1306	15	2.7235
2.5	2.3032	2.5	0.7266	2.5	0.4553	15	13.5235	15	4.1841	15	2.7597
2.5	2.2765	2.5	0.7153	2.5	0.4562	15	13.9341	15	4.1713	15	2.7355
2.5	2.2309	2.5	0.7192	2.5	0.4642	15	13.936	15	4.2057	15	2.719
2.5	2.2531	2.5	0.701	2.5	0.4516	15	13.9619	15	4.2852	15	2.7494

Tabla 5 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras fondos del río Cacalotenango

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
FC-A-01	<LD	8.6	<LD	<LD	2.7	<LD	3.2	45.6
FC-A-02	<LD	7.1	<LD	1.1	1	<LD	3.6	41.2
FC-A-03	<LD	10.4	<LD	0.7	1	<LD	5.6	31.2
FC-A-04	<LD	3.5	<LD	<LD	2.6	<LD	1.1	16.6
FC-A-05	<LD	10.5	<LD	<LD	0.4	<LD	11.6	81.1
FC-A-06	<LD	7.9	<LD	<LD	0.2	<LD	7.1	35.2
FC-A-07	<LD	8.4	<LD	<LD	0.4	<LD	8.5	89.2
FC-A-08	<LD	7.8	<LD	<LD	0.7	<LD	6.7	106.3
FC-A-09	<LD	4.1	<LD	<LD	0.5	<LD	4	76.3
FC-A-10	<LD	8.1	<LD	<LD	0.3	<LD	6	44.7
FC-A-11	<LD	6	<LD	<LD	0.8	<LD	4.7	45
FC-A-12	<LD	8.1	<LD	<LD	0.4	<LD	8.8	108.3
FC-A-13	<LD	8	<LD	<LD	0.2	<LD	8.8	106.4
FC-A-14	<LD	11.4	0.2	1.2	1.8	<LD	11.1	142.4
FC-A-15	<LD	8.7	<LD	<LD	1.2	<LD	7.5	82.3
FC-A-16	<LD	8.2	<LD	<LD	0.5	<LD	5.7	105.9
FC-A-17	<LD	8.5	<LD	<LD	0.3	<LD	5.7	108.9
FC-A-18	<LD	13.7	<LD	<LD	1.8	<LD	9.5	115.8
FC-A-19	<LD	8.9	<LD	<LD	0.8	<LD	7.2	131.7
FC-A-20	<LD	8.8	<LD	<LD	0.4	<LD	7	92.2

LD: Limite de detección

Tabla 6 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras fondos del río Taxco I

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
FT-A-02	<LD	22.5	<LD	<LD	4.4	<LD	2.4	18.8
FT-A-04	<LD	6.5	<LD	<LD	2.3	<LD	<LD	5.4
FT-A-05	<LD	11	<LD	<LD	3	<LD	1.5	19.1
FT-A-06	<LD	23.3	<LD	0.9	6.7	<LD	10	90.2
FT-A-07	<LD	17.2	0.2	<LD	3.5	<LD	3.9	48.4
FT-A-09	0.06	4.3	<LD	0.9	1.6	<LD	32	238.9
FT-A-10	<LD	59.7	27.7	<LD	11.7	<LD	10.8	127.7
FT-A-11	0.07	22.7	0.4	1	5.5	<LD	50.1	245.7
FT-A-13	<LD	16.5	<LD	0.9	4.8	<LD	26.2	176.8
FT-A-14	<LD	6	<LD	<LD	1.4	<LD	12.2	183.1
FT-A-15	0.05	6.5	<LD	<LD	0.4	<LD	7.9	110.4
FT-A-16	<LD	27.3	2.2	<LD	4	<LD	9.5	151.3
FT-A-19	<LD	5.8	<LD	<LD	1.2	<LD	12.4	172.1
FT-A-20	<LD	7.5	<LD	<LD	0.6	<LD	8.6	130.3
FT-A-21	<LD	6.2	<LD	0.9	0.7	<LD	8.1	134.4



Tabla 7 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras fondos del río Taxco II

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
FT-A-23	<LD	36.9	<LD	<LD	1.7	<LD	11.2	220.2
FT-A-24	<LD	9.8	<LD	0.8	0.2	<LD	10.4	110.7
FT-A-25	<LD	41.7	<LD	<LD	6.3	<LD	11.4	146
FT-A-26	<LD	6	<LD	<LD	0.6	<LD	14.9	42.5
FT-A-27	<LD	9.7	0.1	<LD	0.9	<LD	6.7	81.8
FT-A-28	<LD	7.7	<LD	<LD	0.5	<LD	5.5	96.5
FT-A-29	<LD	7.4	<LD	<LD	0.4	<LD	5.4	77.4
FT-A-30	<LD	7.7	<LD	<LD	0.3	<LD	5.6	119.3
FT-A-31	<LD	7.9	<LD	<LD	0.3	<LD	6.4	91.7
FT-A-32	<LD	5.2	<LD	<LD	2.5	<LD	4.1	42
FT-A-33	<LD	2.1	<LD	<LD	3.6	<LD	2.3	54.2
FT-A-34	<LD	1.8	<LD	<LD	3.6	<LD	2.3	53
FT-A-35	<LD	4.7	<LD	<LD	0.4	<LD	1.1	3.1
FT-A-37	<LD	7.4	<LD	<LD	1.1	<LD	5.8	60.6

LD: Limite de detección

Tabla 8 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras del río Cacalotenango I

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
C-A-01	<LD	10.7	<LD	<LD	2.9	<LD	5.2	71.4
C-A-02	<LD	10.5	<LD	<LD	2.7	<LD	5.1	70.9
C-A-03	<LD	10.3	<LD	<LD	2.5	<LD	5.5	76
C-A-04	<LD	10.7	<LD	<LD	2.3	<LD	6.2	83.5
C-A-05	<LD	11.1	<LD	<LD	2.3	<LD	6.5	88.8
C-A-06	<LD	11.1	<LD	<LD	2.3	<LD	6.4	88.9
C-A-07	<LD	6.3	<LD	<LD	2.6	<LD	3.2	47.6
C-A-08	<LD	6.5	<LD	1.1	2.3	<LD	<LD	47.9
C-A-09	0.05	6.3	<LD	<LD	2.3	<LD	<LD	57.1
C-A-10	<LD	6.2	<LD	<LD	2.3	<LD	3.8	56.9
C-A-11	<LD	6.3	<LD	<LD	2.6	<LD	4.2	61.9
C-A-12	<LD	6.4	<LD	<LD	2.5	<LD	4.4	64.1
C-A-13	<LD	6.4	<LD	<LD	2.4	<LD	4.9	65.5
C-A-14	<LD	6.7	<LD	<LD	2.3	<LD	4.1	53.3
C-A-15	<LD	6.7	<LD	<LD	2.3	<LD	6.3	70.9
C-A-16	<LD	6.8	<LD	<LD	2.4	<LD	6.2	70.8
C-A-17	<LD	6.8	<LD	<LD	2.3	<LD	6.2	70.5
C-A-18	<LD	7.3	<LD	<LD	3	<LD	6.5	74
C-A-19	<LD	7	<LD	<LD	2.4	<LD	6.4	74.1
C-A-20	<LD	7.1	<LD	<LD	2.3	<LD	6.3	73.1
C-A-21	<LD	6.8	<LD	<LD	2.6	<LD	5.8	67.7
C-A-22	<LD	6.8	<LD	<LD	2.3	<LD	5.5	68.4

Tabla 9 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras del río Cacalotenango II

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
C-A-23	<LD	6.7	<LD	<LD	2.3	<LD	5.7	67.6
C-A-24	<LD	7	<LD	<LD	2.3	<LD	6.1	71
C-A-25	<LD	7.1	<LD	<LD	2.4	<LD	6	71.1
C-A-26	<LD	7.7	<LD	<LD	2.3	<LD	6.8	82
C-A-27	<LD	8	0.3	0.6	2.3	<LD	6.9	80.8
C-A-28	<LD	7.7	<LD	<LD	2.2	<LD	6.3	75.5
C-A-29	<LD	7.6	<LD	0.5	2.2	<LD	6.3	75
C-A-30	<LD	7.9	<LD	<LD	2.6	<LD	6.2	77.9
C-A-31	<LD	8.1	<LD	<LD	2	<LD	6.4	80.4
C-A-32	<LD	8.1	<LD	<LD	<LD	<LD	6.7	81.2
C-A-33	<LD	8.1	<LD	<LD	2	<LD	6.7	81.9
C-A-34	<LD	8.3	<LD	<LD	1.9	<LD	6.7	84.7
C-A-35	<LD	8.4	<LD	<LD	17.7	<LD	6.6	83.8
C-A-36	<LD	8.4	<LD	<LD	2.2	<LD	6.8	85.7
C-A-37	<LD	15.3	1	<LD	4	<LD	11.6	107.7
C-A-38	<LD	16	0.9	1	4	<LD	12.3	110.8
C-A-39	<LD	16.8	0.7	1.1	11.3	<LD	11.3	113.8
C-A-40	<LD	16.1	1	<LD	3.2	<LD	14.5	115.6
C-A-41	<LD	15.9	0.8	<LD	0	<LD	11.1	112.3

LD: Limite de detección

Tabla 10 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras del río Taxco I

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
T-A-01	<LD	28.6	<LD	<LD	6.8	<LD	3.3	35.1
T-A-02	<LD	30.3	<LD	<LD	6.5	<LD	3.4	38.2
T-A-03	<LD	22.9	<LD	<LD	6	<LD	3.5	37.4
T-A-04	<LD	27.2	8	<LD	6.6	<LD	3.8	39
T-A-05	<LD	24	<LD	<LD	5.7	<LD	4	42.1
T-A-06	<LD	24.6	<LD	<LD	5.6	<LD	3.8	41.9
T-A-08	<LD	39.6	<LD	<LD	9	<LD	6.7	53.8
T-A-09	<LD	47.3	16.8	<LD	10.5	<LD	6.8	69.5
T-A-10	<LD	38.9	13.1	0.6	8.7	<LD	6.9	70.4
T-A-12	<LD	33.9	<LD	<LD	6.1	<LD	40.6	259.8
T-A-13	0.05	12.4	<LD	1	2.9	<LD	46.4	286.5
T-A-14	0.05	16.2	<LD	2.7	4	<LD	68.7	355.5
T-A-15	<LD	40.7	14.2	<LD	9.2	<LD	7.5	75.4
T-A-16	0.05	21	<LD	<LD	5	<LD	35.5	263.4
T-A-17	<LD	39	15.2	<LD	9.1	<LD	7	71.6

Tabla 11 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras del río Taxco II

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
T-A-18	0.05	21.7	<LD	0.7	5.3	<LD	33.6	252.9
T-A-19	0.5	46.9	15.4	<LD	10	<LD	10.5	89.6
T-A-20	0.06	24.2	<LD	<LD	6.1	<LD	29.5	244.1
T-A-21	0.1	31.5	<LD	4.6	15.4	<LD	183.1	575.8
T-A-22	<LD	13	<LD	0	2.3	<LD	12.8	141.4
T-A-23	0.2	8.3	0.3	48.4	1	<LD	51.7	669.9
T-A-26	<LD	14.9	<LD	<LD	2.5	<LD	14.5	182.7
T-A-27	<LD	43.7	<LD	<LD	9.6	<LD	10.5	90.6
T-A-28	0.07	8.9	<LD	<LD	0.3	<LD	42.2	416.4
T-A-30	<LD	42.7	<LD	13.7	21.1	<LD	178.3	615.3
T-A-31	0.08	9.2	<LD	<LD	0.6	<LD	35.7	380
T-A-32	1.0	32.1	<LD	264	7.4	31.3	192.7	466
T-A-33	0.1	13.5	<LD	30.8	3	<LD	123.3	541.3
T-A-34	<LD	43.3	15.9	<LD	9.7	<LD	10.6	91.1
T-A-35	0.1	12.9	<LD	3.4	2.8	<LD	107.2	524.9
T-A-36	0.7	15.3	<LD	1034.6	2.6	95.8	412.3	412
T-A-37	<LD	21.4	<LD	<LD	2.4	<LD	8.9	147.1
T-A-38	<LD	44	<LD	2	39.6	<LD	24.1	92.8
T-A-39	<LD	20.8	<LD	<LD	2.6	<LD	9.1	151
T-A-40	<LD	19.7	<LD	<LD	2.6	<LD	8.4	136.4
T-A-42	<LD	26.6	<LD	<LD	3.8	<LD	13	139.7
T-A-43	<LD	38.8	<LD	284.1	15.7	47.7	166.9	261.2
T-A-44	0.1	24.3	<LD	<LD	0	<LD	102	510
T-A-45	<LD	41.5	2.9	<LD	8.7	<LD	12.5	102.9
T-A-47	0.4	23.9	<LD	168.3	1.6	21.4	103.8	320.3
T-A-48	0.9	70.9	<LD	1293	9	140.6	580.1	795.9
T-A-50	0.7	51.8	<LD	352.9	6.9	<LD	25	725.5
T-A-51	<LD	32	<LD	192.6	10.1	29.1	119	358.7
T-A-54	<LD	35.1	<LD	192.4	15	34.5	149.8	392.7
T-A-55	<LD	25.5	<LD	182.2	0	23.2	110.2	347.8
T-A-57	0.1	56.1	<LD	<LD	9.8	<LD	125.5	561
T-A-58	0.2	40.3	<LD	<LD	10.5	<LD	85.7	479.2
T-A-59	0.1	36.6	<LD	<LD	0	<LD	76.1	456.8
T-A-60	0.09	34.5	<LD	<LD	9.1	<LD	73.6	438.9
T-A-61	<LD	27.3	4.5	154.8	5.1	14.6	62.9	142
T-A-62	<LD	35	<LD	<LD	8.9	<LD	74.5	425.3
T-A-63	0.1	33.6	<LD	<LD	8.6	<LD	71	426.9
T-A-64	<LD	27.5	3.7	119.2	5.7	13.1	57.5	146.1
T-A-65	<LD	29	6.5	5.1	9.9	<LD	22.6	126
T-A-66	<LD	29.7	7	3.2	6.7	<LD	22.6	125.5
T-A-67	<LD	38	8.9	3.4	8.1	<LD	27.2	136.2
T-A-68	<LD	25.4	4.5	2.3	5.6	<LD	20.9	133.1
T-A-69	<LD	25.8	4.8	2.5	5.6	<LD	21.5	134.4
T-A-70	0.05	22.2	2.9	1.8	5	<LD	19.2	127.4

Tabla 12 Cuantificación de cationes determinados por IC para muestras del río Taxco III

CLAVE DE MUESTRA	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Zn <sup>2+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)
T-A-71	<LD	21.6	3.7	0.9	4.6	<LD	14.6	122.6
T-A-72	<LD	20	2.9	0.7	4.4	<LD	15.3	127.1
T-A-73	<LD	18	1.8	1	3.7	<LD	14.9	124.8
T-A-75	<LD	24	<LD	2.4	5.2	<LD	16.3	133.7
T-A-76	0.07	22.4	2.4	10.5	4.3	<LD	24	147.1
T-A-77	<LD	21.6	1.9	2.2	4.2	<LD	16.8	135
T-A-78	<LD	21.4	2.2	1.6	4.3	<LD	21.4	134.1
T-A-79	0.05	21.1	1.9	5.8	4.2	0.2	29.8	144.6
T-A-80	0.05	19.9	1.4	1.1	4	<LD	18	131.5
T-A-81	<LD	12.2	<LD	<LD	2.9	<LD	10	97.1
T-A-82	<LD	13	0.4	0.9	3.1	<LD	9.8	95.9
T-A-83	<LD	12.2	0.6	0.9	2.7	<LD	13.2	98.2

LD: Limite de detección

## Referencias bibliográficas

Almazán, A. D. y otros, 2012. Metales pesados e isótopos estables en una región minera del sur de México. Memorias del XXI Congreso de Metalurgia Extractiva.

Arellano, M. M., 2008. Práctica 5: Interpretación de datos físico-químicos de aguas subterráneas: origen y modificación de la composición del agua subterránea; cálculo de mezclas y cuantificación de la recarga a acuíferos mediante balances de masa de solutos.

Arizabalo, R. D. D. G., 1991. La contaminación del agua subterránea y transporte de medios porosos. Cuadernos del Instituto de Geofísica, UNAM, Issue 6, pp. 7-34.

ASTDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2004. Toxicological profile for ammonia, Atlanta, Georgia.

ASTDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2012. Toxicological profile for Manganese, Atlanta, Georgia.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2005. Toxicological profile for Zinc, Atlanta, Georgia.

BGS (British Geological Survey), 2016. Lithium, mineralsUK centre for sustainable mineral development.

Carrasco, M. G. C. & Alegría, A. M. G., 2015. Validation of an Analytical Method for UV-Visible Spectrophotometric phosphorus determination. Biotecnia , 17(1), pp. 32-39.

Castillo, J. R. F. & Hernández, P. G., 2005. Hidrogeoquímica. Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional. La Habana, Cuba: CENAMENT.

Comision de Control Analitico y Ampliacion de Cobertura (CCAyAC), 2011. Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos. Primera ed. México.

## Referencias bibliográficas

---

---

CENAM, 2005. Guía EURACHEM, Metodos analíticos adecuados a su proposito. Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Segunda ed. Mexico.

Center for Drug Evaluation and Research (CDER), 1994. Reviewer Guidance Validation of Chromatographic Methods. US Food and Drug Administration .

Christian, G. D., 2009. Química Analítica.. 6ta ed. España: Mc Graw Hill.

CONAGUA, 2015. Sistema Nacional de Información de Agua (SINA). (en línea) Disponible en: <http://sina.conagua.gob.mx/sina>. 21 de Marzo del 2015.

Cronan, C., 2014. Major Cations (Ca, Mg, Na, K, Al). Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.

Dong, M. W., 2006. Modern HPLC for practising scientists. Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience.

Francisco Martín Romero, M. A. A., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Volumen 24, pp. 43-54.

Freitas, R. M., Perilli, T. A. G. & Ladeira, A. C. Q., 2013. Oxidative Precipitation of Manganese from Acid Mine Drainage by Potassium Permanganate. Hindawi. Journal of Chemistry., Volumen 2013, p. 1-8.

Gleick, P. H., 1996. USGS science for a changing world. (en línea). Disponible en: <https://water.usgs.gov/edu/watercyclefreshstorage.html>. 2 de Diciembre del 2016.

Gosar, M., 2004. Environmental impacts of metal mining. RMZ-Materials and Geoenvironment, Volumen 51, pp. 2097-2107.

Harris, D. C., 2006. Análisis Químico Cuantitativo. 3ra. Ed. Barcelona: Reverté S.A.

## Referencias bibliográficas

---

Harris, D. L. & Lottermoser, B. G., 2003. Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, North Queensland.. Australian Journal of Earth Science, Volumen 50, p. 797.

IUPAC, 1993.. Nomenclature for chromatography IUPAC Recommendations 1993. Pure and Applied Chemistry, 65(4), pp. 819-872.

Lakovleva, E. y otros, 2015. Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. The Journal of Ecosystem Restoration. Ecological Engineering, Volumen 81, p. 30–40.

Lenntech, 2015a. (en línea). Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ca.htm>. 1 de Julio del 2015.

Lenntech, 2015b. (en línea). Disponible: en <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/k.htm>. 1 de Julio del 2015.

Lenntech, 2015c. (en línea). Disponible en: <https://www.lenntech.es/sodio-y-agua.htm>. 1 de Julio del 2015.

Lenntech, 2015d. (en línea). Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/li.htm>. 1 de Julio del 2015.

M. Aurora Armietta, O. T., 2003. Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Volumen 71, pp. 387-393.

Mendez Ramírez, M. & Armienta Hernández, M. A., 2012. Distribución de Fe, Zn, Pb, Cu, Cd y As originada por residuos mineros y aguas residuales en un transecto del Río Taxco en Guerrero, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas,, Volumen 29, p. 450.

Miller, J. N. & Miller, J. C., 2002. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ta. ed. Prentice Hall.

Nations, F. a. A. O. o. t. U., 1996. Ecología y Enseñanza rural. Nociones ambientales básicas para profesores rurales. (en línea). Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/006/w1309s/w1309s06.htm#TopOfPage>

## Referencias bibliográficas

---

O. Talavera, M. Y., 2005. Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in Taxco, Mexico area to evaluate their potencial environmental impact. *Geofisica Internacional* , Volumen 44, pp. 49-64..

Orzepowski, W. & Pulikowski, K., 2008. Magnesium, calcium, potassium and sodium content in groundwater and surface water in arable lands in the commune (Gmina) of Kąty Wrocławskie. *Journal of Elementology*, 13(4), pp. 605-614.

Perez D. C., 2015. Tesis de Doctorado. Evaluación de diferentes materiales geológicos para el tratamiento pasivo del drenaje ácido de minas, en Taxco-Guerrero. Director: Dr. Francisco Martín Romero. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología.

Potasznik, A. & Szymczyk, S., 2015. Magnesium and calcium concentrations in the surface water and bottom deposits of a river-lake system. *Journal of Elementology* , 20(3), pp. 677-692.

Quattrocchi, O. A. & Andrizzi, S. I. A. d., 1992. *Introduccion a la HPLC Aplicacion y Practica*. Buenos Aires, Argentina.

Raso, J. A., 2011. Tesis de Licenciatura. Determinacion quimica en aniones de descargas naturales de la zona costera de Bahia Concepcion, Baja California Sur, Mexico: Cromatografia Ionica. Directora: Ruth Esther Villanueva Estrada. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ingenieria.

Sánchez Mendoza, Ernesto, 2007. Técnicas cromatográficas. (en línea). Disponible en:<http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/M.Cromatogrificos6700.pdf>. Diciembre 2007].

SEMARNART, 1988. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.. *Diario Oficial de la Federacion*, 3 Junio, pp. 1- 14.



## Referencias bibliográficas

---

SEMARNAT, 1997. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.. Diaro Oficial de la Federacion, 6 Enero, pp. 1-14.

Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A., 2000. Principios de Análisis Instrumental. 5ta ed. Mc Graw Hill.

SSA, 2000. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.. Diario Oficial de la Federación, 20 Octubre, pp. 1-7.

Tiria, A., Belkhir, L. & Mouni, L., 2018. Evaluation of surface water quality for drinking purposes using fuzzy. Groundwater for Sustainable Development, Volumen 6, pp. 235-244.

Viehweger, K. H., 2007. Practical Ion Chromatography an Introduction. 2da. ed. Metrohm Monograph.

Zavala., V. B. G., 2016. Tesis de Licenciatura. Desarrollo y validación de una metodología para la determinación simultanea de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por medio de cromatografía de iones con detección conductimetrica en muestras ambientales. Directora: Olivia Zamora Martínez ed. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.