



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CONFIRMACIÓN ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE IONES
MAYORES POR LA TÉCNICA DE CROMATOGRFÍA IÓNICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

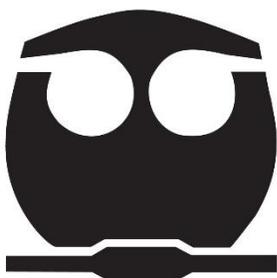
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

JULIA VIRIDIANA MÉNDEZ IBARRA

MÉXICO, 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: Lechuga Uribe Patricia Alejandrina

VOCAL: Villanueva Estrada Ruth Esther

SECRETARIO: Contreras García Sonia

1er. SUPLENTE: Camacho Frías Evangelina

2° SUPLENTE: Enríquez Villeda Manuel Esteban

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Instituto de Geofísica
Unidad Geoquímica de Fluidos Geotérmicos

ASESOR DEL TEMA:

Ruth Esther Villanueva Estrada



SUPERVISOR TÉCNICO:

Blanca Xóchitl Felipe Martínez



SUSTENTANTE:

Julia Viridiana Méndez Ibarra



Porque Jehová da la sabiduría,
Y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia.

Proverbios 2:6

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy gracias a Dios por permitirme la vida y la oportunidad de llegar hasta donde estoy el día de hoy, por su infinito amor, misericordia y todas las bendiciones que ha derramado en mi vida.

A mis padres Fermín Méndez y Olivia Ibarra, por todo el tiempo que me han demostrado su amor y apoyo incondicional, por cada día de desvelo, por cada demostración de cariño y cada experiencia que me han permitido vivir. Por enseñarme que rendirse no está permitido y que todo lo puedo caminando con Dios. Los amo.

Por mi pequeña hermana “Nany” que es la luz de mi vida, aunque tenemos diferencias sé que es mi cómplice en todo lo que me proponga, que puedo contar con ella en las buenas y las malas.

A mi abuelo Braulio Méndez, mi abuelo Jorge Ibarra y mi abuela Emma por estar a mi lado incondicionalmente, por el amor que siempre me dan y por ser un ejemplo de vida y lucha. A mi abuela Elvira Trinidad†, aunque ya no estas a mi lado siempre serás una parte fundamental de mi vida.

A mis tíos, primos y sobrinos, por siempre estar a mi lado en todo momento y enseñarme la importancia de la familia.

A la Dra. Ruth Villanueva, que me dio la oportunidad iniciar en un ámbito desconocido y fascinante para mí, por la confianza de poder trabajar a su lado y el voto de confianza para comenzar mi desarrollo profesional.

A los compañeros que trabajan en la Unidad Geoquímica de Fluidos Geotérmicos que me apoyaron durante la realización de este trabajo, Xóchitl Felipe, Marco Rubio, Oscar Ordoñez, Sergio Cruz, Nora Ceniceros, María Teresa Rodríguez y Sofía Amezaga. Así como al CeMIEGeo y a CONACYT por el apoyo brindado.

A todos mis hermanos de Filadelfia que siempre me han apoyado y demostrado su cariño.
A mis hermanos Ricardo Zavala y Miriam Cabrera que me han enseñado del amor, sujeción y liderazgo en el Señor.

A mi mejor amiga Minerva Pérez, que desde el momento en que nos conocimos la amistad ha crecido tanto que ni la distancia ni el tiempo nos ha podido separar. Por el cariño, los buenos y divertidos momentos que hemos vivido juntas.

CONTENIDO

1	Glosario.....	1
2	Índice	4
2.1	Índice de tablas	4
2.2	Índice de figuras	7
2.3	Índice de ecuaciones.....	8
2.4	Índice de diagramas	9
3	Introducción	10
4	Marco teórico	11
4.1	Descripción general de la cromatografía	12
4.2	Generalidades de la cromatografía	14
4.3	Cromatografía líquida de alta eficiencia	19
4.4	Cromatografía iónica	25
4.5	Validación y confirmación de un método	30
5	Desarrollo Experimental.....	36
5.1	Muestreo	37
5.2	Confirmación para la determinación de iones mayores por la técnica de cromatografía iónica.....	39
6	Resultados y discusión	49
7	Conclusiones	72
8	Anexos.....	73
8.1	Tablas de resultados	73
8.2	Memoria de cálculo	100
9	Bibliografía	103

1 GLOSARIO

Agua Tipo I: agua purificada con los siguientes parámetros:

Parámetro		
Conductividad eléctrica (mín.)	0.056	$\mu\text{S/cm}$ a 25°C
Resistividad eléctrica (máx.)	18.2	$\text{M}\Omega.\text{cm}$ a 25°C
TOC (máx.)	10	$\mu\text{g/L}$

Analito: componente específico de una muestra, a medir en un análisis.

Antrópicos: procesos inducidos por el hombre.

Blanco de reactivos: reactivos usados durante el proceso analítico (incluyendo los solventes usados en la extracción o disolución) los cuales son analizados para garantizar que la medición no es influenciada por los materiales utilizados durante el análisis.

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

Criterios de aceptación: parámetros bajo los cuales el resultado de una prueba será considerado aceptable.

Curva de calibración: es la representación gráfica de la señal medida como una función de cantidad del analito.

Detergente Hyclin-Plus: Jabón libre de fosfatos y de pH neutro.

Incertidumbre: estimación que caracteriza el intervalo de valores, dentro de los cuales se encuentra el valor convencionalmente verdadero de la magnitud medida.

Intervalo de trabajo: intervalo comprendido entre las concentraciones superior e inferior (incluyendo dichas concentraciones) y para las que se han demostrado que el analito es cuantificado con un nivel satisfactorio de repetibilidad, recuperación y linealidad.

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.

Límite de cuantificación: es la concentración más baja a la cual el analito puede cuantificarse con una precisión y veracidad aceptables bajo las condiciones experimentales establecidas.

Límite de detección: es la concentración más baja a la cual se puede detectar el analito, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones experimentales establecidas.

Matriz o placebo: muestra que contiene todos los componentes de un producto a excepción del analito.

Mensurando: es una magnitud, la cantidad del objeto de medida; es decir, la concentración de analito, la porción que se somete a cuantificación, previa comparación con un patrón que aporta la información requerida.

Método normalizado: proceso de medición robusto donde pequeñas variaciones en el procedimiento no deben producir de forma imprevista grandes variaciones en los resultados.

Muestra adicionada o fortificada: porción representativa del material a evaluar, a la que se le adicionan cantidades conocidas del analito de interés.

Parámetro de desempeño: parámetro específico a evaluar en una validación.

PES: membrana de polietilensulfona.

Recuperación o recobro: cantidad del analito recuperada en la porción de muestra o muestra adicionada cuando esta es conducida a través del método analítico completo, y que permite evaluar la eficiencia de la extracción, proceso de preparación e interferencias que puedan existir al aplicarlo. Se expresa en términos de porcentaje.

Repetibilidad: grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea por un solo analista, usando los mismos instrumentos y métodos en intervalos cortos de tiempo.

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

Respuesta analítica: lectura obtenida al aplicar un método analítico, como pueden ser el área o altura del pico en un cromatograma, lectura de absorbancia, cuentas de iones en un espectro de masas, lecturas en mV, mL gastados en volumetría, diferencia de peso en gravimétrico, entre otros.

Resultado de ensayo: valor de un mensurando obtenido tras la realización de un método de ensayo específico.

Robustez: es la medida de la capacidad del método analítico de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas variaciones (efecto de cambio en las condiciones) en los parámetros del mismo, proporcionando un índice de su confiabilidad durante su uso normal.

Selectividad: es la capacidad de un método analítico para medir solamente lo que se pretende que se mida.

Sensibilidad: es el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Es la pendiente del intervalo de trabajo y cuanto mayor es esta, mayor es la sensibilidad del método.

Sesgo: es la diferencia entre el valor promedio obtenido de los resultados de prueba con respecto un valor de referencia aceptado o conocido.

Validación: es el proceso que establece, mediante estudios de laboratorio, que las características de desempeño del método, satisfacen los requisitos para su aplicación analítica.

Validación parcial (confirmación del método): evidencia objetiva para demostrar que, al aplicar un método normalizado, se cumple con las especificaciones del mismo y se cuenta con la competencia técnica para realizarlo adecuadamente tomando en consideración sus propias instalaciones, equipo y personal.

2 ÍNDICE

2.1 ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Categoría de los tipos de cromatografía líquida y sus características generales (Rouessac, 2003).....	13
Tabla 2. Categoría de los tipos de cromatografía de gases y sus características generales (Rouessac, 2003).....	13
Tabla 3 Definición de parámetros del cromatograma	15
Tabla 4 Clasificación de los tipos de HPLC de acuerdo a su fase estacionaria.	20
Tabla 5 Características para las columnas de HPLC (Avidad, 2006).....	24
Tabla 6 Efecto de los parámetros de la fase móvil (Quattrocchi, 1992).	29
Tabla 7 Parámetros recomendados de acuerdo con los métodos normalizados y no normalizados conforme Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos de la Comisión de control analítico y ampliación de cobertura, reportados en la COFEPRIS. (X parámetro que se lleva a cabo para la prueba).....	33
Tabla 8 Tipos de prueba y metodología que se desarrolla conforme Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos de la Comisión de control analítico y ampliación de cobertura, reportados en la COFEPRIS.	33
Tabla 9 Parámetros recomendados de acuerdo a los tipos de prueba conforme Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos de la Comisión de control analítico y ampliación de cobertura, reportados en la COFEPRIS. a Solo para análisis a nivel de trazas (ppm, ppb, ppt), b Solo métodos cualitativos, c Solo métodos cuantitativos, d Solo aplica para métodos no normalizados, e Solo para el análisis de aniones y cationes por ión selectivo.....	34
Tabla 10 Criterios de aceptación por cada parámetro realizado, criterios de acuerdo a la Unidad Geoquímica de Fluidos Geotérmicos (UGFG).	35
Tabla 11 Datos de las muestras recolectadas de la zona de estudio en Celaya, Guanajuato por la I.G. Amezaga	36
Tabla 12 Propiedades de la solución estándar para aniones y cationes.....	40
Tabla 13 Equipos e instrumentos empleados para la confirmación del método analítico.....	41
Tabla 14 Preparación de la SM1 (volumen del estándar y aforo) para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.	43
Tabla 15 Preparación de la curva de calibración (volumen del SM1 y aforo) para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.....	43
Tabla 16 Preparación de la SM2 (volumen del estándar y aforo) para cloruros, sulfatos y fosfatos.	43

Tabla 17 Preparación de la curva de calibración (volumen del SM2 y aforo) para cloruros, sulfatos y fosfatos.....	44
Tabla 18 Preparación de la curva de calibración (volumen del stock de referencia y aforo) para litio.	45
Tabla 19 Preparación de la SM1 (volumen del estándar y aforo) para sodio, potasio, magnesio y calcio.....	45
Tabla 20 Preparación de la curva de calibración (volumen del SM1 y aforo) para sodio, potasio, magnesio y calcio.....	46
Tabla 21 Condiciones de operación para el análisis de aniones.....	46
Tabla 22 Condiciones de operación para el análisis de cationes.....	47
Tabla 23 Análisis método de los mínimos cuadrados para las curvas de calibración de cada ión.	54
Tabla 24 Rango lineal para cada ión.	55
Tabla 25 Rango de trabajo para cada ión.....	55
Tabla 26 Resultado del análisis de blancos y su desviación estándar.	56
Tabla 27 Límite de detección y límite de cuantificación.	57
Tabla 28 Concentraciones (mg/L) de aniones por muestra.	64
Tabla 29 Concentraciones (mg/L) de cationes por muestra.....	65
Tabla 30 Balance iónico del análisis de muestras.	66
Tabla 31 Datos para el cálculo de la incertidumbre.	68
Tabla 32 Concentración e incertidumbre para fluoruros, cloruros, nitritos y sulfatos para cada muestras analizada.	69
Tabla 33 Concentración e incertidumbre para bromuros, nitratos, fosfatos y litio para cada muestras analizada.	70
Tabla 34 Concentración e incertidumbre para sodio, potasio, magnesio y calcio para cada muestras analizada	71
Tabla 35 Resultados del análisis para la curva de calibración para Fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.	73
Tabla 36 Resultados del análisis para la curva de calibración para cloruros, sulfatos y fosfatos. ...	73
Tabla 37 Resultados del análisis para la curva de calibración para litio.....	74
Tabla 38 Resultados del análisis para la curva de calibración para sodio, potasio, magnesio y calcio.....	74
Tabla 39 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para fluoruros.	75
Tabla 40 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para cloruros.	75
Tabla 41 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para nitritos.	75
Tabla 42 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para sulfatos.	76

Tabla 43 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para bromuros.....	76
Tabla 44 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para nitratos.	76
Tabla 45 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para fosfatos.	76
Tabla 46 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para litio.	77
Tabla 47 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para sodio.	77
Tabla 48 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para potasio.	77
Tabla 49 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para magnesio.	77
Tabla 50 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para calcio.....	78
Tabla 51 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para fluoruros.	78
Tabla 52 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para cloruros.	79
Tabla 53 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para nitritos.	79
Tabla 54 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para sulfatos.	80
Tabla 55 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para bromuros.....	80
Tabla 56 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para nitratos.	81
Tabla 57 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para fosfatos.	81
Tabla 58 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para litio. .	82
Tabla 59 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para sodio.	83
Tabla 60 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para potasio.	83
Tabla 61 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para magnesio.....	84
Tabla 62 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para calcio.	84
Tabla 63 Concentración y sesgo para la curva de calibración de fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.	85
Tabla 64 Concentración y sesgo para la curva de calibración de cloruros, sulfatos y fosfatos.....	85
Tabla 65 Concentración y sesgo para la curva de calibración de litio.	86

Tabla 66 Concentración y sesgo para la curva de calibración de fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.	87
Tabla 67 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión fluoruro.	87
Tabla 68 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión cloruro.....	88
Tabla 69 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión nitrito.....	88
Tabla 70 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión sulfato.	89
Tabla 71 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión bromuro.	89
Tabla 72 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión nitrato.....	90
Tabla 73 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión fosfato.....	90
Tabla 74 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión cloruro.....	91
Tabla 75 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión sodio.	91
Tabla 76 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión potasio.	92
Tabla 77 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión magnesio.	92
Tabla 78 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión calcio.	93
Tabla 79 Resultados de área para muestras análisis de aniones.....	94
Tabla 80 Resultados de área para muestras análisis de cationes.....	95
Tabla 81 Resultados del análisis de concentración (mg/L) para muestras análisis de aniones.....	97
Tabla 82 Resultados del análisis de concentración (mg/L) para muestras análisis de cationes.....	98

2.2 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Principio de las separaciones cromatográficas (Christian, 2009).....	14
Figura 2 Cromatograma; parámetros característicos.....	15
Figura 3 Cromatograma; componentes de una mezcla. A=compuesto 1, B=compuesto 2.	16
Figura 4 Dispersión de un soluto en una columna y traslación sobre el cromatograma. La curva de la izquierda representa una descripción isócrona de la concentración del compuesto eluido en el instante considerado. El cromatograma de la derecha corresponde a la variación de la concentración a la salida de la columna en función del tiempo. La relación t_R/σ coincide con la relación L/σ_L . La eficacia N puede calcularse a partir del cromatograma con la utilización de una simple regla de medir longitudes (Rouessac, 2003).....	18
Figura 5 Componentes básicos de un sistema para HPLC.....	21
Figura 6 Inyector de circuito de la muestra (Christian, 2009).....	23
Figura 7 Componentes de un equipo para cromatografía iónica (SeQuant Innovators in Chemical Analysis, 2007).....	26
Figura 8 Fase estacionaria en Cromatografía Iónica. a) Esquema de una partícula esférica de poliestireno usada como intercambiador de cationes. b) Matriz de poliestireno transformada en	

resina intercambiadora de cationes o en c) resina intercambiadora de aniones (Rouessac, 2003).	27
Figura 9 Resinas peliculares. Ejemplo de resina constituida por un núcleo duro sobre el cual se ha depositado un copolímero obtenido a partir de un monómero resultante de la reacción del ácido maleico sobre el 1,3-butadieno (Rouessac, 2003).....	28
Figura 10 Supresor químico con una columna de neutralización.....	30
Figura 11 Cromatogramas obtenidos para cada una de las curvas de calibración realizadas: A) Curva para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos. B) Curva para cloruros, sulfatos y fosfatos. C) Curva para litio, sodio. Potasio magnesio y calcio.	50
Figura 12 Curva de calibración para A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio para obtener la pendiente, ordenada al origen y el coeficiente de determinación. Las barras de sesgo indican la desviación estándar para cada punto de la curva de calibración.....	53
Figura 13 Gráficas para el porcentaje de recuperación para cada ión: A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio donde se observan los criterios de aceptación en un rango del 90% al 110%.....	59
Figura 14 Gráficas para la repetibilidad para cada ión: A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio donde se observa el criterios de aceptación al 5%.....	61
Figura 15 Gráficas para la reproducibilidad para cada ión: A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio donde se observa el criterios de aceptación al 5%.....	63

2.3 ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	17
Ecuación 2	17
Ecuación 3	17
Ecuación 4	17
Ecuación 5 Ver Figura 3 y Tabla 3.	17
Ecuación 6	17
Ecuación 7	18
Ecuación 8	18
Ecuación 9 Referencia Tabla 3 para definiciones.....	18
Ecuación 10 Referencia Tabla 3 para definiciones.....	18
Ecuación 11	19

Ecuación 12	29
Ecuación 13 Desviación estándar.	56
Ecuación 14 Limite de detección.	56
Ecuación 15 Limite de cuantificación.	56
Ecuación 16 Porcentaje de recuperación	57
Ecuación 17 Sesgo	59
Ecuación 18 Coeficiente de variación.....	59
Ecuación 19 Factor de dilución (Núm. adimensional)	63
Ecuación 20 Concentración real con el factor de dilución.....	64
Ecuación 21 Balance iónico (BI).....	65
Ecuación 22 Incertidumbre de la concentración de iones.	68
Ecuación 23 Parámetros para el cálculo de la incertidumbre para aniones.	100
Ecuación 24 Parámetros para el cálculo de la incertidumbre para cationes.	100
Ecuación 25 Concentración para fluoruros	101
Ecuación 26 Concentración para cloruros	101
Ecuación 27 Concentración para nitritos	101
Ecuación 28 Concentración para sulfatos.....	101
Ecuación 29 Concentración para bromuros.....	101
Ecuación 30 Concentración para nitratos	101
Ecuación 31 Concentración para fosfatos	101
Ecuación 32 Concentración para litio	101
Ecuación 33 Concentración para sodio	101
Ecuación 34 Concentración para potasio	101
Ecuación 35 Concentración para magnesio	102
Ecuación 36 Concentración para calcio.....	102

2.4 ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 -metodología de trabajo para la confirmación del método de aniones y cationes por cromatografía iónica.....	48
Diagrama 2 Diagrama de Ishikawa para la concentración de iones por muestra.	67

3 INTRODUCCIÓN

OBJETIVO GENERAL:

Optimización de la determinación de iones mayores en aguas termales subterráneas por la técnica de cromatografía iónica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Aplicar de acuerdo con la NMX-EC-17025-IMNC-2006, los criterios de validación o confirmación para la determinación de iones mayores en aguas geotérmicas y subterráneas.
- Ejecutar la validación o confirmación según el caso, de acuerdo con la NMX-EC-17025-IMNC-2006 para la certificación del laboratorio de la Unidad Geoquímica de Fluidos Geotérmicos.
- Cuantificación de iones mayores en muestras termales de Celaya, Guanajuato para la caracterización geotérmica de la zona.
- Realizar pruebas para llevar a cabo la confirmación del método analítico para la determinación de iones mayores en aguas geotérmicas y subterráneas por cromatografía iónica, obteniendo así evidencia documental que permita demostrar que el método es: lineal, reproducible, repetible y confiable.

4 MARCO TEÓRICO

La cromatografía es hoy día el procedimiento más generalizado para la separación de las distintas especies químicas que forman una muestra y por ello su aplicación se ha extendido a diferentes campos de la ciencia.

Históricamente la cromatografía es un procedimiento desarrollado en el siglo XX a partir de los trabajos realizados por el botánico Michael Tswett. Tswett consiguió separar las clorofilas y xantofilas que forman los pigmentos de las plantas verdes, utilizando para ellos una columna de vidrio, colocada verticalmente y rellena con carbonato cálcico pulverizado, por la que hizo pasar una disolución que contenía dichos pigmentos. Tswett acuñó el término de cromatografía; por sus raíces griegas donde *crhoma* significa color y *graphein* es escribir o registrar, ya que la disolución que pasaba se tornaba de diferentes colores por cada pigmento que se determinaba (Robards, 2004).

El desarrollo del procedimiento fue inadvertido hasta la década de 1930 cuando se implementó la técnica de cromatografía en capa fina y la cromatografía de intercambio iónico. Más adelante para la década de 1940 tuvo entrada al análisis por medio de la cromatografía de partición y la cromatografía de papel, para darle lugar en 1950 a la cromatografía de gas.

Dos premios Nobel han sido otorgados a especialistas en cromatografía, Tiselius en 1948 por el desarrollo de procedimientos clásicos observando las propiedades de las soluciones en el proceso cromatográfico y clasificándolas en tres grupos, diferenciándose en el principio de separación, análisis frontal, cromatografía de desplazamiento, cromatografía de elución, a Martin y Synge por establecer la importancia de la cromatografía líquida-líquida que condujo al desarrollo de una teoría de las separaciones cromatográficas otorgándoles el premio en 1952 (Harvey, 2000).

El desarrollo de la cromatografía en la actualidad se ha caracterizado por un crecimiento exponencial, con un desarrollo centralizado en las áreas de nuevos equipos, tecnologías en columnas, procedimientos y aplicaciones.

Lo único seguro sobre el futuro de la cromatografía es lo que se dice sin duda resultará incorrecto. Es igualmente cierto que cualquier predicción subestimaré groseramente desarrollos futuros y aplicaciones en este campo aún en expansión.

Lochmuller, "El futuro de la cromatografía"

(Robards, 2004)

4.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CROMATOGRAFÍA

La cromatografía es un procedimiento físico-químico de separación de los constituyentes de una mezcla. Se ha convertido en un método analítico de primer orden para identificar y cuantificar los compuestos de una fase líquida o gaseosa homogénea (Rouessac, 2003).

El principio básico se fundamenta en los equilibrios de concentración de los compuestos presentes entre dos fases no miscibles; 1) la fase estacionaria, esta inmobilizada en una columna o fijada sobre un soporte y 2) la fase móvil, se desplaza al contacto de la primera. La elución a velocidades diferentes de los compuestos presentes por la fase móvil conduce a su separación. De todos los métodos analíticos e instrumentales, la cromatografía es el que tiene el mayor campo de aplicabilidad y por ello ocupa una posición dominante.

Las separaciones analíticas pueden clasificarse de tres formas: 1) según el estado físico de la fase móvil y la fase estacionaria, 2) según el método de contacto entre las fases móvil y estacionaria y 3) según los mecanismos físicos o químicos responsables de la separación de los componentes de la muestra (Harvey, 2000). Se tienen tres principales procedimientos Cromatografía Líquida (LC), Cromatografía de gases (GC) y Cromatografía de Fluidos Supercríticos (SFC); y cada uno de estos cuenta con diferentes categorías dependiendo del fenómeno aplicado.

Cromatografía Líquida

En este procedimiento se tiene una fase móvil líquida, donde la importancia de este es por un intervalo de posibles propiedades para la fase móvil, junto con la elección de numerosos tipos de fases estacionarias, así como una amplia variedad de detectores. Por lo anterior se tienen las siguientes subdivisiones:

Tabla 1. Categoría de los tipos de cromatografía líquida y sus características generales (Rouessac, 2003)

TIPO DE CROMATOGRAFÍA	CARACTERÍSTICAS GENERALES
Líquido-sólido	La fase estacionaria es un sólido que es finamente dividido sobre el que las moléculas se adhieren por un doble efecto de adsorción física y química. En este proceso el parámetro utilizado es el coeficiente de adsorción.
Exclusión	La fase estacionaria es un material que comporta poros cuyas dimensiones se eligen en relación con el tamaño de las especies que hay que separar. Donde se maneja la permeabilidad donde el parámetro utilizado es el coeficiente de difusión.
Líquido-líquido (o de reparto)	La fase estacionaria es un líquido inmovilizado sobre un material inerte y poroso que desempeña un papel de apoyo.
Afinidad (o de fase enlazada)	En este proceso se inmoviliza la fase estacionaria de forma definitiva las especies que la componen por los enlaces covalentes. Esta separación se basa en el coeficiente de reparto (K).
Iónica	La fase estacionaria lleva en la superficie sitios iónicos y la fase móvil es una disolución tampón acuosa. La fase estacionaria permite el intercambio de estos contraiones móviles con iones del mismo signo de la muestra.

Cromatografía de Gases

En este procedimiento la fase móvil es un gas inerte, la cromatografía de gases se puede clasificar primero por el tipo de columna utilizada, y después por la fase estacionaria, por lo cual se obtiene las siguientes subclasificaciones:

Tabla 2. Categoría de los tipos de cromatografía de gases y sus características generales (Rouessac, 2003).

TIPO DE CROMATOGRAFÍA	CARACTERÍSTICAS GENERALES
Gas-líquido	En este proceso podemos encontrar que la fase móvil es el gas mientras que la fase estacionaria es líquido inmovilizado por impregnación o por enlace sobre un soporte inerte que puede ser simplemente la pared de la columna. Esta separación se basa en el coeficiente de reparto (K).
Gas-sólido	Nuevamente el proceso es con una fase móvil en gas mientras que la estacionaria es un sólido poroso (grafito, gel de sílice o aluminio) donde el parámetro utilizado es el coeficiente de adsorción.

Cromatografía de Fluidos Supercríticos

Los fluidos supercríticos combinan propiedades de líquidos y gases como lo es el coeficiente de difusión, viscosidades, densidades entre otras. Estas características permiten utilizar las ventajas que tienen la Cromatografía Líquida y la Cromatografía de Gas (Rouessac, 2003).

4.2 GENERALIDADES DE LA CROMATOGRAFÍA

En este apartado abundaremos en los principios fundamentales, nomenclatura y términos generales de la cromatografía. Todos los métodos de análisis por cromatografía

A pesar de que los métodos de análisis por cromatografía tienen un mecanismo de retención en el cual difieren, todos se basan en un equilibrio entre una fase estacionaria y una fase móvil, como se puede demostrar en la Figura 1:



Figura 1 Principio de las separaciones cromatográficas (Christian, 2009)

En la figura anterior podemos observar la fase que se encuentra fija en el interior de un tubo capilar o la superficie de partículas sólidas empaquetadas dentro de una columna conocida como *fase estacionaria*, por la parte superior de esta se dispone un pequeño volumen de *muestra* que se desea analizar, que será desplazada por la *fase móvil* la cual es un eluyente que desciende a través de la columna siendo un líquido o bien un gas.

Desde los comienzos de la cromatografía han existido muchos avances, uno de los más importantes ha sido el desarrollo de un detector a la salida de la columna, la cual emite una señal visual en función del tiempo y volumen de la fase móvil; esta señal es mejor conocida como *cromatograma*.

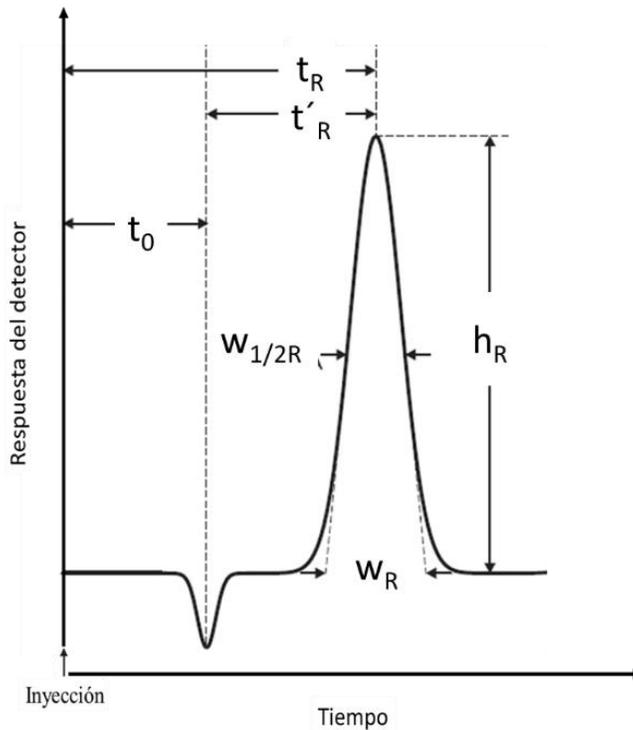


Figura 2 Cromatograma; parámetros característicos.

En la Figura 2 en esta podemos observar que en el eje de las abscisas se lleva a cabo el tiempo transcurrido en el funcionamiento del equipo al momento de la inyección de la muestra; mientras que en el eje de las ordenadas se observa la intensidad de la señal detectada formando así un pico por cada una de las bandas de soluto separadas. La presencia de picos muestra la presencia de componentes (más de uno significa que la muestra contiene más de un componente), mientras que la ausencia de picos se le conoce como línea base. Cada pico que se analiza contiene las siguientes características

Tabla 3 Definición de parámetros del cromatograma

TÉRMINO	DEFINICIÓN	SÍMBOLO
Tiempo muerto	Tiempo requerido para que un componente no retenido salga de la columna.	t_0 o t_M
Tiempo de retención	Tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta que alcance el detector.	t_R

Tiempo de retención corregido	Tiempo transcurrido desde el tiempo muerto hasta que alcance el detector.	t'_R
Altura del pico	Altura del pico desde la línea base hasta su punto máximo.	H_R
Ancho del pico	Anchura de la banda cromatográfica de un soluto medida sobre la línea base.	ω_R
Ancho del pico a la semialtura	Anchura de la banda cromatográfica de un soluto medida hasta la semialtura.	$\omega_{\frac{1}{2}R}$

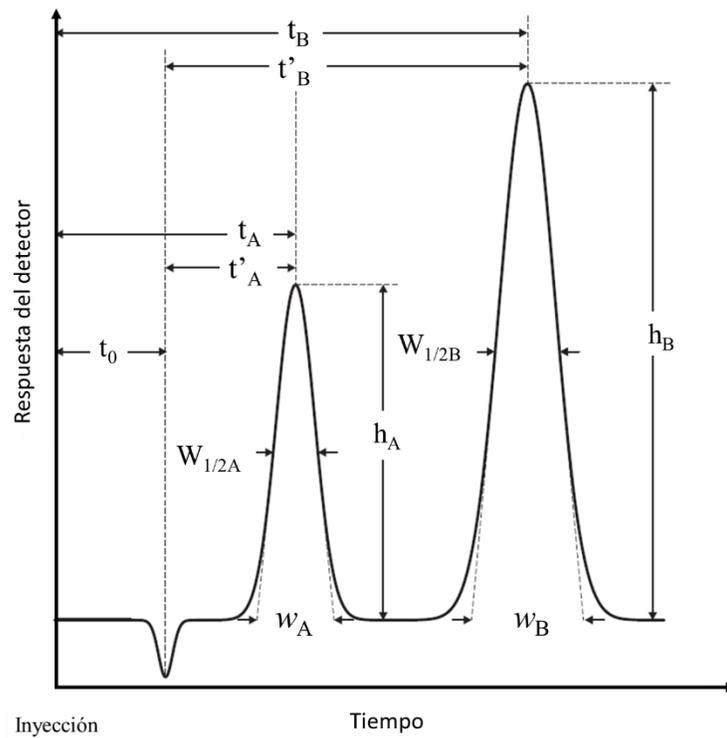


Figura 3 Cromatograma; componentes de una mezcla. A=compuesto 1, B=compuesto 2.

Para realizar el análisis cuantitativo lo ideal será obtener una resolución de cada pico que corresponde a cada componente posible de analizar por la columna. Cada pico será diferente debido a la concentración y el tiempo de retención que presente.

Con estos parámetros iniciales podemos obtener más características de los picos como lo es el *factor de capacidad* que mide la fortaleza con la que la fase estacionaria retiene a un componente; este parámetro puede determinarse a partir del cociente del tiempo de retención corregido y el tiempo muerto, es decir:

$$t'_R = t_R - t_0$$

Ecuación 1

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t'_R}{t_0}$$

Ecuación 2

Este factor de capacidad nos indica la capacidad de la columna para retener el componente de interés.

El cromatograma nos permite determinar el *factor de separación (o retención relativa)*, que indica la posición relativa entre dos compuestos con respecto al cociente de sus tiempos de retención ajustados, es decir;

$$\alpha = \frac{t'_B}{t'_A}$$

Ecuación 3

Donde el $t'_B > t'_A$, por lo cual α es mayor que uno. Entre más grande sea el valor de α mayor será la separación entre los componentes.

Los términos anteriores dan el fundamento físico de la cromatografía ya que permiten observar la interacción que se tiene dentro de la columna, realizando un análisis individual por componente y un análisis de la interacción entre componentes.

$$t'_R = k'_R t_0$$

Ecuación 4

$$\alpha = \frac{t'_B}{t'_A} = \frac{k'_A t_0}{k'_B t_0}$$

Ecuación 5 Ver Figura 3 y Tabla 3.

$$\alpha = \frac{k'_A}{k'_B}$$

Ecuación 6

Para describir el ensanchamiento de bandas de los solutos en su movimiento a través de la columna, papel o placa se aplica la teoría de la *eficiencia de la columna*, que nos permite considerar que la columna cromatográfica está compuesta por platos teóricos (Hernández,

2002). Cada etapa corresponde a un nuevo estado de equilibrio en toda la columna. Se considera que la columna tiene una longitud (L) dividida en (N) pequeños discos (imaginario o ficticios) de una misma altura (H), numerados de 1 a n , teniendo un equilibrio con la fase móvil y la fase estacionaria. Cada nuevo equilibrio se ha alcanzado un nuevo disco en la columna, a esto se le conoce como el *plato teórico* (Rouessac, 2003). Por lo cual tenemos la siguiente ecuación:

$$H = \frac{L}{N}$$

Ecuación 7

La eficacia de la columna aumenta al aumentar el número de platos teóricos.

A medida que el soluto migra en la columna, ocupa una zona al ensancharse. Esta dispersión lineal (σ_L), representada por la varianza (σ_L^2), aumenta con la distancia recorrida. La varianza de la columna establece:

$$\sigma_L^2 = H * L$$

Ecuación 8

A partir del pico de elución de un compuesto del cromatograma, se podrá medir la varianza temporal (σ^2), y calcular para el compuesto en cuestión la eficacia teórica (N) y deducir el valor de H sabiendo a partir de la Ecuación 7 (Rouessac, 2003):

$$N = \frac{L^2}{\sigma_L^2}$$

Ecuación 9 Referencia Tabla 3 para definiciones.

$$N = \frac{t_R^2}{\sigma^2}$$

Ecuación 10 Referencia Tabla 3 para definiciones.

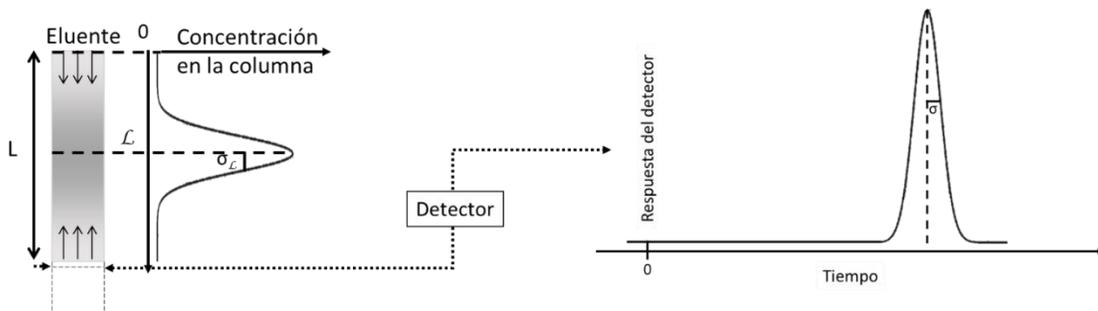


Figura 4 Dispersión de un soluto en una columna y traslación sobre el cromatograma. La curva de la izquierda representa una descripción isócrona de la concentración del compuesto eluido en el instante considerado. El cromatograma de la derecha corresponde a la variación de la concentración a la salida de la columna en función del tiempo. La relación t_R/σ coincide con la relación L/σ_L . La eficacia N puede calcularse a partir del cromatograma con la utilización de una simple regla de medir longitudes (Rouessac, 2003).

La ecuación 12 indica la eficacia de ideal en un pico de cromatografía, pero se debe de considerar la eficacia de columnas de diseños diferentes con respecto a un mismo compuesto. Se reemplaza el tiempo total (t_R) (en la Ecuación 10) por el tiempo de retención reducido (t'_R) que no tiene en cuenta el tiempo muerto (t_0) que ha pasado por el compuesto en la fase móvil. Obteniendo la siguiente ecuación

$$N = \frac{t'_R{}^2}{\sigma^2}$$

Ecuación 11

Todos estos parámetros son fundamentales para el entendimiento en cualquier técnica a utilizar, por lo cual deben de ser tomados como una prioridad.

4.3 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA

En el año de 1964, J. Calvin Giddings, publicó el artículo “Comparación entre el límite teórico de capacidad de separación en la cromatografía de gases y de líquidos”. Hasta esos días, la cromatografía de líquidos convencional se hacía en columnas grandes, con partículas grandes y con alimentación por gravedad; las fracciones de eluyentes se recolectaban manualmente para su medición en un espectrofotómetro. Giddings previó que el desempeño de la cromatografía de líquidos sería mejor si se pudieran usar partículas pequeñas, bajo mayor presión de flujo, con lo que teóricamente se podrían obtener números muy altos de placas. Un par de años después, Csaba Horvath y su colega S. R. Lipsky, de la Universidad de Yale, construyeron el primer equipo de HPLC, y lo llamaron “cromatografía de líquidos de alta presión” (high pressure liquid chromatography). Pero no fue sino hasta los primeros años de la década de 1970, con el desarrollo de la tecnología para producir pequeñas partículas de sílice silanizadas, que fue posible usar las columnas de volumen pequeño y mayor longitud que permitieron un funcionamiento con alta resolución. Hoy en día, a este método se le llama “cromatografía de líquidos de alta eficiencia” (Christian, 2009).

La separación que se lleva a cabo en la cromatografía líquida depende de la interacción de la fase móvil y la fase estacionaria, la característica de esta última determina el tipo de cromatografía con la que se trabajará, clasificándolos de la siguiente manera:

Tabla 4 Clasificación de los tipos de HPLC de acuerdo a su fase estacionaria.

TIPO DE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA	FASE ESTACIONARIA
Cromatografía líquida de adsorción	Es un sólido activo que retiene los diferentes componentes de la muestra por diferentes fenómenos de adsorción.
Cromatografía líquida de cambio iónico	Es un sólido con resinas cambiadoras de iones.
Cromatografía líquida de exclusión	Es un sólido inerte y poroso cuyo tamaño de poro es tal que sólo retiene moléculas de un determinado tamaño.
Cromatografía líquida de partición	Es un líquido soportado en un sólido inerte y la separación de componentes se debe a un proceso de reparto entre ambas fases líquidas.

Instrumentación

El equipo de trabajo de un sistema para HPLC está compuesto por (como se puede observar en la Figura 5):

1. Depósito de fase móvil
2. Sistema de bombeo
3. Introducción de muestra
4. Guarda columna
5. Columna cromatográfica
6. Detector
7. Registro

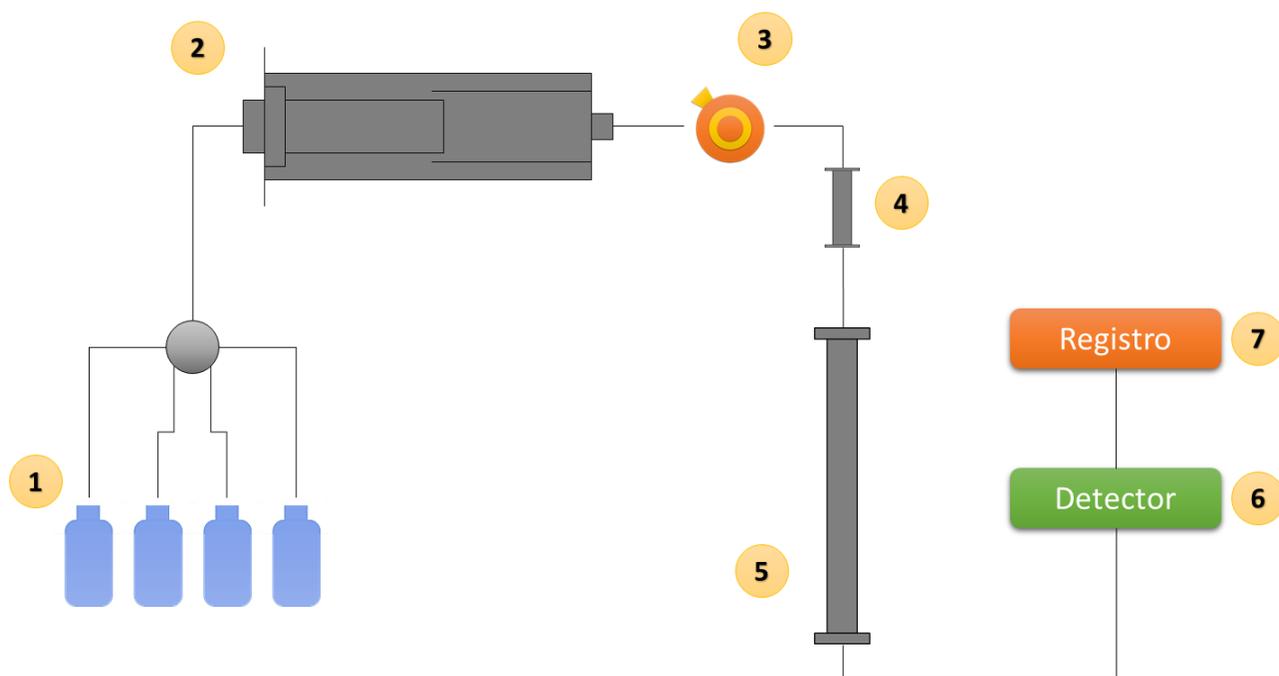


Figura 5 Componentes básicos de un sistema para HPLC.

Las fases móviles que son usadas en HPLC pueden ser químicamente activas, es decir, pueden llegar a ser ácidos, bases o líquidos corrosivos; por lo cual se requiere que el material utilizado sea resistente a este tipo de ataque. A la consideración anterior se requiere que las partes del equipo sean de acero inoxidable, con la ventaja de que la resistencia mecánica permita operar a elevadas presiones.

Depósitos de la fase móvil

Los depósitos utilizados para el almacenamiento de la fase móvil deben de cumplir con la característica de ser químicamente *inertes*, ya que al momento de que entren en contacto el recipiente y la fase, no debe de extraer alguna especie del material del que está constituido. Así mismo se debe asegurar de que el sistema se puede sellar evitando que partículas del exterior contaminen la fase.

En cualquier caso, los eluentes deben de ser puros, exentos de partículas sólidas y desgasificados. Esto es posible a través de un proceso de filtrado que se lleva a cabo con filtros de tamaño de poro de 0.22-0.45 μm , o mediante el burbujeo con un gas inerte poco soluble. Esto reducirá la formación de burbujas en el depósito, evitando que estas dañen el sistema de operación del equipo (Hernández, 2002).

Las fases móviles más utilizadas para HPLC suelen ser agua, disoluciones tampón acuosas y disolventes orgánicos o una mezcla de estos. Cuando se utiliza uno solo de estos eluentes anteriores durante la separación, se dice que la *elución es isocrática*. Pero si es necesario cambiar el eluyente durante la separación para obtener una mejor retención, a este suceso se le conoce como *eluciones en gradiente*.

Sistema de bombeo

Debido a que esta técnica requiere un trabajo con presiones elevadas y al pequeño tamaño de las partículas dentro de las columnas, es necesario utilizar bombas que proporcionen condiciones con un parámetro y/o un rango definido, esto es:

- Flujo entre 0.1 y 10 mL/min.
- Generar presiones superiores a 6,000 psi.
- Estar construida con materiales inertes.

Estas características se encuentran en dos tipos de bombas; 1) la *bomba de presión constante*, las cuales son bombas que utilizan como fuente de energía un gas inerte para generar la presión deseada, o 2) la *bomba a volumen constante*, que utilizan motores eléctricos para generar la presión en la fase móvil.

Sistema de inyección

Este sistema permite la introducción de la muestra sin interrumpir el caudal de la fase móvil a través del sistema, por lo cual debe reunir las siguientes características (Quattrocchi, 1992):

- Fácil de operar.
- De material inerte.
- Resistencia a elevadas presiones y temperaturas.
- Preciso en la cantidad de muestra introducida.

En la siguiente figura se observa el sistema de inyección de válvula rotatoria; en la primera posición en la que se encuentra (Figura 6.a) el sistema de bombeo introduce la muestra en el circuito de la muestra, al girar a la siguiente posición (la Figura 6.b), la fase móvil mueve

a el volumen de muestra que se encuentra en el circuito permitiendo que se introduzca a la columna.

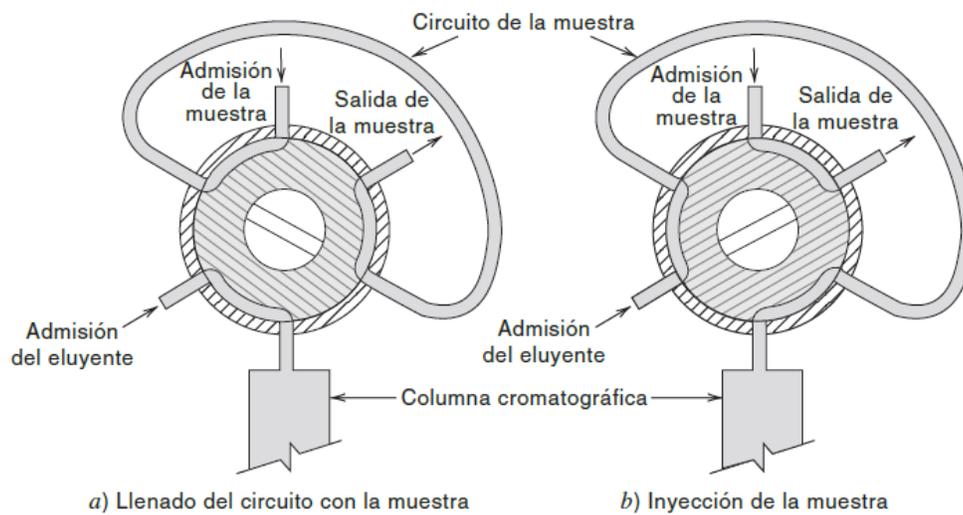


Figura 6 Inyector de circuito de la muestra (Christian, 2009).

Guarda-columna

Existen diferentes problemas que acortan el tiempo de vida de una columna, por lo cual se requiere de su protección a través de una guarda-columna. Este accesorio contiene el mismo material de empaquetado y la misma fase estacionaria que la columna analítica. La diferencia entre la columna y el guarda-columna es el tamaño, ya que este último es menor de la columna, así como el costo debido a que sus materiales son más económicos. La guarda-columna debe de ser remplazada continuamente, para evitar daños en la columna y alargar su tiempo de vida.

Columnas

La columna cromatográfica es la parte más importante del instrumento dado que es en ella donde se va a producir la separación de los componentes de la muestra (Avidad, 2006). Las columnas de HPLC más utilizadas son de acero inoxidable y tienen diferentes diámetros y longitudes (como se observa en la Tabla 5), estas columnas se empaquetan conforme el uso que se desea dar.

Tabla 5 Características para las columnas de HPLC (Avidad, 2006).

	COLUMNAS	MICROCOLUMNAS	MICROCOLUMNAS CAPILARES	ALGUNOS USOS
Diámetro	2.1 – 4.6 mm	44 – 200 μ m	1 – 50 μ m	Aniones con o sin supresión
Longitud	30- 300 mm	Varios metros	\approx 1 m	Ácidos orgánicos Cationes con o sin supresión
Empaque	Sílice porosa 3 – 10 μ m	Sílice fundida	Sin material	Metales de transición Aminas
Eficiencia	40,000-60,000 platos teóricos	250,000 platos teóricos	1 millón platos teóricos	Aminoácidos

Detectores

Es el dispositivo que se encuentra en la salida de la columna cromatográfica, el cual se encarga de detectar y medir los distintos componentes que fluyen por la columna. Estos detectores se originan a través de una señal eléctrica proporcional a la concentración del componente que se está analizando, considerando que debe de considerar las siguientes características:

- Sensibilidad elevada
- Poseer una respuesta lineal
- Buena estabilidad y reproducibilidad
- Pequeño tiempo de respuesta, independiente de la velocidad del flujo
- Pequeño volumen muerto, para minimizar el ensanchamiento de las bandas cromatográficas
- Insensible a cambios en la presión y temperatura
- Poseer una buena relación señal/ruido
- Respuesta independiente de la composición de la fase móvil
- No destructivo con la muestra

Registro

El registro que se realiza es el cromatograma. Gracias a los avances tecnológicos se puede obtener por medio de software especializados, que permiten obtener todas las características del cromatograma y su análisis.

4.4 CROMATOGRAFÍA IÓNICA

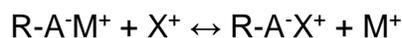
La cromatografía iónica (CI) es una técnica similar a la HPLC, pero que presenta las suficientes particularidades, tanto a nivel del principio de la separación como de ciertos sistemas de detección. La fase móvil está constituida por un medio acuoso iónico y la fase estacionaria por un sólido que juega, el papel de intercambiador de iones. Además de los sistemas de detección basados en la espectrofotometría o espectrofluorimetría, como en HPLC, se utilizan también técnicas electroquímicas debido a la naturaleza de las especies conductoras presentes en la fase móvil (Rouessac, 2003).

Fundamentos de la cromatografía iónica

La técnica de cromatografía iónica está orientada a la separación de los iones y los compuestos polares. Esto se basa en la atracción entre iones del soluto y puntos cargados que existen en la fase estacionaria. Cuanto más grande sea la carga que posee un soluto, mayor será el tiempo de retención en la fase estacionaria.

La separación de los compuestos de la muestra está basada en un intercambio de iones; por lo cual el proceso se denomina de intercambio aniónico si el analito tiene carga negativa y catiónico si el analito tiene carga positiva:

Si la intención es separar especies *catiónicas* (tipo M^+) se elegirá una columna llamada catiónica y una fase móvil básica.



Es el caso contrario para separar especies *aniónicas* (tipo N^-) se escogerá una columna llamada aniónica y una fase móvil ácida.



Los equipos están constituidos por los mismos módulos que se encuentran en el HPLC, este sistema se requiere que todas las partes en contacto con la fase móvil sean inertes debido a la agresividad de las disoluciones acuosas ácidas o básicas.

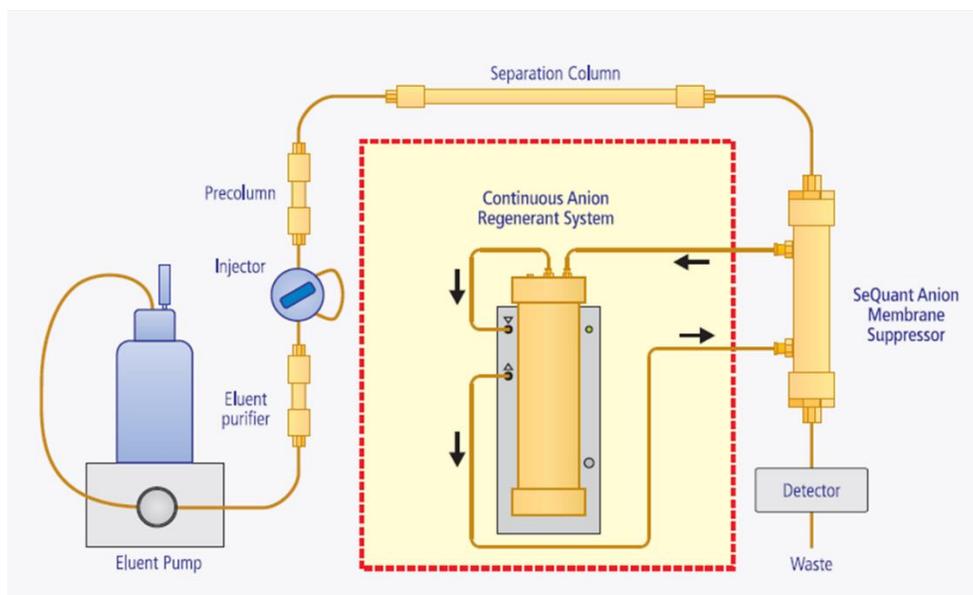


Figura 7 Componentes de un equipo para cromatografía iónica (SeQuant Innovators in Chemical Analysis, 2007)

En la Figura 7 se observa que el esquema de trabajo para el análisis por cromatografía iónica es similar en cuanto al equipo de HPLC, utilizando un detector basado en la conductividad de las disoluciones. Debido a la naturaleza y la concentración de algunas fases móviles es algo difícil controlar las condiciones de trabajo, por lo que es necesario incluir un *supresor*, que se encontrará entre la columna y el detector, el cual sirve para eliminar los iones del eluente por medio de una reacción de tipo ácido-base.

Los puntos más importantes para la cromatografía iónica (como aparece en la Figura 7) son:

1. Fase estacionaria
2. Fase móvil
3. Detectores de conductividad
4. Supresor de iones

Fase estacionaria

Las fases estacionarias deben de cumplir los requisitos como el poseer una distribución granulométrica, comprimida, tener una gran superficie específica, presentar resistencia mecánica, permanecer estables a pH ácidos o básicos y ser capaces de asegurar una transferencia rápida de iones.

Copolímeros de síntesis

Las fases estacionarias más habituales se obtienen a partir de copolímeros de poliestireno/divinilbenceno reticulados y enlazados en superficie. Estas se presentan bajo la forma de partículas esféricas de un diámetro de algunos μm .

Para fijar los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ se hace reaccionar ácido sulfúrico concentrado sobre las partículas de polímeros de modo que sólo reaccionen los núcleos aromáticos accesibles al reactivo. En este caso se obtiene una fase enlazada muy ácida, llamada *catiónica fuerte*, en la cual el anión está fijado sobre el copolímero y el catión es móvil con otras especies catiónicas presentes en el eluente. La capacidad de intercambio es de algunos mmol/g (Rouessac, 2003).

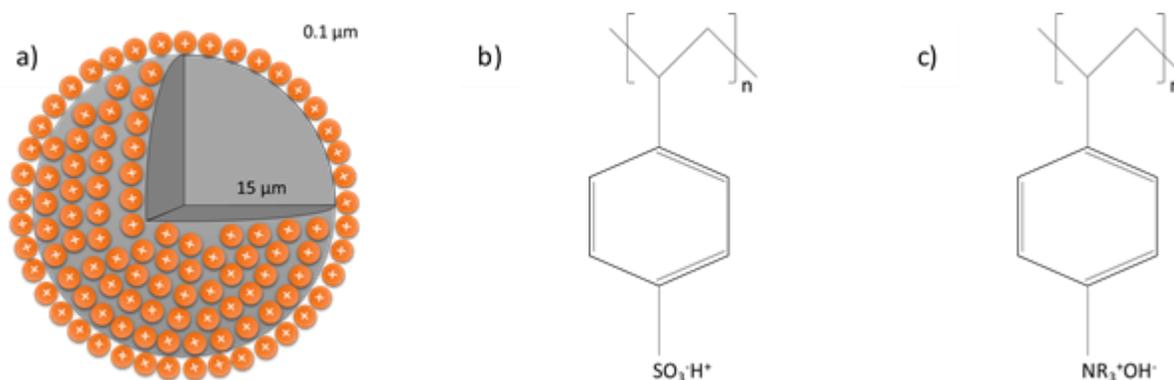


Figura 8 Fase estacionaria en Cromatografía Iónica. a) Esquema de una partícula esférica de poliestireno usada como intercambiador de cationes. b) Matriz de poliestireno transformada en resina intercambiadora de cationes o en c) resina intercambiadora de aniones (Rouessac, 2003).

Para realizar una resina aniónica partiendo del mismo copolímero, primero se procede a la clorometilación, que fijará $-\text{CH}_2\text{Cl}$ y, posteriormente, se hace reaccionar una amina terciaria o secundaria según la basicidad que se requiera en a la fase estacionaria (Rouessac, 2003).

Sílices modificadas

El gel de sílice puede servir igualmente de soporte para fijar, mediante enlaces covalentes, las cadenas alquilfenilo portadoras de grupos sulfonados o amonio cuaternario. El desarrollo es similar al que se sigue para obtener las sílices modificadas de la HPLC. La separación se basa, en los coeficientes de distribución iónica y en los coeficientes de reparto (Rouessac, 2003).

Resinas peliculares

Un polímero llamado látex, preparado a partir de un monómero portador de funciones orgánicas se deposita en forma de minúsculas esferas agregadas (0.1-0.2 μm de diámetro) para obtener una película continua de 1 a 2 μm de espesor sobre un soporte impermeable. Este soporte está constituido por microesferas de sílice, vidrio o poliestireno con un diámetro de 25 a 50 μm (como se observa en la Figura 9) apropiado para alcanzar los equilibrios rápidos entre fases.

En el caso del soporte de poliestireno, el látex se fija por enlaces polares; los dobles enlaces restantes sirven para endurecer el material por reticulación (Rouessac, 2003).

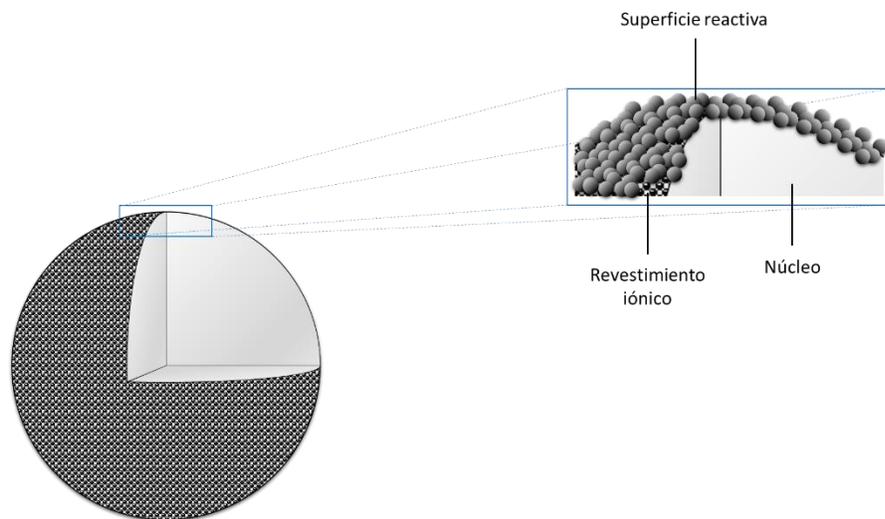
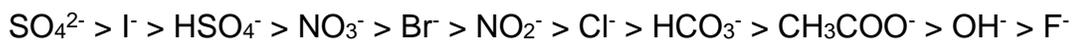


Figura 9 Resinas peliculares. Ejemplo de resina constituida por un núcleo duro sobre el cual se ha depositado un copolímero obtenido a partir de un monómero resultante de la reacción del ácido maleico sobre el 1,3-butadieno (Rouessac, 2003).

Un orden aproximado de selectividad típico de una resina de intercambio catiónico con una fase móvil ácida, donde existe una distribución de reacción de intercambio de acuerdo al siguiente orden (Harvey, 2000):



Un orden aproximado de selectividad típico de una resina de intercambio aniónico con una fase móvil básica, donde existe una distribución de reacción de intercambio de acuerdo al siguiente orden (Harvey, 2000):



Fase móvil

Los eluentes que sirven de fases móviles son disoluciones acuosas saturadas en iones salinos u orgánicos; en ocasiones se emplea un poco de metanol o acetona para facilitar la disolución de ciertas muestras. Por eso se debe considerar los siguientes parámetros y su influencia en la fase móvil:

Tabla 6 Efecto de los parámetros de la fase móvil (Quattrocchi, 1992).

VARIABLE	EFEECTO
Ph	La retención depende del pKa del soluto. Permite variar tanto la fuerza como la selectividad.
Fuerza iónica	A mayor fuerza iónica, mayor fuerza de elución (menor tiempo de retención). Escasa participación sobre la selectividad.
Contraión	A mayor valencia, mayor influencia (en proporción directa) sobre la fuerza iónica. El tipo de contraión (incluso a igual valencia) determina la fuerza de elución.
Temperatura	A mayor temperatura, mayor eficiencia y menor retención.
Capacidad de intercambio de la partícula	A mayor capacidad, mayor retención. Mayor capacidad requiere mayor fuerza iónica de la fase móvil.

Detectores de conductividad

A diferencia de los detectores espectrofotométricos, basados en la absorción UV-Vis o en la emisión de fluorescencia, usados en HPLC en los que la fase móvil no genera señal en el intervalo de medida, en CI se aplica un modo de detección particular, basado en la propiedad de los electrolitos de conducir la corriente eléctrica; se mide la conductancia de la fase móvil entre dos microelectrodos a la salida de la columna. Para poder hacer una medida directa es necesario utilizar un eluente con poca concentración de iones, que posea una débil conductancia y disponer de una celda a temperatura constante a 0.01°C, debido al efecto pronunciado de la temperatura sobre la conductancia. La celda de medida, colocada a la salida de la columna, es de un volumen muy reducido (alrededor de 2 µL) (Rouessac, 2003).

Se puede conocer la sensibilidad en la detección de un ión "X" con la siguiente ecuación:

$$\Delta K = C * Z * (\Lambda_X - \Lambda_E)$$

Ecuación 12

Donde la C es la concentración, Z el número de carga, Λ_X es conductancia del ión X y Λ_E es la conductancia de ión E.

Supresor de iones

En el interior de un eluyente fuertemente iónico, puede ser difícil distinguir la señal producida por las pequeñas concentraciones de iones del analito. Para mejorar la sensibilidad de este tipo de detección, se intercala, entre la columna y el detector, un dispositivo destinado a intercambiar por capturar los iones aportados por el electrolito, denominado supresor. Su fin es reemplazar los iones iniciales del eluyente por otros de conductividad más baja.

Los supresores más comunes son los de fibra o de micromembranas las cuales hacen que sus volúmenes muertos sean muy pequeños, del orden de 50 L y presentan una fuerte capacidad iónica. así mismo permiten la elución con gradiente de concentración, siendo la derivada de la línea de base despreciable (Rouessac, 2003).

Un ejemplo de mayor claridad de la función del supresor es el siguiente:



Figura 10 Supresor químico con una columna de neutralización

Los productos obtenidos en la salida de la columna son el Na^+ , el K^+ y la fase móvil en este caso el HCl; esto quiere decir que el Na^+ y el K^+ va acompañado de iones H^+ . Estos iones son removidos al momento de entrar al supresor, el cual está constituido por una resina aniónica donde el ión móvil es el OH^- . Los iones Cl^- se fijan en el supresor desplazando a los iones OH^- que reaccionan con los H^+ para dar agua. Como resultado se obtienen las especies Na^+OH^- y K^+OH^- , los iones H^+ y Cl^- habrán desaparecido y la detección de los iones Na^+ y K^+ se favorece.

4.5 VALIDACIÓN Y CONFIRMACIÓN DE UN MÉTODO

Las mediciones analíticas se ajustan a un objetivo en el caso de la UGFG es la caracterización de zonas geotérmicas a través del análisis geoquímico. Las organizaciones que realizan estas mediciones analíticas deben de garantizar que los resultados que brinden sean de calidad y asegurar su veracidad, por lo cual los métodos deben de ser validados, es decir, los métodos y equipos utilizados sean calificados y competentes para realizar la tarea demostrando que los análisis sean correctos

De acuerdo con la entidad mexicana de acreditación (EMA) los métodos que se utilizan en el desarrollo de las actividades dentro de un laboratorio deben de ser validados o confirmados. En la NMX-EC-17025-IMNC-2006 sección 5.4.2, hace referencia a los métodos normalizados, es decir, todos aquellos métodos que han sido publicados en normas internacionales, regionales o nacionales, por organizaciones técnicas reconocidas, o en libros o revistas científicas especializados, o especificados por el fabricante del equipo. Mientras que los métodos no normalizados son aquellos que fueron desarrollados por el laboratorio o un método normalizado modificado, ampliado o usado fuera de su alcance.

Parámetros de desempeño

Para el desarrollo eficaz de la validación o confirmación se requiere conocer las definiciones de cada uno de los parámetros que se requieren demostrar para el fin. Así mismo se requiere conocer el proceso de trabajo y los datos a reportar. Para esto se utiliza como guía de los **Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos** de la Comisión de Control Analítico y Ampliación de Cobertura, que se reportan en la COFEPRIS.

Los parámetros son los siguientes:

1. **Incertidumbre:** estimación que caracteriza el intervalo de valores, dentro de los cuales se encuentra el valor convencionalmente verdadero de la magnitud medida.
2. **Intervalo de trabajo:** intervalo comprendido entre las concentraciones superior e inferior (incluyendo dichas concentraciones) y para las que se han demostrado que el analito es cuantificado con un nivel satisfactorio de repetibilidad, recuperación y linealidad.
3. **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.

4. **Límite de cuantificación:** es la concentración más baja a la cual el analito puede cuantificarse con una precisión y veracidad aceptables bajo las condiciones experimentales establecidas.
5. **Límite de detección:** es la concentración más baja a la cual se puede detectar el analito, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones experimentales establecidas.
6. **Recuperación o recobro:** cantidad del analito recuperada en la porción de muestra o muestra adicionada cuando esta es conducida a través del método analítico completo, y que permite evaluar la eficiencia de la extracción, proceso de preparación e interferencias que puedan existir al aplicarlo. Se expresa en términos de porcentaje.
7. **Repetibilidad:** grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea por un solo analista, usando los mismos instrumentos y métodos en intervalos cortos de tiempo.
8. **Reproducibilidad (precisión intermedia):** grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea por dos analistas o instrumentos diferentes, usando el mismo método en diferentes días.
9. **Robustez:** es la medida de la capacidad del método analítico de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas variaciones (efecto de cambio en las condiciones) en los parámetros del mismo, proporcionando un índice de su confiabilidad durante su uso normal.
10. **Selectividad:** es la capacidad de un método analítico para medir solamente lo que se pretende que se mida.
11. **Sensibilidad:** es el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Es la pendiente del intervalo de trabajo y cuanto mayor es esta, mayor es la sensibilidad del método.
12. **Sesgo:** es la diferencia entre el valor promedio obtenido de los resultados de prueba con respecto un valor de referencia aceptado o conocido.

Se aplican diferentes criterios para llevar a cabo la validación o confirmación de un método fisicoquímico. Por lo cual se debe considerar si es un método normalizado o no, de qué tipo

de prueba se trata y la matriz con la que se desarrollarán las pruebas. En las tablas siguientes se muestra las diferentes clasificaciones en las que se puede trabajar.

La primera clasificación que se tiene es si es un *método normalizado* o *no normalizado*, y como una siguiente categoría si es un procedimiento fisicoquímico o físico.

Tabla 7 Parámetros recomendados de acuerdo con los métodos normalizados y no normalizados conforme **Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos** de la Comisión de control analítico y ampliación de cobertura, reportados en la COFEPRIS. (X parámetro que se lleva a cabo para la prueba)

PARÁMETRO	MÉTODOS NORMALIZADOS		MÉTODOS NO NORMALIZADOS	
	Fisicoquímicos	Físicos		Fisicoquímicos
		Cuantitativos	Cualitativos	
Intervalo lineal y de trabajo	X		X	
Límite de detección	X		X	
Límite de cuantificación	X		X	
Recuperación	X		X	
Sesgo	X		X	
Repetibilidad	X	X	X	
Reproducibilidad	X	X	X	
Incertidumbre	X	X	X	
Sensibilidad			X	
Selectividad			X	
Robustez			X	

La segunda clasificación se lleva al catalogar el tipo de prueba que se realiza para el método (Tabla 8):

Tabla 8 Tipos de prueba y metodología que se desarrolla conforme **Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos** de la Comisión de control analítico y ampliación de cobertura, reportados en la COFEPRIS.

TIPO DE PRUEBA	METODOLOGÍA
Espectrofotométrica	Espectrofotometría UV-Visible Turbiedad Absorción atómica (AA) Plasma inductivamente acoplado (ICP)
Cromatográfica	Cromatografía de líquidos (HPLC) Cromatografía de gases (GC) Cromatografía de Líquidos-Masas (HPLC-MS) Cromatografía de Gases-Masas (GC-MS)

Potenciométrica	pH Aniones y cationes por la técnica de ion selectivo Conductimetría
Volumétrica	Valoraciones por titulación (manual y automática)
Gravimétrica	Pérdida por secado Residuo de ignición
Física (cuantitativa)	Materia extraña Densidad relativa Disolución Desintegración Índice de refracción Rotación óptica Punto de fusión Polarimetría Espectrometría de Infrarrojo Variación de volumen Uniformidad de dosis Osmolaridad Temperatura de fusión Dispositivos médicos Color Viscosidad Temperatura de fusión, etc.
Física (cualitativa)	Pruebas límites de cloruros, fosfatos, hierro, fluoruros, sulfatos, etc. Metales pesados (cualitativa) Inhibidores (formaldehído, sales cuaternarias, oxidantes, derivados clorados, etc.

Lo siguiente es conocer los parámetros que se recomienda utilizar para el desarrollo de la validación o confirmación por tipo de prueba (Tabla 9):

Tabla 9 Parámetros recomendados de acuerdo a los tipos de prueba conforme **Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos** de la Comisión de control analítico y ampliación de cobertura, reportados en la COFEPRIS. a Solo para análisis a nivel de trazas (ppm, ppb, ppt), b Solo métodos cualitativos, c Solo métodos cuantitativos, d Solo aplica para métodos no normalizados, e Solo para el análisis de aniones y cationes por ión selectivo

PARÁMETRO DE DESEMPEÑO	TIPO DE PRUEBA					
	Espectro-fotométrica	Cromatográfica	Potenciométrica	Volumétrica	Gravimétrica	Física
Intervalo lineal y de trabajo	X	X	X	X	X	
Límite de detección	X ^a	X ^a				X ^b
Límite de cuantificación	X ^a	X ^a	X ^a	X ^a	X ^a	

Recuperación	X	X		X	X	
Sesgo	X	X	X	X	X	
Repetibilidad	X	X	X	X	X	X ^c
Reproducibilidad	X	X	X	X	X	X ^c
Incertidumbre	X	X	X	X	X	X ^c
Sensibilidad	X ^d	X ^d	X ^{d,e}	X ^e	X ^d	
Selectividad	X ^d	X ^d	X ^{d,e}	X	X	X ^b
Robustez	X ^d	X ^d	X ^d	X ^d	X ^d	X ^d

Una vez que se lleva a cabo la parte experimental y se realiza un tratamiento de datos, los cuales deben de cumplir con los criterios de aceptación que son propuestos por el laboratorio (Tabla 10):

Tabla 10 Criterios de aceptación por cada parámetro realizado, criterios de acuerdo a la Unidad Geoquímica de Fluidos Geotérmicos (UGFG).

PARÁMETRO	CRITERIOS DE ACEPTACIÓN
Intervalo lineal	Comportamiento lineal en la gráfica de concentración vs respuesta analítica.
Intervalo de trabajo	Coeficiente de determinación sea $r^2 \geq 0.98$
Límite de cuantificación	Menor o igual al nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo, obteniéndolo con: $LC = \frac{10 * S}{m}$ S= desviación estándar, m= pendiente (datos que provienen de la recolección de datos concentración vs señal del equipo).
Límite de detección	Obtenerlo con: $LD = \frac{3.3 * S}{m}$ S= desviación estándar, m= pendiente (datos que provienen de la recolección de datos concentración vs señal del equipo).
Recuperación	La recuperación deberá estar en un intervalo del 90-110%
Repetibilidad	Tendrá un coeficiente de variación de menor igual al 5%
Reproducibilidad	Tendrá un coeficiente de variación de menor igual al 5%
Robustez	Si el conjunto de los factores no influye en el resultado y por tanto el método es robusto.

Para el caso de la incertidumbre, no tiene un criterio de aceptación porque reporta un intervalo de concentración dentro del cual está el promedio con un nivel de significancia.

La recopilación de toda esta información permitirá que se lleve a cabo un protocolo e informe de validación o confirmación del método de trabajo.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para lograr el objetivo de esta tesis se desarrolla el trabajo en cuatro partes; 1) el muestreo, 2) protocolo para la determinación de iones mayores por la técnica de cromatografía iónica, y 3) el análisis de resultados. En este capítulo se describe las técnicas aplicadas al desarrollo de las primeras dos partes.

La validación de estos análisis químicos servirá de sustento para la interpretación geoquímica de aguas geotérmicas y subterráneas de la tesis de Blanca Sofía Amézaga Campos del posgrado en Ciencias de la Tierra. Se define la zona geográfica de la ciudad de Celaya, Guanajuato, para el estudio de aguas subterráneas; por lo cual se preparó material para la recolecta de 20 muestras, para fines prácticos en la presente tesis se muestran las temperaturas de descarga.

Tabla 11 Datos de las muestras recolectadas de la zona de estudio en Celaya, Guanajuato por la I.G. Amezaga

No. Muestra	Clave de la muestra	Temperatura de descarga	Tipo de descarga
1	GCR2	48.3	Pozo
2	GCRq	29.0	Pozo
3	GACL	60.4	Pozo
4	GCCCap	15.5	Manantial
5	GCCCamp	46.6	Pozo
6	GCI OF	31.5	Pozo
7	GCJau	39.0	Pozo
8	GC1OA	30.0	Pozo
9	GCCCama	31.1	Pozo
10	GCGalv	31.3	Pozo
11	GCCant	28.5	Pozo
12	GCIO	48.0	Pozo
13	GCT19A	17.7	Pozo
14	GCGH	32.5	Pozo
15	GCSMO	28.0	Pozo
16	GCEX	32.2	Pozo
17	GCICantera	36.6	Pozo
18	GCNthai	45.7	Pozo
19	GAClaja	60.4	Pozo
20	GC3G	35.0	Pozo

La metodología que se lleva a cabo analiza los iones mayoritarios: el ión fluoruro, ión cloruro, ión nitrito, ión sulfato, ión bromuro, ión nitrato, ión fosfatos, ión litio, ión sodio, ión potasio, ión magnesio y ión calcio. Durante el desarrollo de esta tesis serán nombrados como fluoruros, cloruros, nitritos, sulfatos, bromuros, nitratos, fosfatos, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio.

5.1 MUESTREO

Para el buen desarrollo de un muestreo se tiene que llevar a cabo el lavado de material, la verificación de los equipos de campo y la preparación de reactivos y material.

Lavado de material

Para el muestreo se requieren como mínimo de 20 frascos de PVC de 60 mL para aniones, 20 frascos de PVC de 60 mL para cationes y 20 jeringas con capacidad de 60 mL. Este material es lavado conforme a las siguientes instrucciones (Moreno Ramírez, 2007):

- a) El material se deberá introducir en un contenedor hermético con una solución de detergente Hyclin-Plus al 10% v/v, dejar actuar por 8 horas.
- b) Enjuagar con agua Tipo I retirando por completo el detergente.
- c) Secar a temperatura ambiente, colocando y cubriendo el material con papel secante.
- d) Guardar en bolsas resellables.

Verificación de equipos

Para los requerimientos de las muestras se utiliza el multiparámetro, el cual nos permite conocer la temperatura (de la muestra), la conductividad, el pH y TDS (total de sólidos disueltos).

Se realizó la verificación de acuerdo al manual del Multiparámetro sensION™ MM 150 de la marca Hach con las siguientes soluciones:

Conductividad	pH
147 $\mu\text{S/cm}$	4
1413 $\mu\text{S/cm}$	7
12880 $\mu\text{S/cm}$	10

Preparación de reactivos y material

Se preparan los materiales y reactivos (en cajas de plástico para evitar el maltrato) que se necesitan en el momento del muestreo:

- a) 20 acrodiscos de PES de 0.45 μm (se utiliza un acrodisco por cada punto de muestreo).
- b) 20 frascos identificados para aniones (ANI).
- c) 20 frascos identificados para cationes (CAT)
- d) 20 jeringas de 60 mL.
- e) Agua Tipo I
- f) Bolsas resellables.
- g) Colocar en un frasco tipo gotero HNO_3 Ultrex II para la acidificación de las muestras para el análisis químico de cationes.
- h) Multiparámetro sensION™ MM150
- i) Papel secante.
- j) Piseta
- k) Tiras de Papel pH con escala de 0 a 14.
- l) Tiras de Parafilm
- m) Vaso de precipitado de plástico 1L.

Una vez que se llega al sitio de muestreo se debe sacar el equipo y material a utilizar, realizando primero la recolecta de la muestra y por último los parámetros fisicoquímicos, recordando que se debe de evitar la contaminación causada por el medio ambiente, otras muestras, etc.

Muestreo para aniones

- a) Se toma la muestra desde su salida con un vaso de precipitado de 1L se deja circular el agua.
- b) Con la jeringa de 60 mL se toma
- c) a la muestra desde el fondo del recipiente.
- d) Se coloca el acrodisco en la punta de la jeringa y se procede a filtrar y llenar el recipiente (frasco ANI).
- e) Cerrar el frasco, terminando de sellar con Parafilm.

Muestreo para cationes

- a) Se toma la muestra desde su salida con un vaso de precipitado de 1L se deja circular el agua.
- b) Con la jeringa de 60 mL se toma la muestra desde el fondo del recipiente.
- c) Se coloca el acrodisco en la punta de la jeringa y se procede a filtrar y llenar el recipiente (frasco CAT).
- d) Se toma el pH de la muestra; si este es mayor a 2 se utilizará el HNO₃ para acidificarlo hasta lograr un pH=2.
- e) Cerrar el frasco, terminando de sellar con Parafilm.

Los frascos se guardarán en una bolsa resellable por punto, mientras que la jeringa y el acrodisco ocupados se guardarán en una bolsa de desechos (UNAM, UAY, CONACyT, & INE, 2004).

Una vez que se obtienen las muestras se deben de conservar de forma adecuada para su posterior análisis.

Almacenamiento y preservación de las muestras

La muestra debe encontrarse en un intervalo de temperatura entre 2°C y 5°C, por lo cual debe de mantenerse en refrigeración. Con el fin de obtener resultados confiables el análisis se debe realizar antes de 28 días una vez tomada la muestra (UNAM, UAY, CONACyT, & INE, 2004).

5.2 CONFIRMACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE IONES MAYORES POR LA TÉCNICA DE CROMATOGRAFÍA IÓNICA.

Conforme a la búsqueda de información bibliográfica se ha determinado que el **Método para la determinación de iones mayores por la técnica de cromatografía iónica** es proporcionado por el proveedor, en este caso Thermo Scientific, por lo cual se procede a realizar una confirmación del método.

Aplicación:

Determinación de iones mayores en muestras de agua subterránea.

Reactivos:

Los reactivos empleados para la confirmación de iones en aguas termales son:

- A. Agua tipo I
- B. Estándares

Tabla 12 Propiedades de la solución estándar para aniones y cationes.

Iones	Concentración	Pureza	Lote	Matriz	Marca	Caducidad
Fluoruros	1,000 µg/mL	>95%	1606138	Acuosa	High Purity Standards	01/04/2019
Cloruros	10,000 µg/mL	>95%	1631526	Acuosa	High Purity Standards	23/08/2018
Nitritos	1,000 µg/mL	>95%	1635123	Acuosa	High Purity Standards	06/06/2018
Sulfatos	10,000 µg/mL	>95%	1615416	Acuosa	High Purity Standards	23/08/2018
Bromuros	10,000 µg/mL	>95%	1615819	Acuosa	High Purity Standards	23/08/2018
Nitratos	1,000 µg/mL	>95%	1630915	Acuosa	High Purity Standards	06/12/2018
Fosfatos	1,000 µg/mL	>95%	1634206	Acuosa	High Purity Standards	06/12/2018
Litio	1,000 µg/mL	>95%	1612333	Acuosa	High Purity Standards	06/06/2018
Sodio	10,000 µg/mL	>95%	1618610	Acuosa	High Purity Standards	06/06/2018
Potasio	10,000 µg/mL	>95%	1635531	Acuosa	High Purity Standards	06/12/2018
Magnesio	10,000 µg/mL	>95%	1703133	Acuosa	High Purity Standards	06/12/2018
Calcio	10,000 µg/mL	>95%	1707619	Acuosa	High Purity Standards	06/12/2018

- C. Hidróxido de sodio

Presentación Perlas
Lote 0000041976
No. CAS 1310-73-2

- D. Ácido metanosulfónico

Presentación Líquido
Lote SHBF5115V
No. CAS 75-75-2

Equipo, instrumentos y materiales:

Los equipos e instrumentos empleados para el desarrollo de esta tesis se presentan en la Tabla 12:

Tabla 13 Equipos e instrumentos empleados para la confirmación del método analítico.

Equipo/Instrumento	Nombre comercial	Marca	Modelo	Número de serie
Agitador magnético	Cimarec 2	Thermolyne	SP46925	640930686501
Balanza analítica	Balanza Analítica Adventure	Ohaus	Adventure Pro Model AV264	B437031981
Campana de extracción	SD	SD	SD	SD
Cromatógrafo iónico	Bomba dual	Thermo Scientific	ICS-5000 ⁺ DP-5	14110427
	Detector/Modulo Cromatográfico	Thermo Scientific	ICS-5000 ⁺ DC-5	14112219
Columnas	Columna Cl para aniones	Thermo Scientific	Dionex IonPac™ AS11-HC	014079
	Columna Cl para cationes	Thermo Scientific	Dionex IonPac™ CS12A	034642
Micropipetas	Micropipeta de 100 µL	Eppendorf	Research plus	H13125D
	Micropipeta de 1 mL	Eppendorf	Research plus	P45290F
	Micropipeta de 5 mL	Eppendorf	Research plus	N28538D
Pre-columnas	Pre-columna Cl para aniones	Thermo Scientific	Dionex IonPac™ AG11-HC	014472
	Pre-columna Cl para cationes	Thermo Scientific	Dionex IonPac™ CG12A	036816
Sonicador	Ultrasonic Cleaner Set	Thermo Scientific	WUC-A02H	00833091060003
Supresor	Supresor Cl para aniones	Thermo Scientific	Dionex AERS 500	082540
	Supresor Cl para cationes	Thermo Scientific	Dionex CERS 500	082542

La lista de materiales que se utilizan a los para el desarrollo del método de trabajo son:

- A. Acrodisco tipo PES (Polietilensulfona) de 0.45 µm
- B. Barra de agitación
- C. Jeringa (Sin aguja) de 60 mL
- D. Matraz aforado de 1,000.00 mL (vidrio y plástico)

- E. Matraz aforado de 10.00 mL
- F. Navecilla
- G. Pipetas Berel 2 mL
- H. Piseta
- I. Puntas para micropipeta de 100 μ L
- J. Puntas para micropipeta de 1 mL
- K. Puntas para micropipeta de 5 mL
- L. Reservorio de fase
- M. Vaso de precipitado de 1 L
- N. Vaso de precipitado de 50 mL

Preparación de soluciones para la curva de calibración:

ANIONES

Fase móvil

Pesar con exactitud 1.2000 gramos de NaOH en perlas y transferir a un matraz volumétrico de 1,000.0 mL, llevar al aforo con agua tipo I y homogeneizarla con la ayuda del agitador magnético por 5 minutos. Filtrar esta solución a través de una membrana tipo PES 0.45 μ m. A continuación, sonicar por 30 min. Esta solución contiene una concentración aproximada de **30 mM** de NaOH.

Blanco

Preparar un blanco de agua tipo I.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, para concentraciones de iones en aguas subterráneas y termales, se realizarán 2 curvas de calibración: 1) la primera para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos, 2) la siguiente es para cloruros, sulfatos y fosfatos

Preparación de solución madre (**SM1**) para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.

Medir con exactitud el volumen designado del estándar de referencia (como se muestra en la siguiente Tabla 13) de fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos, transferir a un matraz

volumétrico de 50.0 ml, llevar al aforo con agua tipo I y mezclar. Esta solución contiene una concentración aproximada de **50 µg/mL** de los aniones indicados.

Tabla 14 Preparación de la SM1 (volumen del estándar y aforo) para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.

Estándar	Concentración del estándar (µg/mL)	Alícuota de la solución stock de referencia (mL)
Fluoruros	1,000	2.50
Nitritos	1,000	2.50
Bromuros	10,000	0.25
Nitratos	1,000	2.50
Aforo (mL)		50

Curva de Calibración para **SM1**

Para preparar las curvas de calibración de cada ión se debe medir exactamente el volumen de la solución madre (de concentración aproximada de **50 µg/mL**) para fluoruros, nitritos, sulfatos, nitratos y fosfatos, de acuerdo a la concentración deseada, como se explica en la Tabla 14:

Tabla 15 Preparación de la curva de calibración (volumen del SM1 y aforo) para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.

Nivel	Concentración (µg/mL)	Alícuota de la solución stock de referencia (mL)	Aforo (mL)
1	1	0.20	10.0
2	2	0.40	10.0
3	5	1.00	10.0
4	10	2.00	10.0
5	25	5.00	10.0

Filtrar con acrodisco tipo PES 0.45 µm.

Preparación de solución madre (**SM2**) para cloruros, sulfatos y fosfatos.

Medir con exactitud el volumen designado del estándar de referencia (como se muestra en la siguiente Tabla 15) de cloruros, sulfatos y fosfatos, transferir a un matraz volumétrico de 50.0 ml, llevar al aforo con agua tipo I y mezclar. Esta solución contiene una concentración aproximada de **500 µg/mL** de los aniones indicados.

Tabla 16 Preparación de la SM2 (volumen del estándar y aforo) para cloruros, sulfatos y fosfatos.

Estándar	Concentración del estándar (µg/mL)	Alícuota de la solución stock de referencia (mL)
Cloruros	10,000	2.50

Sulfatos	10,000	2.50
Fosfatos	1,000	25.00
	Aforo (mL)	50.0

Curva de Calibración para **SM2**

Para preparar las curvas de calibración de cada ión se debe medir exactamente el volumen de la solución madre (de concentración aproximada de **500 µg/mL**) para cloruros, sulfatos y fosfatos, de acuerdo a la concentración deseada, como se explica en la Tabla 16:

Tabla 17 Preparación de la curva de calibración (volumen del SM2 y aforo) para cloruros, sulfatos y fosfatos.

Nivel	Concentración (µg/mL)	Alícuota de la solución stock de referencia (mL)	Aforo (mL)
1	2	0.04	10.0
2	10	0.20	10.0
3	50	1.00	10.0
4	100	2.00	10.0
5	150	3.00	10.0
6	200	4.00	10.0
7	250	5.00	10.0

Filtrar con acrodisco tipo PES 0.45 µm.

Preparación de muestras de pozo

Medir con exactitud 2.0 ml de muestra y transferir a un matraz de 10.0 ml, llevar al aforo con agua Tipo I. Sonicar durante 5 minutos. Filtrar con acrodisco tipo PES 0.45 µm.

CATIONES

Fase móvil

Tomar con exactitud 1.300 mL de Ác. metanosulfónico y transferir a un matraz volumétrico de 1,000.0 mL, llevar al aforo con agua tipo I y homogeneizarla con la ayuda del agitador magnético por 5 minutos. Filtrar esta solución a través de una membrana tipo PES 0.45 µm. A continuación, sonicar por 30 min. Esta solución contiene una concentración aproximada de **20 mM** de Ác. Metanosulfónico.

Blanco

Preparar un blanco de agua tipo I.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, para concentraciones de iones en aguas subterráneas y termales, se realizarán 2 curvas de calibración: 1) la primera para litio y 2) la segunda es para sodio, potasio, magnesio y calcio.

Stock de Referencia de **Litio**

Medir con exactitud 2.5 mL de la referencia de litio y transferir a un matraz volumétrico de 25.0 ml, llevar al aforo con agua tipo I y mezclar. Esta solución contiene una concentración aproximada de **100 µg/mL** de litio.

Curva de Calibración para **Litio**

Para preparar las curvas de calibración de cada ión se debe medir exactamente el volumen de la solución madre (de concentración aproximada de **100 µg/mL**) para fluoruros, nitritos, sulfatos, nitratos y fosfatos, de acuerdo a la concentración deseada, como se explica en la Tabla 17:

Tabla 18 Preparación de la curva de calibración (volumen del stock de referencia y aforo) para litio.

Nivel	Concentración (µg/mL)	Alícuota de la solución stock de referencia (mL)	Aforo (mL)
1	0.50	0.05	10.0
2	2	0.20	10.0
3	5	0.50	10.0
4	10	1.00	10.0
5	25	2.50	10.0

Filtrar con acrodisco tipo PES 0.45 µm.

Preparación de solución madre (**SM1**) para sodio, potasio, magnesio y calcio.

Medir con exactitud el volumen designado del estándar de referencia (como se muestra en la siguiente Tabla 18) de sodio, potasio, magnesio y calcio, transferir a un matraz volumétrico de 50.0 ml, llevar al aforo con agua tipo I y mezclar. Esta solución contiene una concentración aproximada de **250 µg/mL** de los aniones indicados.

Tabla 19 Preparación de la SM1 (volumen del estándar y aforo) para sodio, potasio, magnesio y calcio.

Estándar	Concentración del estándar (µg/mL)	Alícuota de la solución stock de referencia (mL)
----------	------------------------------------	--

Sodio	10,000	1.25
Potasio	10,000	1.25
Magnesio	10,000	1.25
Calcio	10,000	1.25
Aforo (mL)		50

Curva de Calibración para **SM1**

Para preparar las curvas de calibración de cada ión se debe medir exactamente el volumen de la solución madre (de concentración aproximada de **250 µg/mL**) para sodio, potasio, magnesio y calcio, de acuerdo a la concentración deseada, como se explica en la Tabla 19:

Tabla 20 Preparación de la curva de calibración (volumen del SM1 y aforo) para sodio, potasio, magnesio y calcio.

Nivel	Concentración (µg/mL)	Alícuota de la solución stock de referencia (mL)	Aforo (mL)
1	0.05	0.02	10.0
2	2	0.08	10.0
3	10	0.40	10.0
4	50	2.00	10.0
5	100	4.00	10.0
6	150z	6.00	10.0

Filtrar con acrodisco tipo PES 0.45 µm.

Preparación de muestras de pozo

Medir con exactitud 2.0 ml de muestra y transferir a un matraz de 10.0 ml, llevar al aforo con agua Tipo I. Sonicar durante 5 minutos. Filtrar con acrodisco tipo PES 0.45 µm.

Desarrollo experimental:

Primeramente, se debe de establecer las condiciones bajo las cuales operara el equipo ya sea para aniones (Tabla 20) como para cationes (Tabla 21).

Tabla 21 Condiciones de operación para el análisis de aniones

Condiciones de operación	
Columna	Dionex Ion Pac™ AS11-HC (4x250 mm)
Fase Móvil:	NaOH 30 mM

Flujo:	1.5 mL/min
Temperatura de la columna:	35°C ± 1
Temperatura del detector:	35° C ± 1
Temperatura de la celda:	35°C ± 1
Supresor:	Dionex ASR 300 4mm
Voltaje del Supresor:	112 mA
Volumen de Inyección:	10 µL
Tiempo de Corrida:	20 min

Tabla 22 Condiciones de operación para el análisis de cationes

Condiciones de operación	
Columna	Dionex Ion Pac™ CS12A (4x250 mm)
Fase Móvil:	Ácido metanosulfónico 20 mM
Flujo:	1.0 mL/min
Temperatura de la columna:	25°C ± 1
Temperatura del detector:	25° C ± 1
Temperatura de la celda:	25°C ± 1
Supresor:	Dionex CSRS 300 4mm
Voltaje del Supresor:	59 mA
Volumen de Inyección:	25 µL
Tiempo de Corrida:	20 min

Posteriormente se estabiliza el equipo por un periodo de 90 minutos.

Dado que el método de ensayo es un método normalizado, los parámetros que se aplican para la confirmación se presentan en la Tabla 11, así mismo, en el Diagrama 1 se encuentra el desarrollo de la metodología a seguir.

Diagrama 1 -metodología de trabajo para la confirmación del método de aniones y cationes por cromatografía iónica.



6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la confirmación analítica de aniones (F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) y de cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) que se aplicará para el análisis en aguas naturales (geotérmicas y subterráneas).

Una vez concluido el desarrollo experimental se procede a extraer los resultados obtenidos en cada análisis, este proceso se lleva a cabo con la ayuda del software Chromeleon 7 Cobra Wizard (el cual es especializado para equipos de cromatografía iónica), en donde se obtienen los cromatogramas y las áreas de cada una de las inyecciones realizadas en el equipo.

Los resultados se presentarán en el siguiente orden:

- 1) Construcción de la curva de calibración para cada ión.
- 2) Identificación del rango lineal para cada ión.
- 3) Identificación del rango del trabajo.
- 4) Determinación del límite de detección y de cuantificación.
- 5) Determinación del porcentaje de recuperación y sesgo.
- 6) Repetibilidad.
- 7) Reproducibilidad.
- 8) Resultados del análisis de muestras.
- 9) Incertidumbre.

La forma como se aborda en este trabajo, se presentan los parámetros de desempeño para aniones y cationes.

1) CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CADA IÓN.

En la Figura 11 se presenta la señal analítica (áreas) para cada curva de calibración.

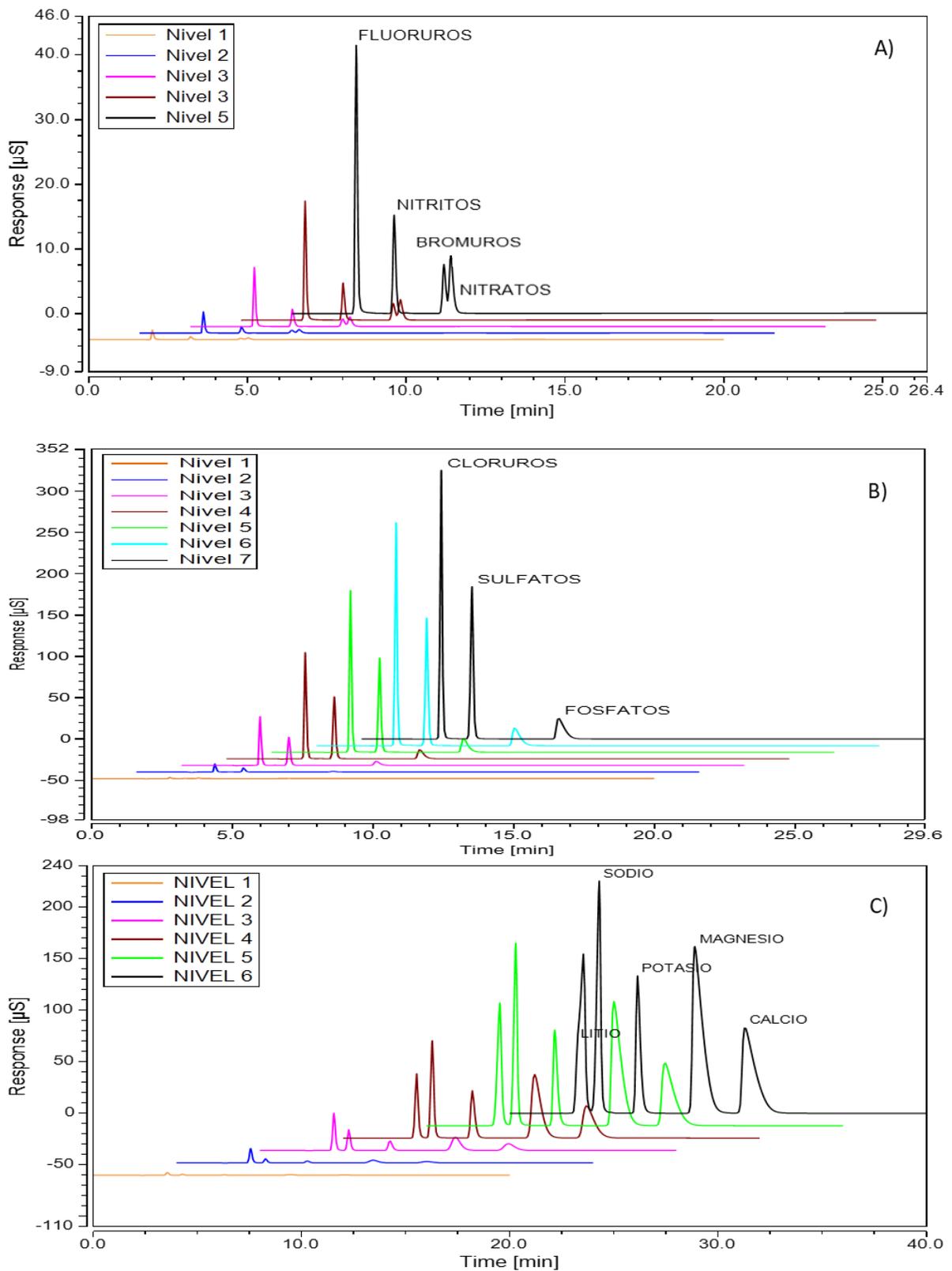
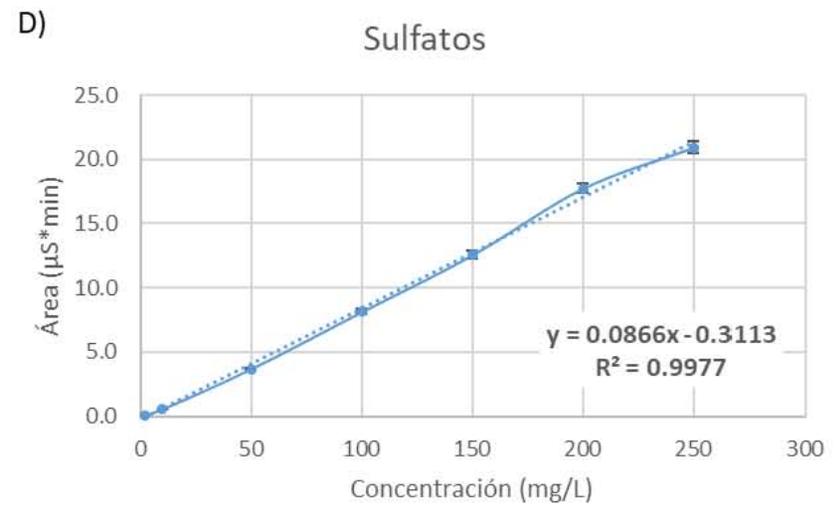
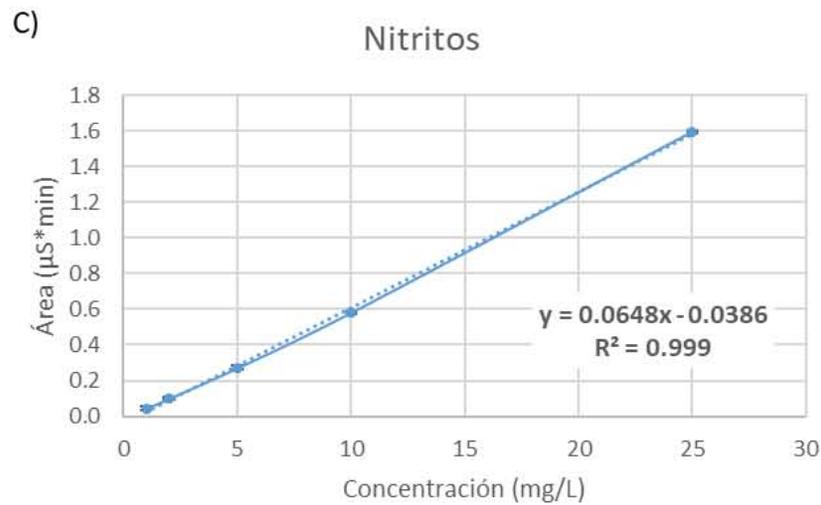
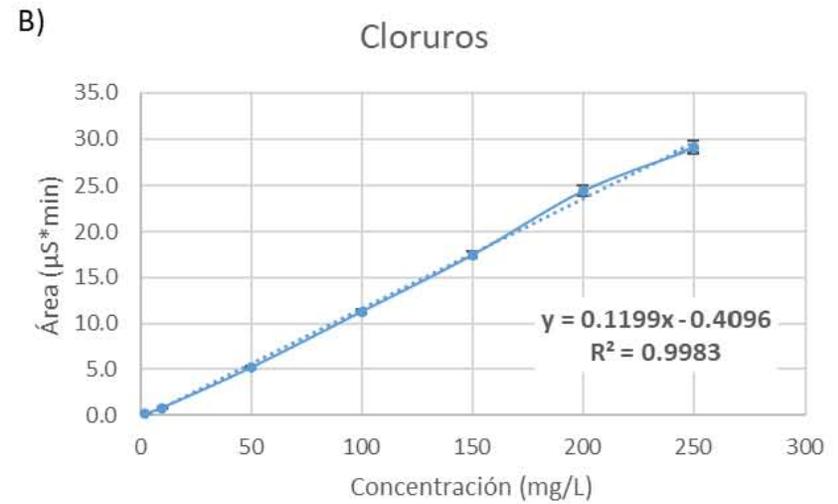
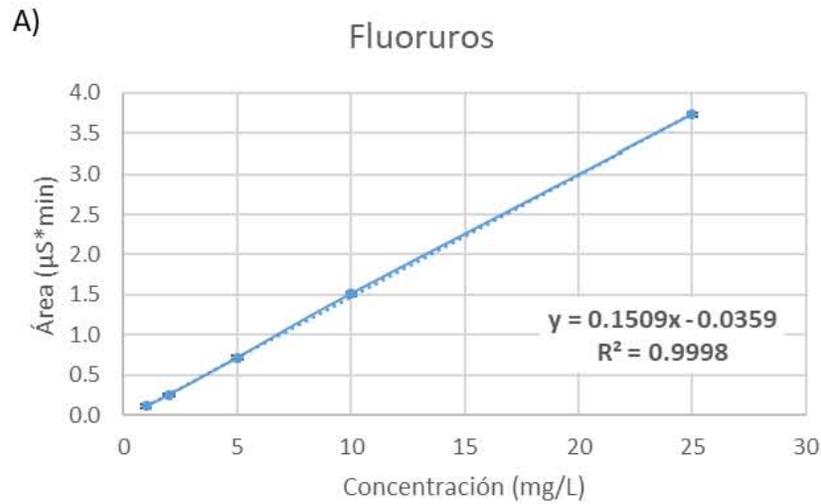
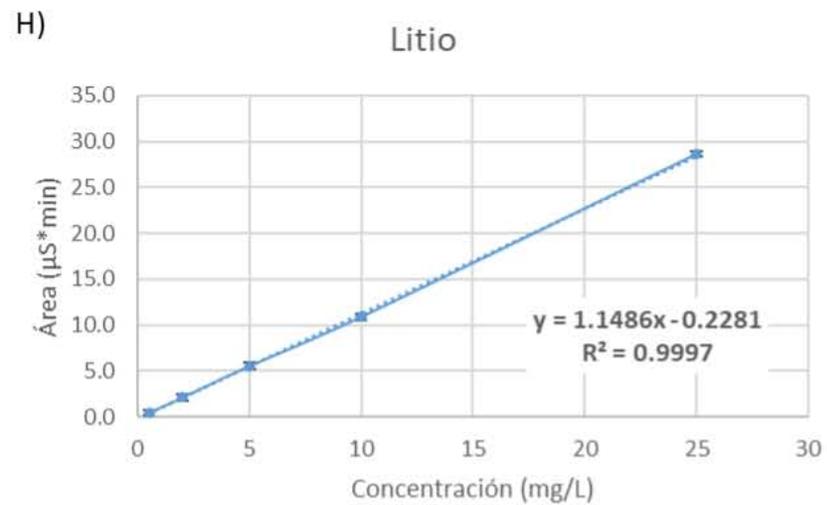
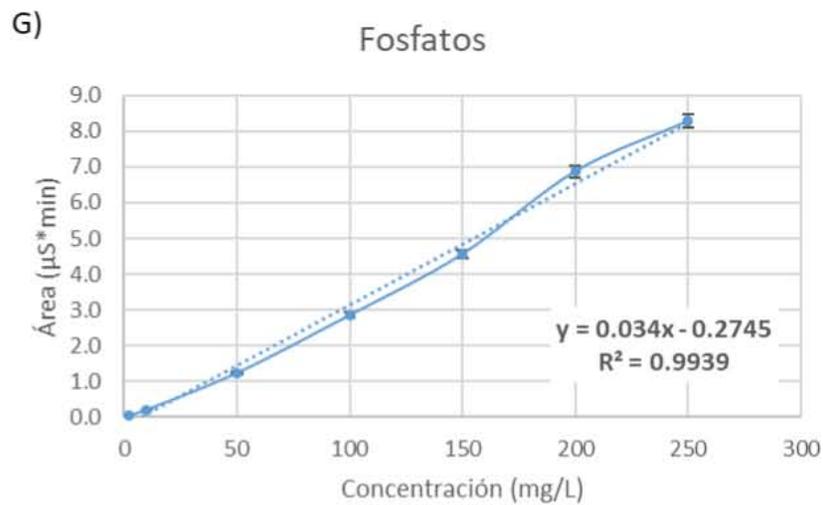
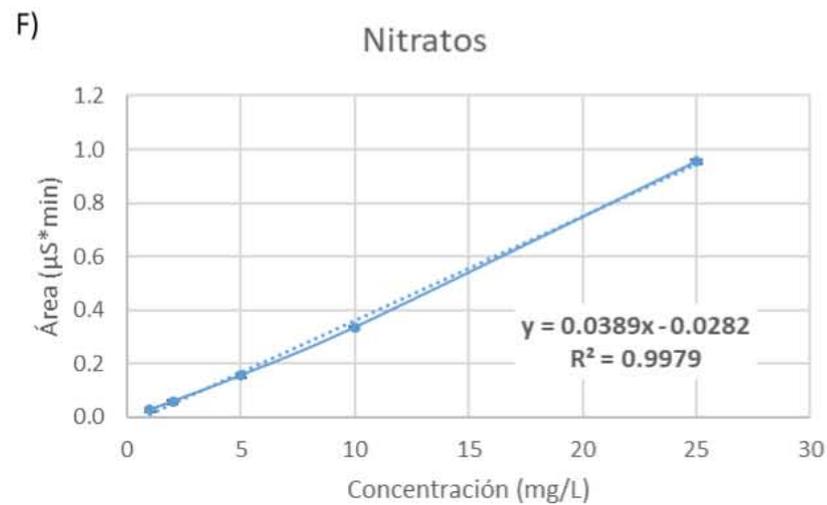
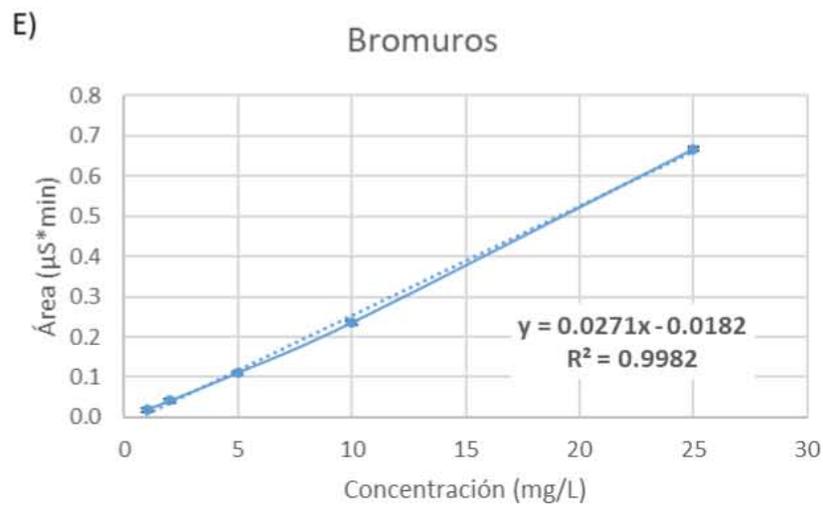


Figura 11 Cromatogramas obtenidos para cada una de las curvas de calibración realizadas: A) Curva para fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos. B) Curva para cloruros, sulfatos y fosfatos. C) Curva para litio, sodio, potasio, magnesio y calcio.

Las tablas de resultados de cada uno de los iones se encuentran en el Anexo 8.1, las cuales permitieron realizar las curvas de calibración para cada uno de los iones que se analizaron.





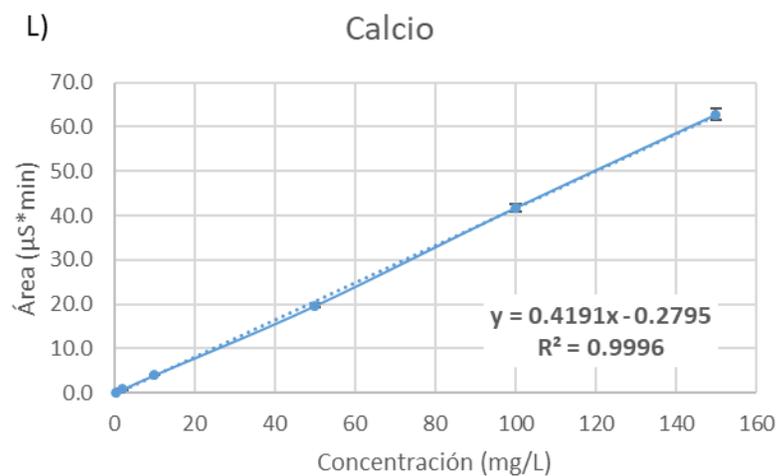
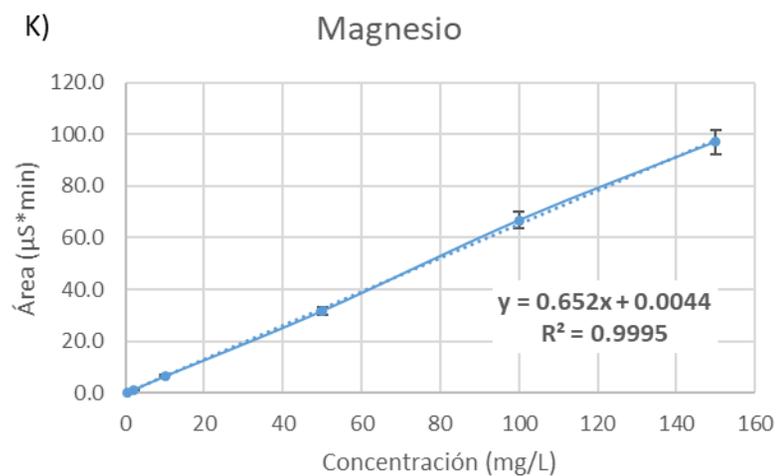
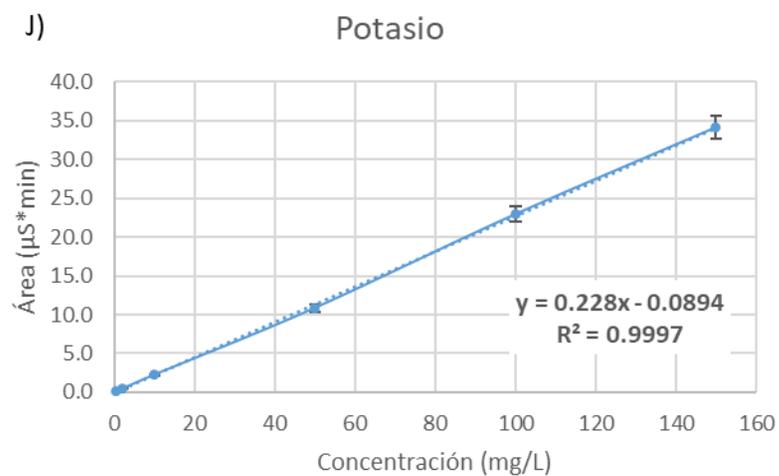
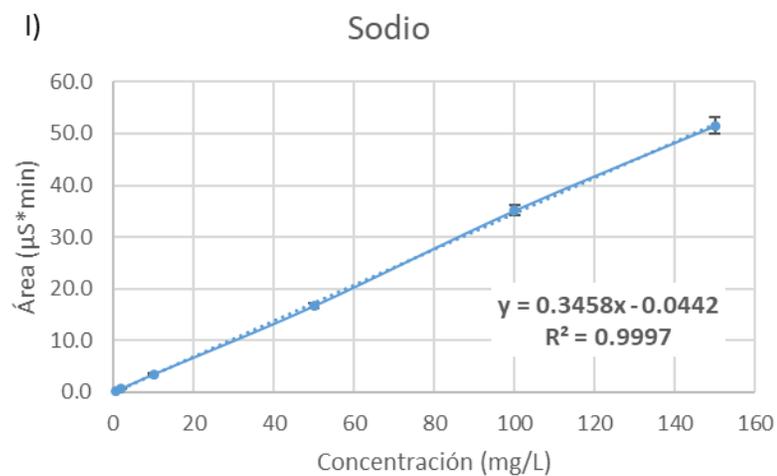


Figura 12 Curva de calibración para A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio para obtener la pendiente, ordenada al origen y el coeficiente de determinación. Las barras de sesgo indican la desviación estándar para cada punto de la curva de calibración.

A partir de los resultados de las curvas de calibración (la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente de determinación como se muestra en la Tabla 23) se pueden identificar parámetros el rango lineal para cada ión, el rango del trabajo, la determinación del límite de detección y de cuantificación y la determinación del porcentaje de recuperación y sesgo, como se ve a continuación.

Tabla 23 Análisis método de los mínimos cuadrados para las curvas de calibración de cada ión.

Estándar	Pendiente (m) ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Ordenada al origen (b) ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	Coficiente de determinación (r^2)
Fluoruros	0.151	-0.036	0.9998
Cloruros	0.120	-0.410	0.9983
Nitritos	0.065	-0.039	0.9990
Sulfatos	0.087	-0.311	0.9977
Bromuros	0.027	-0.018	0.9982
Nitratos	0.039	-0.028	0.9979
Fosfatos	0.034	-0.275	0.9939
Litio	1.149	-0.228	0.9997
Sodio	0.346	-0.044	0.9997
Potasio	0.228	-0.089	0.9997
Magnesio	0.652	0.004	0.9995
Calcio	0.419	-0.280	0.9996

2) IDENTIFICACIÓN DEL RANGO LINEAL PARA CADA IÓN.

Para la identificación del rango lineal es necesario observar la Figura 12, donde en cada gráfica se observa el comportamiento lineal que se existe entre la señal analítica y la concentración. En la Tabla 24 se recopila la información del rango en donde se observa una óptima linealidad.

Tabla 24 Rango lineal para cada ión.

Estándar	Rango lineal (mg/L)		
Fluoruros	1	a	25
Cloruros	2	a	150
Nitritos	1	a	25
Sulfatos	2	a	150
Bromuros	1	a	25
Nitratos	1	a	25
Fosfatos	2	a	150
Litio	0.5	a	25
Sodio	0.5	a	150
Potasio	0.5	a	150
Magnesio	0.5	a	150
Calcio	0.5	a	150

3) IDENTIFICACIÓN DEL RANGO DE TRABAJO PARA CADA IÓN.

Para la identificación del rango lineal es necesario que se cumpla el criterio de aceptación (el cual indica que el coeficiente de determinación debe de ser mayor a 0.98), esto nos indica que la señal analítica es proporcional a la concentración añadida. En la Tabla 25 se observa una buena linealidad en las concentraciones que fueron analizadas.

Tabla 25 Rango de trabajo para cada ión.

Estándar	Rango de trabajo (mg/L)		
Fluoruros	1	a	25
Cloruros	2	a	250
Nitritos	1	a	25
Sulfatos	2	a	250
Bromuros	1	a	25
Nitratos	1	a	25
Fosfatos	2	a	250
Litio	0.5	a	25
Sodio	2	a	150
Potasio	2	a	150
Magnesio	0.5	a	150
Calcio	0.5	a	150

4) DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN

Para poder determinar los límites de cuantificación (LC) y el límite de detección (LD) se debe de considerar los resultados de los blancos de agua Tipo I y la desviación estándar de cada solución madre. En la Tabla 26 se observa el resultado de cada análisis, conforme a la Ecuación 13:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{promedio})^2}{n - 1}} = [\mu S * min]$$

Ecuación 13 Desviación estándar.

Tabla 26 Resultado del análisis de blancos y su desviación estándar.

Repetición	Áreas ($\mu S * min$)		
	Fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos	Cloruros, sulfatos y fosfatos	Litio, sodio, potasio, magnesio y calcio.
Blanco 1	0.0006	0.0003	0.001
Blanco 2	0.0006	0.0002	0.001
Blanco 3	0.0000	0.0001	0.001
Blanco 4	0.0015	0.0002	0.002
Blanco 5	0.0004	0.0001	0.001
Blanco 6	0.0003	0.0002	0.001
Desviación estándar ($\mu S * min$)	0.0005	0.0001	0.0004

Para poder obtener los límites se deben de considerar las siguientes ecuaciones y los valores obtenidos en la Tabla 22.

$$LD = \frac{3.3 * S}{m} = \frac{3.3 * (\mu S * min)}{(\mu S * min)/(mg/L)} = \left[\frac{mg}{L} \right]$$

Ecuación 14 Limite de detección.

$$LC = \frac{10 * S}{m} = \frac{10 * (\mu S * min)}{(\mu S * min)/(mg/L)} = \left[\frac{mg}{L} \right]$$

Ecuación 15 Limite de cuantificación.

Con el desarrollo de la Ecuación 14 y la Ecuación 15 se obtienen los valores de la Tabla 27:

Tabla 27 Límite de detección y límite de cuantificación.

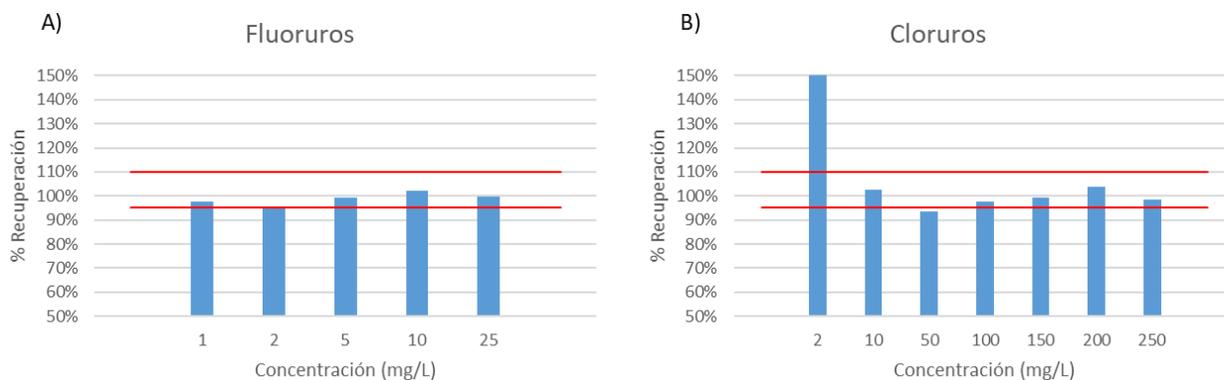
Estándar	Límite de detección (mg/L)	Límite de cuantificación (mg/L)
Fluoruros	0.011	0.034
Cloruros	0.002	0.006
Nitritos	0.026	0.079
Sulfatos	0.003	0.009
Bromuros	0.062	0.187
Nitratos	0.043	0.131
Fosfatos	0.007	0.022
Litio	0.001	0.004
Sodio	0.004	0.012
Potasio	0.006	0.018
Magnesio	0.002	0.006
Calcio	0.003	0.010

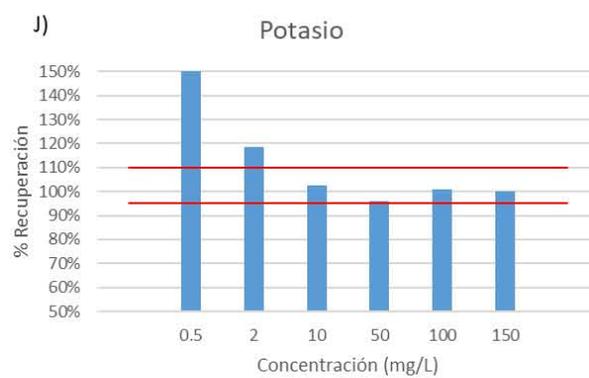
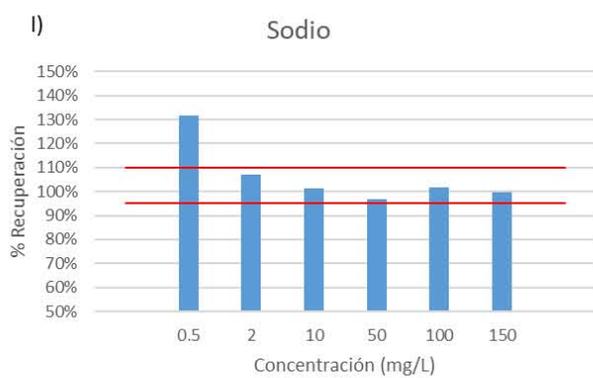
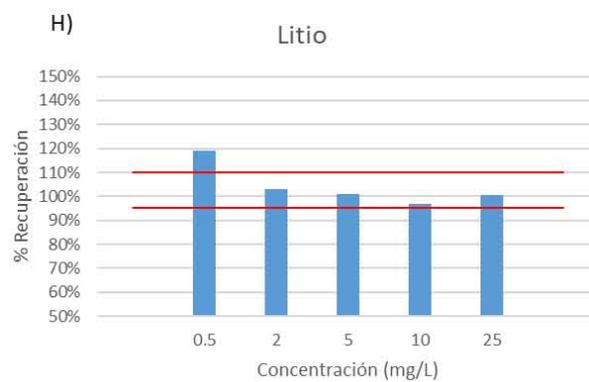
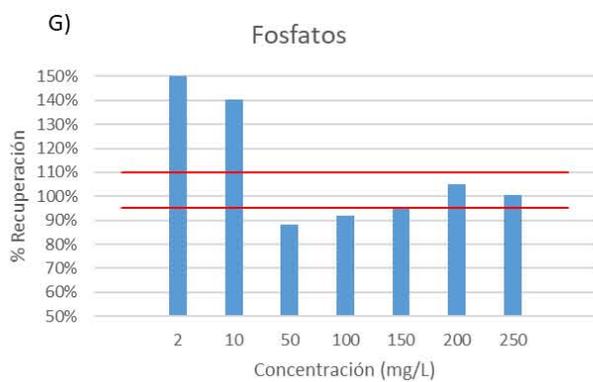
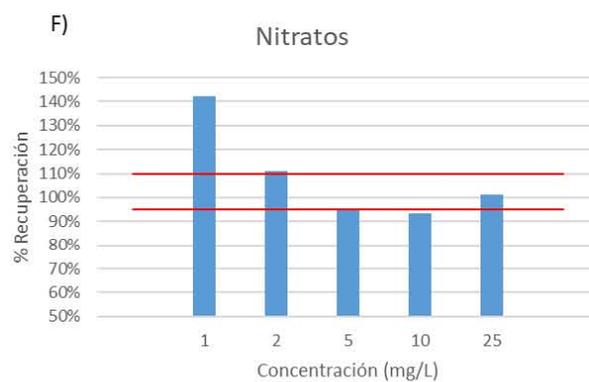
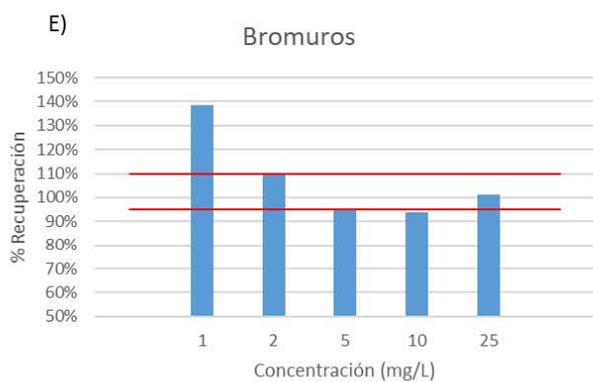
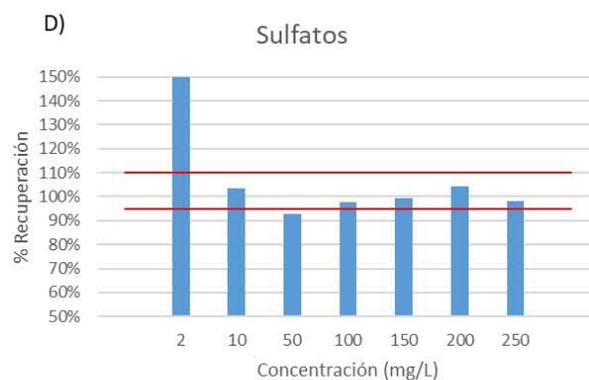
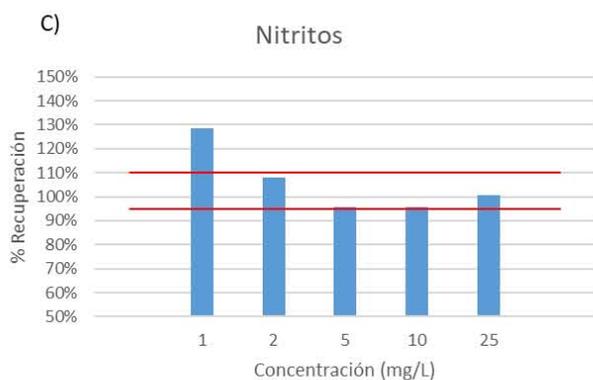
5) DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN Y SESGO.

Para la determinación del porcentaje de recuperación se debe de estimar la concentración obtenida a partir de la ecuación obtenida en la curva de calibración, la cual se compara con la concentración real como se observa en la Ecuación 16:

$$\%R = \frac{CR}{CT} * 100 = \frac{mg/L}{mg/L} * 100\% = \%$$

Ecuación 16 Porcentaje de recuperación





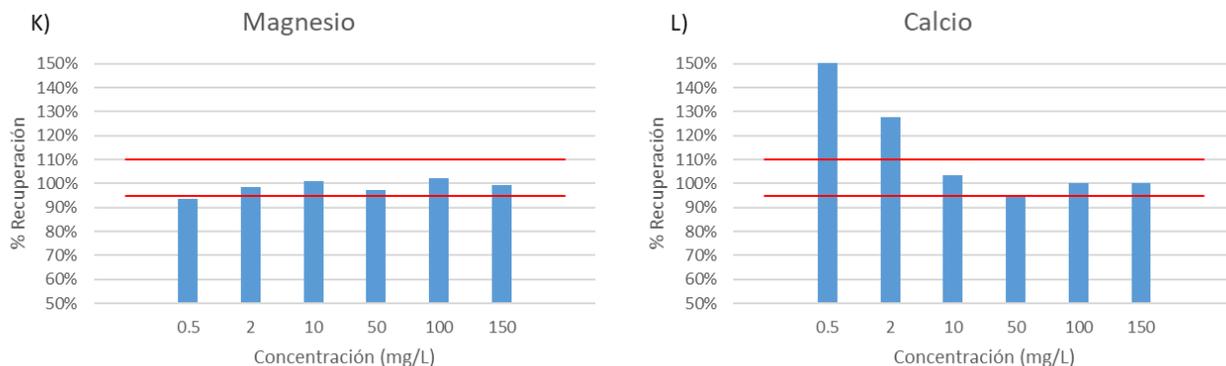


Figura 13 Gráficas para el porcentaje de recuperación para cada ión: A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio donde se observan los criterios de aceptación en un rango del 90% al 110%.

Como se observa en la Figura 13 los valores deben de estar en un intervalo del 90 al 110% para poder entrar en el criterio de aceptación, en donde no se cumple este criterio es necesario reevaluar las concentraciones que se deben de utilizar para formar la curva de calibración.

Los resultados del sesgo se pueden observar en el Anexo 8.1 fueron obtenidos con la Ecuación 17.

$$\Delta = P - CT = \left[\frac{mg}{L} \right]$$

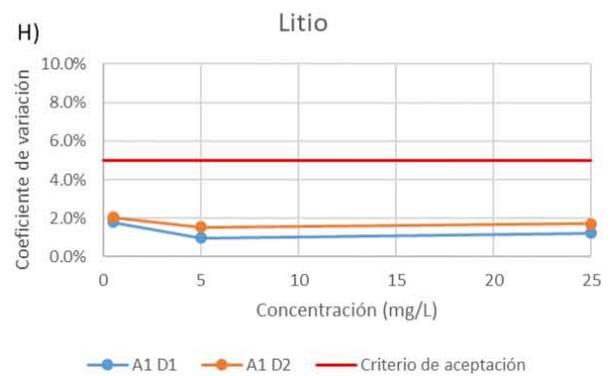
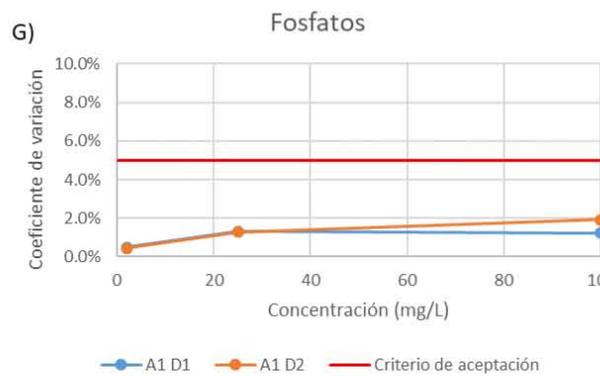
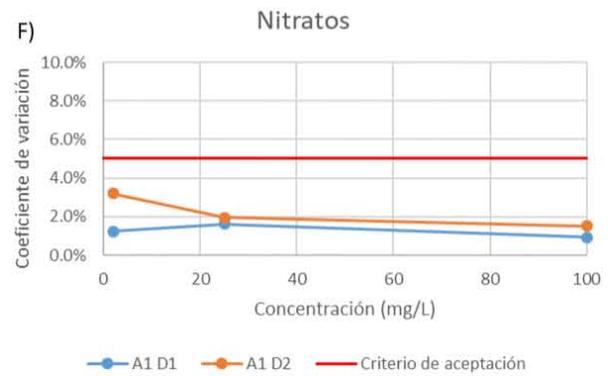
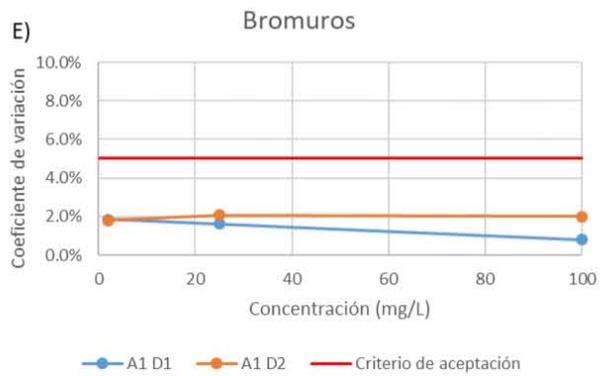
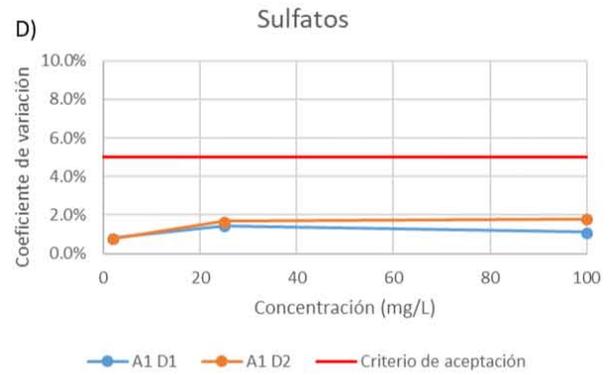
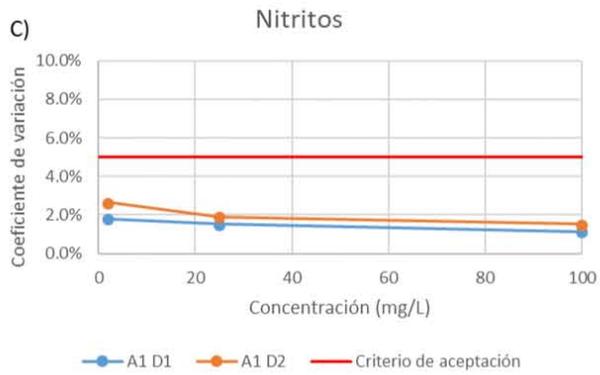
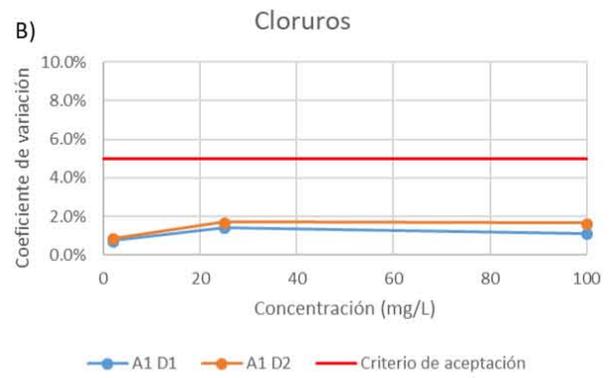
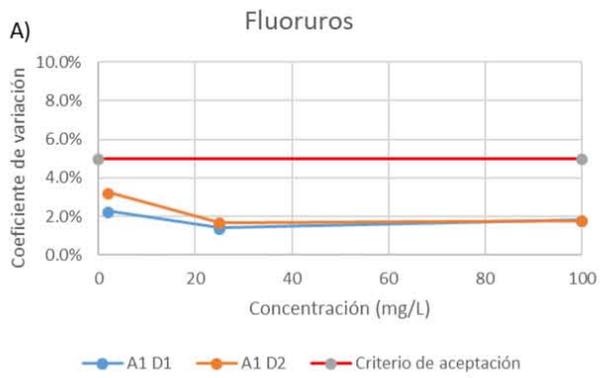
Ecuación 17 Sesgo

6) REPETIBILIDAD.

Para comprobar la repetibilidad del método es necesario comparar su desarrollo por el mismo analista en diferentes días, donde los resultados tengan un coeficiente de variación de menor igual al 5% con respecto al porcentaje de recuperación. Estos resultados se obtienen a partir de la Ecuación 18:

$$CV = \frac{\sqrt{\frac{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}{n(n-1)}}}{\frac{\sum CT}{n}} = \left[\frac{\mu S * \min}{mg/L} \right]$$

Ecuación 18 Coeficiente de variación



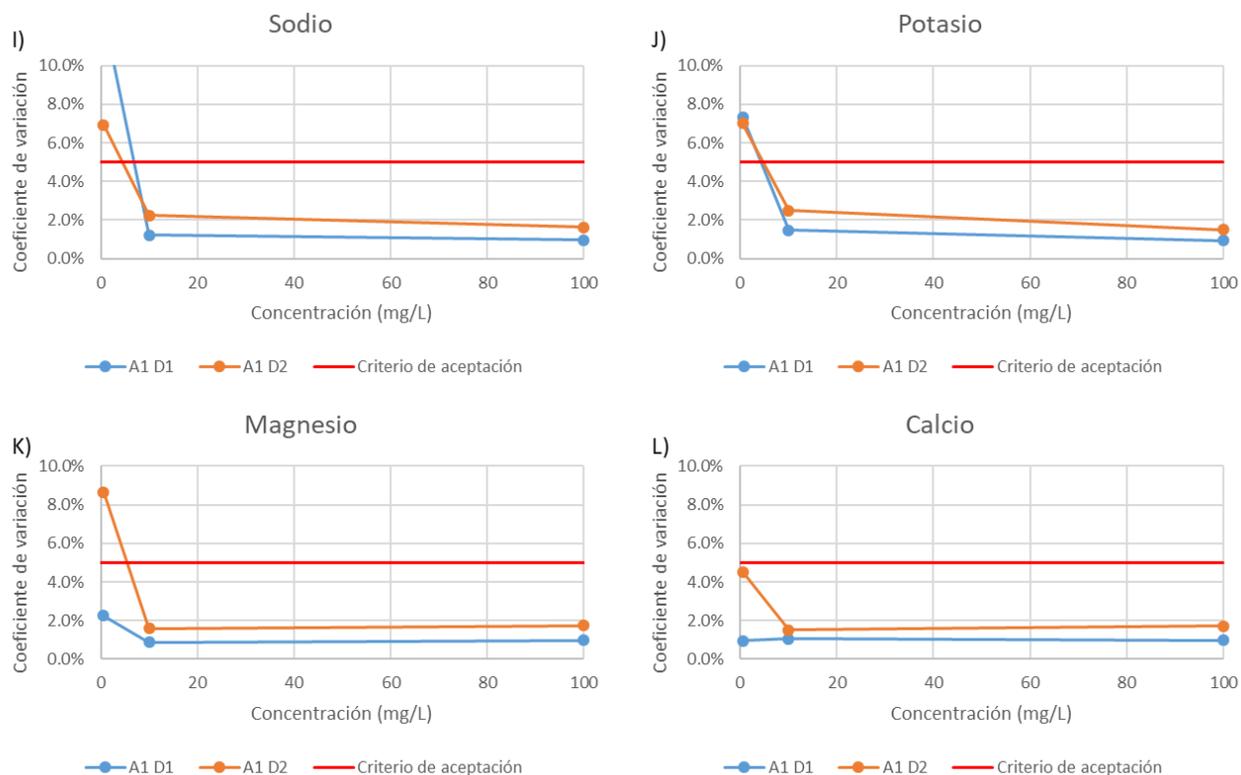
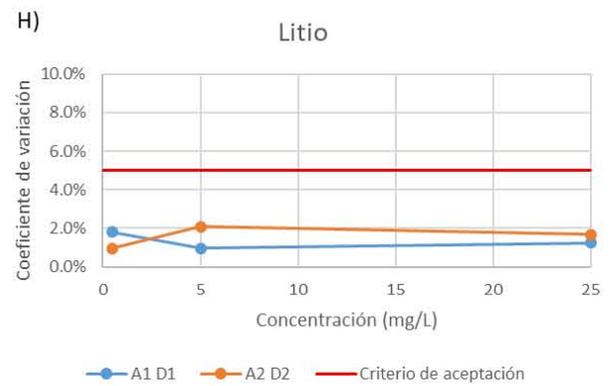
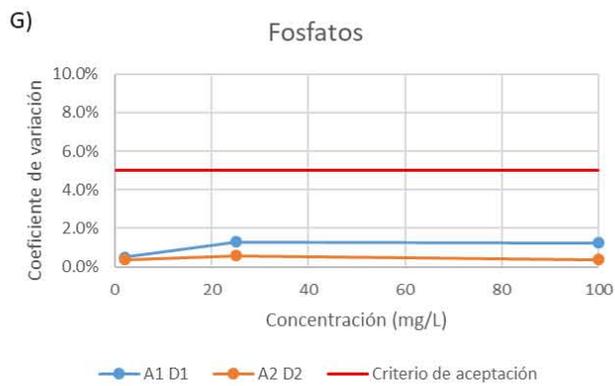
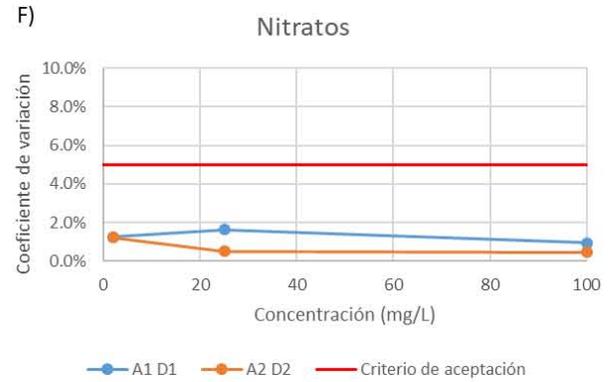
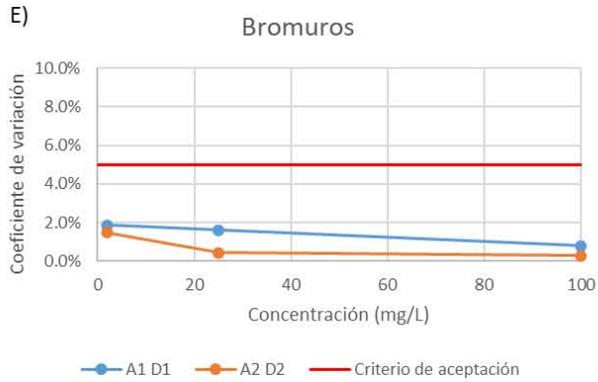
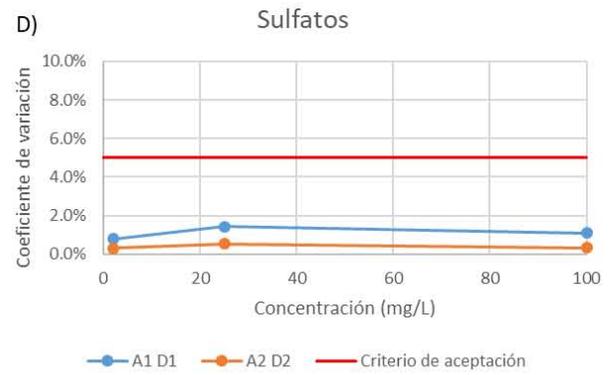
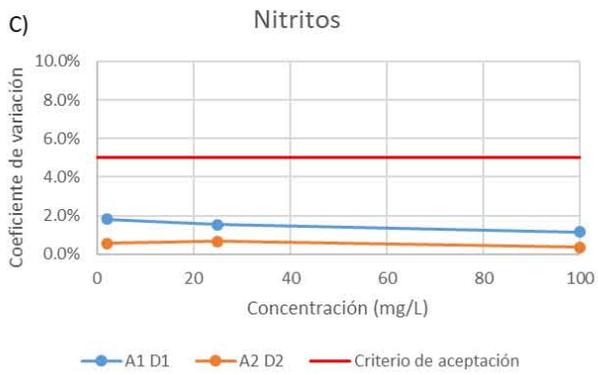
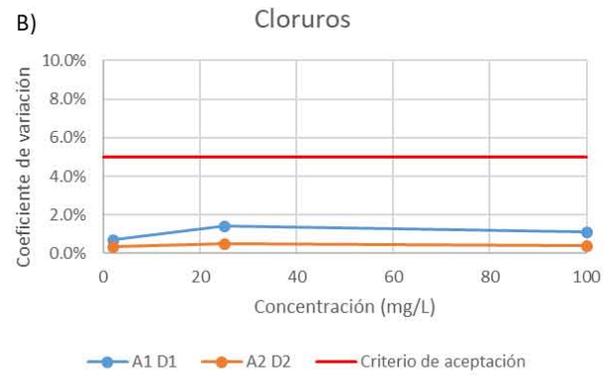
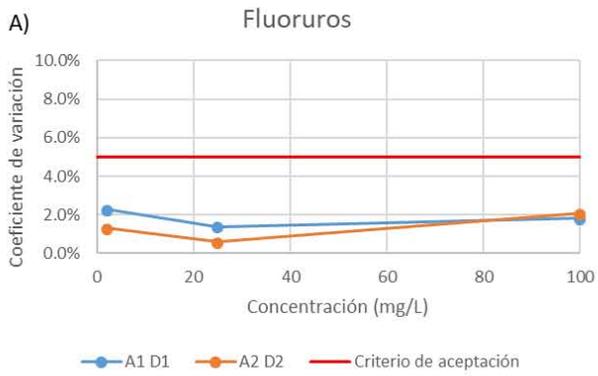


Figura 14 Gráficas para la repetibilidad para cada ión: A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio donde se observa el criterios de aceptación al 5%.

Como se observa en la Figura 14 los valores deben de estar por debajo del 5% para el coeficiente de variación para entrar en el criterio de aceptación, en donde no se cumple este criterio es necesario reevaluar las en las que se debe de trabajar.

7) REPRODUCIBILIDAD.

Para comprobar la reproducibilidad del método es necesario comparar su desarrollo por dos analistas en diferentes días, donde los resultados tengan un coeficiente de variación de menor igual al 5% con respecto al porcentaje de recuperación. Estos resultados se obtienen a partir de la Ecuación 18.



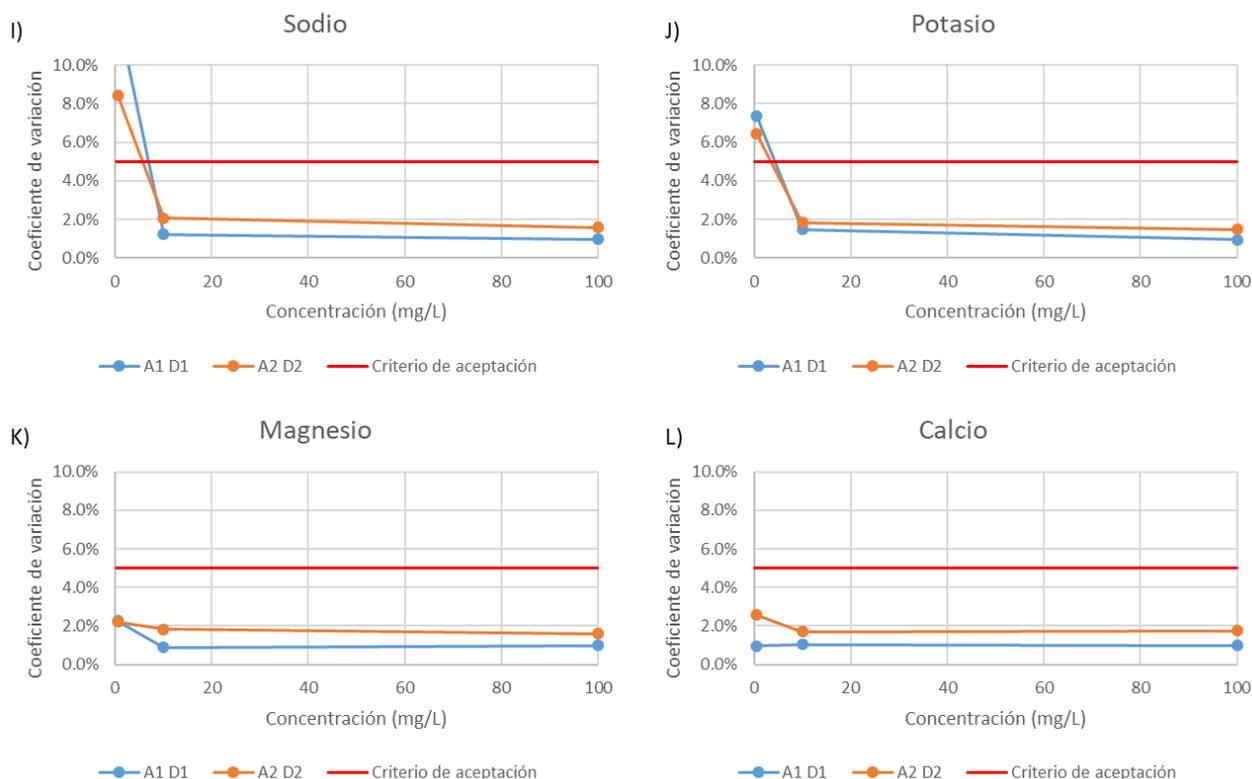


Figura 15 Gráficas para la reproducibilidad para cada ión: A)Fluoruros, B)Cloruros, C)Nitritos, D)Sulfatos, E)Bromuros, F)Nitratos, G)Fosfatos, H)Litio, I)Sodio, J)Potasio, K)Magnesio y L)Calcio donde se observa el criterios de aceptación al 5%.

Como se observa en la Figura 15 los valores deben de estar por debajo del 5% para el coeficiente de variación para entrar en el criterio de aceptación, en donde no se cumple este criterio es necesario reevaluar las en las que se debe de trabajar.

8) RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE MUESTRA.

Las muestras obtenidas de la zona de estudio fueron analizadas por el método analítico para la determinación de iones mayores en aguas geotérmicas y subterráneas por cromatografía iónica. Las áreas obtenidas se encuentran en el Anexo 8.1, con las cuales se calculan las concentraciones de cada ión a partir de las ecuaciones del Anexo 8.2, una vez obtenidas estas concentraciones e procede a calcular la concentración real a partir de la Ecuación 20 donde se considera el factor de dilución:

$$f = \frac{\text{Volumen final}}{\text{Volumen de la muestra}} = \frac{mL}{mL}$$

Ecuación 19 Factor de dilución (Núm. adimensional)

$$C_{real} = C * f = (mg/L)(mL/mL) = \left[\frac{mg}{l} \right]$$

Ecuación 20 Concentración real con el factor de dilución

En el Anexo 8.1 se encuentra las tablas con todos los resultados de las inyecciones mientras que en la Tabla 81 y Tabla 82 se encuentran los promedios de la concentración de cada ión para cada una de las muestras.

Tabla 28 Concentraciones (mg/L) de aniones por muestra.

No	Clave Muestra	Concentración (mg/L)						
		Fluoruros	Cloruros	Nitritos	Sulfatos	Bromuros	Nitratos	Fosfatos
1	GCR2	2.0	37.3	8.4	67.0	14.4	< LD	< LD
2	GCRq	1.3	24.0	8.1	38.9	21.2	< LD	< LD
3	GACL	1.4	210.6	7.7	53.8	5.0	< LD	< LD
4	GCRq	3.0	20.5	6.6	34.4	19.0	< LD	< LD
5	GCCC Camp	1.3	28.1	7.2	43.1	9.7	< LD	< LD
6	GClOF	1.3	33.7	6.9	54.7	9.1	< LD	< LD
7	GACL	3.6	63.0	6.6	64.5	8.6	< LD	< LD
8	GC1OA	1.5	25.5	8.2	44.1	16.6	< LD	< LD
9	GCC Cama	1.3	28.9	11.2	48.1	53.9	< LD	< LD
10	GCCap	1.3	87.9	12.5	62.1	5.4	< LD	< LD
11	GCCCant	1.6	46.2	7.7	65.9	34.7	< LD	< LD
12	GClO	1.6	34.0	3.5	21.9	9.3	< LD	< LD
13	GC CCamp	3.5	29.8	11.3	47.0	12.4	< LD	< LD
14	GCGH	3.5	24.2	9.3	34.3	< LD	9.8	< LD
15	GCSMO	2.3	79.2	12.6	118.9	62.8	< LD	< LD
16	GClOF	1.4	27.6	10.2	60.5	23.0	< LD	< LD
17	GCl Cantera	1.4	23.7	10.0	45.2	16.1	< LD	< LD
18	GCNthai	1.5	27.1	9.7	46.6	11.9	< LD	< LD
19	GCJau	1.3	207.7	9.1	56.4	5.3	< LD	< LD
20	GC3G	1.3	30.7	9.2	43.5	15.3	< LD	< LD

Tabla 29 Concentraciones (mg/L) de cationes por muestra.

No	Clave Muestra	Concentración (mg/L)				
		Litio	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
1	GCR2	1.3	143.8	16.1	2.6	21.6
2	GCRq	1.1	64.0	13.7	17.2	40.3
3	GACL	1.2	149.7	28.4	7.0	87.2
4	GCRq	< LD	24.9	6.9	16.8	32.5
5	GCCC Camp	1.1	82.5	17.5	3.2	28.7
6	GCI OF	1.2	105.1	14.0	1.9	24.1
7	GACL	1.2	148.1	18.8	6.6	18.0
8	GC1OA	1.1	76.3	15.5	17.0	42.0
9	GCC Cama	1.5	197.8	22.5	4.1	35.7
10	GCCap	1.9	271.1	14.6	7.0	34.8
11	GCCCant	1.1	83.3	18.6	5.4	52.1
12	GCIO	1.2	105.1	14.3	1.9	28.4
13	GC CCamp	1.1	93.3	13.2	11.1	94.0
14	GCGH	1.1	105.1	13.6	5.7	25.5
15	GCSMO	1.5	215.2	19.2	2.7	82.2
16	GCI OF	1.1	76.0	16.1	20.7	37.5
17	GCI Cantera	1.1	76.0	14.8	11.7	31.0
18	GCNthai	1.1	84.8	16.6	8.3	23.0
19	GCJau	1.2	148.9	30.4	7.1	86.6
20	GC3G	1.1	74.1	16.3	8.8	28.6

Una vez que se completa el análisis, se realiza una prueba final de calidad mediante la invocación del principio de electroneutralidad, que establece que el agua no puede transportar una carga eléctrica (positiva o negativa), sino que debe ser siempre eléctricamente neutra. Dado que la mayoría de las especies disueltas tienen carga, la electroneutralidad exige que la suma de los equivalentes de las especies con carga positiva coincida con la suma de equivalentes de las especies cargadas negativamente. Es posible aprovechar este principio para verificar la credibilidad de un análisis de agua. Esto se hace calculando el balance catión-anión del agua, que se define como:

$$BI = \frac{\sum Cationes_{concen} - \sum Aniones_{concen}}{\sum Cationes_{concen} + \sum Aniones_{concen}} * 100\%$$

Ecuación 21 Balance iónico (BI).

Donde todas las concentraciones se expresan en meq/L. Si un valor del balance iónico (BI) es inferior al 5%, entonces el análisis puede considerarse suficientemente preciso para todos los usos. Si un BI se encuentra en el rango de 5-15%, entonces el análisis debe usarse con precaución, mientras que los análisis con valores de BI superiores al 15% realmente no pueden considerarse como suficientemente confiables para justificar su uso con fines científicos serios (Younger, 2006).

Debido a que los resultados serán utilizados en la caracterización de la zona de Celaya para la obtener el grado de Maestra en Ciencias de la Tierra por la I.G. Blanca Sofía Amézaga Campos se realizó el balance iónico obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 30 Balance iónico del análisis de muestras.

No	Clave Muestra	Suma		Balance Iónico
		Aniones	Cationes	
1	GCR2	8.6	8.1	-2.7%
2	GCRq	7.3	6.7	-4.4%
3	GACL	12.4	12.4	-0.2%
4	GCCCap	5.1	4.3	-8.5%
5	GCCCamp	6.3	5.9	-3.5%
6	GCI OF	6.4	6.5	0.3%
7	GCJau	7.9	8.5	3.9%
8	GC1OA	7.7	7.4	-2.3%
9	GCCCama	12.1	11.5	-2.5%
10	GCGalv	14.8	14.8	-0.1%
11	GCCCant	7.8	7.3	-3.3%
12	GCIO	5.7	6.7	7.9%
13	GCT19A	10.5	10.2	-1.6%
14	GCGH	6.7	6.8	1.3%
15	GCSMO	14.2	14.4	0.8%
16	GCEX	7.7	7.5	-1.5%
17	GCI Cantera	6.8	6.3	-3.4%
18	GCNthai	6.8	6.1	-5.6%
19	GAClaja	12.3	12.3	0.2%
20	GC3G	6.3	6.0	-2.9%

Como se observa en la Tabla 51 los análisis en su mayoría son confiables para su uso.

9) INCERTIDUMBRE.

La incertidumbre es el parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que son atribuidos al mensurando. El reporte del resultado de análisis debe de incluir la incertidumbre, por lo cual se desarrolla el siguiente método:

Modelo matemático:

Una vez realizado el análisis de la curva de calibración se obtiene la ecuación de una recta:

$$y = mx + b$$

Donde la **y** es la señal analítica (**área** en $\mu\text{S}\cdot\text{min}$), **x** es la concentración (mg/L), **m** es la pendiente y **b** es la ordenada al origen. Al momento de analizar la muestra el equipo da el área de la cual se debe de obtener la concentración de cada ión por lo cual la ecuación a utilizar es la siguiente:

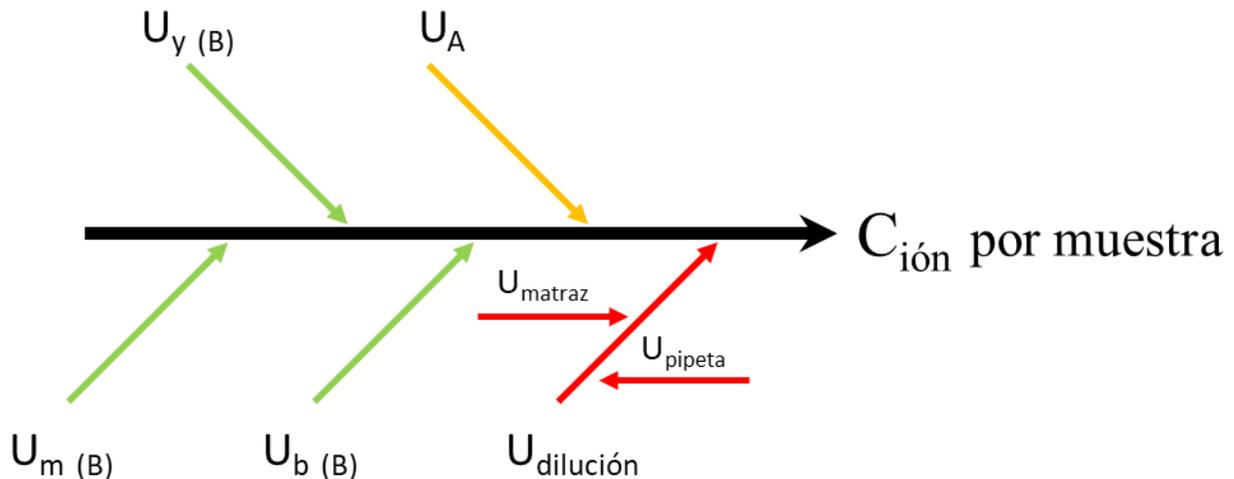
$$x = \frac{y - b}{m}$$

Esta ecuación varía conforme cada ión y su respectiva curva de calibración.

Diagrama Ishikawa:

En este diagrama se encuentran las fuentes de incertidumbre que afectan el método de análisis. El siguiente diagrama es representativo para la obtención de la concentración de cada ión por cada muestra.

Diagrama 2 Diagrama de Ishikawa para la concentración de iones por muestra.



Donde se encuentran tres tipos de incertidumbre: 1) la incertidumbre tipo A o del analista (U_A) la cual se obtiene por el análisis estadístico de una serie de mediciones bajo condiciones de repetibilidad, 2) la incertidumbre tipo B (U_B) la cual abarca el conocimiento sobre las características o el comportamiento de un sistema de medición (teniendo en cuenta la señal analítica, la pendiente y la ordenada al origen) y finalmente 3) la incertidumbre por dilución ($U_{\text{dilución}}$) donde se expresa el margen de incerteza asociada a una medición en esta caso la dilución de la muestra que involucra la incertidumbre del matraz y la pipeta.

Para obtener la incertidumbre de la concentración se debe de realizar conforme a la Ecuación 22:

$$U_{C_{\text{ión}}} = C_{\text{ión}} * \sqrt{\left(\frac{U_{y-b}}{y-b}\right)^2 + \left(\frac{U_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{S_A}{\sqrt{n} * C_{\text{ión}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{pipeta}}}{\text{Vol}_{\text{pipeta}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{matraz}}}{\text{Vol}_{\text{matraz}}}\right)^2}$$

Ecuación 22 Incertidumbre de la concentración de iones.

Tabla 31 Datos para el cálculo de la incertidumbre.

Fuentes de incertidumbre		
	$C_{\text{ión}}$	La concentración del ión
U_B	$\frac{U_{y-b}}{y-b}$	Incertidumbre combina de la pendiente y la ordenada / (la señal detectada menos la ordenada al origen)*
	$\frac{U_m}{m}$	Error típico de la pendiente / Pendiente
U_A	$\frac{S_A}{\sqrt{n} * C_{\text{ión}}}$	La desviación estándar / (raíz del núm. de análisis)(concentración del ión)
$U_{\text{dilución}}$	$\frac{U_{\text{pipeta}}}{\text{Vol}_{\text{pipeta}}}$	Incertidumbre de la pipeta / Volumen de la pipeta
	$\frac{U_{\text{matraz}}}{\text{Vol}_{\text{matraz}}}$	Incertidumbre de la matraz / Volumen de la matraz

*Nota: la incertidumbre combinada se obtiene a partir de la ecuación:

$$U_{y-b} = \sqrt{U_y^2 + U_b^2}$$

donde la U_y^2 es el error típico de la señal detectada y U_b^2 es el error típico de la ordenada al origen.

En el Anexo 8.2 se encuentran todos los valores que se tomaron en cuenta para obtener la incertidumbre de cada medición. En las siguientes tablas se tiene el reporte de la concentración obtenida y su respectivo mensurando.

Tabla 32 Concentración (valor izquierdo) e incertidumbre (valor derecho) para fluoruros, cloruros, nitritos y sulfatos para cada muestras analizada.

No	Clave Muestra	Concentración e Incertidumbre (mg/L)							
		FLUORUROS		CLORUROS		NITRITOS		SULFATOS	
1	GCR2	2.0	± 0.2	37.3	± 5.1	8.4	± 0.4	67.0	± 5.8
2	GCRq	1.3	± 0.2	24.0	± 5.1	8.1	± 0.4	38.9	± 5.8
3	GACL	1.4	± 0.2	210.6	± 5.1	7.7	± 0.4	53.8	± 5.8
4	GCCCap	3.0	± 0.2	20.5	± 5.1	6.6	± 0.4	34.4	± 5.8
5	GCCCCamp	1.3	± 0.2	28.1	± 5.1	7.2	± 0.4	43.1	± 5.8
6	GCI OF	1.3	± 0.2	33.7	± 5.1	6.9	± 0.4	54.7	± 5.8
7	GCIJau	3.6	± 0.2	63.0	± 5.1	6.6	± 0.4	64.5	± 5.8
8	GC10A	1.5	± 0.2	25.5	± 5.1	8.2	± 0.4	44.1	± 5.8
9	GCCCama	1.3	± 0.2	28.9	± 5.1	11.2	± 0.4	48.1	± 5.8
10	GCGalv	1.3	± 0.2	87.9	± 5.1	12.5	± 0.4	62.1	± 5.8
11	GCCCant	1.6	± 0.2	46.2	± 5.1	7.7	± 0.4	65.9	± 5.8
12	GCIO	1.6	± 0.2	34.0	± 5.1	3.5	± 0.4	21.9	± 5.8
13	GCT19A	3.5	± 0.2	29.8	± 5.1	11.3	± 0.4	47.0	± 5.8
14	GCGH	3.5	± 0.2	24.2	± 5.1	9.3	± 0.4	34.3	± 5.8
15	GCSMO	2.3	± 0.2	79.2	± 5.1	12.6	± 0.4	118.9	± 5.8
16	GCEX	1.4	± 0.2	27.6	± 5.1	10.2	± 0.4	60.5	± 5.8
17	GCI Cantera	1.4	± 0.2	23.7	± 5.1	10.0	± 0.4	45.2	± 5.8
18	GCNthai	1.5	± 0.2	27.1	± 5.1	9.7	± 0.4	46.6	± 5.8
19	GAClaja	1.3	± 0.2	207.7	± 5.1	9.1	± 0.4	56.4	± 5.8
20	GC3G	1.3	± 0.2	30.7	± 5.1	9.2	± 0.4	43.5	± 5.8

Tabla 33 Concentración (valor izquierdo) e incertidumbre (valor derecho) para bromuros, nitratos, fosfatos y litio para cada muestras analizada.

No	Clave Muestra	Concentración e Incertidumbre (mg/L)											
		BROMUROS			NITRATOS			FOSFATOS			LITIO		
1	GCR2	14.4	±	0.5	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.3	±	0.2
2	GCRq	21.2	±	0.8	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
3	GACL	5.0	±	0.2	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.2	±	0.2
4	GCCCap	19.0	±	0.9	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A
5	GCCCCamp	9.7	±	0.4	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
6	GCI OF	9.1	±	0.4	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.2	±	0.2
7	GCJau	8.6	±	0.4	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.2	±	0.2
8	GC10A	16.6	±	0.6	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
9	GCCCam a	53.9	±	1.4	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.5	±	0.2
10	GCGalv	5.4	±	0.1	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.9	±	0.2
11	GCCCant	34.7	±	1.4	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
12	GCIO	9.3	±	1.2	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.2	±	0.2
13	GCT19A	12.4	±	0.3	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
14	GCGH	< LD	±	N/A	9.8	±	0.6	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
15	GCSMO	62.8	±	1.4	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.5	±	0.2
16	GCEX	23.0	±	0.7	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
17	GCI Cantera	16.1	±	0.5	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
18	GCNthai	11.9	±	0.4	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2
19	GAClaja	5.3	±	0.2	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.2	±	0.2
20	GC3G	15.3	±	0.5	< LD	±	N/A	< LD	±	N/A	1.1	±	0.2

Tabla 34 Concentración (valor izquierdo) e incertidumbre (valor derecho) para sodio, potasio, magnesio y calcio para cada muestras analizada

No	Clave Muestra	Concentración e Incertidumbre (mg/L)			
		SODIO	POTASIO	MAGNESIO	CALCIO
1	GCR2	143.8 ± 1.5	16.1 ± 1.3	2.6 ± 1.7	21.6 ± 1.5
2	GCRq	64.0 ± 1.5	13.7 ± 1.3	17.2 ± 1.7	40.3 ± 1.5
3	GACL	149.7 ± 1.5	28.4 ± 1.3	7.0 ± 1.7	87.2 ± 1.5
4	GCCCap	24.9 ± 1.5	6.9 ± 1.3	16.8 ± 1.7	32.5 ± 1.5
5	GCCCCamp	82.5 ± 1.5	17.5 ± 1.3	3.2 ± 1.7	28.7 ± 1.5
6	GCI OF	105.1 ± 1.5	14.0 ± 1.3	1.9 ± 1.7	24.1 ± 1.5
7	GCJau	148.1 ± 1.5	18.8 ± 1.3	6.6 ± 1.7	18.0 ± 1.5
8	GC10A	76.3 ± 1.5	15.5 ± 1.3	17.0 ± 1.7	42.0 ± 1.5
9	GCCCam a	197.8 ± 1.5	22.5 ± 1.3	4.1 ± 1.7	35.7 ± 1.5
10	GCGalv	271.1 ± 1.6	14.6 ± 1.3	7.0 ± 1.7	34.8 ± 1.5
11	GCCCant	83.3 ± 1.5	18.6 ± 1.3	5.4 ± 1.7	52.1 ± 1.5
12	GCIO	105.1 ± 1.5	14.3 ± 1.3	1.9 ± 1.7	28.4 ± 1.6
13	GCT19A	93.3 ± 1.5	13.2 ± 1.3	11.1 ± 1.7	94.0 ± 1.5
14	GCGH	105.1 ± 1.5	13.6 ± 1.3	5.7 ± 1.7	25.5 ± 1.5
15	GCSMO	215.2 ± 1.5	19.2 ± 1.3	2.7 ± 1.7	82.2 ± 1.5
16	GCEX	76.0 ± 1.5	16.1 ± 1.3	20.7 ± 1.7	37.5 ± 1.5
17	GCICantera	76.0 ± 1.5	14.8 ± 1.3	11.7 ± 1.7	31.0 ± 1.5
18	GCNthai	84.8 ± 1.5	16.6 ± 1.3	8.3 ± 1.7	23.0 ± 1.5
19	GAClaja	148.9 ± 1.5	30.4 ± 1.3	7.1 ± 1.7	86.6 ± 1.5
20	GC3G	74.1 ± 1.5	16.3 ± 1.3	8.8 ± 1.7	28.6 ± 1.5

7 CONCLUSIONES

De acuerdo al desarrollo de parámetros del protocolo de validación se estipula que el **Método para la determinación de iones mayores por la técnica de cromatografía iónica** es un método repetible, reproducible, lineal y confiable para su desarrollo.

Este método cumple con los requisitos estipulados en la NMX-EC-17025-IMNC-2006, así como los sugeridos por la COFEPRIS.

Se confirma a través del análisis de muestras y su incertidumbre que el método es el adecuado para el análisis de aguas termales y subterráneas.

8 ANEXOS

8.1 TABLAS DE RESULTADOS

Tabla 35 Resultados del análisis para la curva de calibración para Fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.

Nivel	Concentración (mg/L)	Área ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$) Obtenida por el CI			
		Fluoruros	Nitritos	Bromuros	Nitratos
1	1	0.109	0.043	0.019	0.027
		0.115	0.046	0.020	0.027
		0.111	0.045	0.019	0.027
2	2	0.250	0.099	0.041	0.058
		0.251	0.103	0.042	0.058
		0.253	0.102	0.042	0.058
3	5	0.707	0.270	0.111	0.155
		0.717	0.272	0.111	0.156
		0.716	0.273	0.112	0.156
4	10	1.519	0.583	0.236	0.336
		1.481	0.575	0.234	0.332
		1.525	0.586	0.238	0.337
5	25	3.753	1.582	0.663	0.947
		3.713	1.602	0.673	0.960
		3.711	1.594	0.666	0.955

Tabla 36 Resultados del análisis para la curva de calibración para cloruros, sulfatos y fosfatos.

Nivel	Concentración (mg/L)	Área ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$) Obtenida por el CI		
		Cloruros	Sulfatos	Fosfatos
1	2	0.140	0.103	0.034
		0.139	0.103	0.036
		0.142	0.104	0.035
2	10	0.791	0.559	0.189
		0.837	0.590	0.202
		0.829	0.602	0.220
3	50	5.162	3.679	1.219
		5.151	3.670	1.212
		5.283	3.761	1.249
4	100	11.222	8.096	2.840
		11.339	8.160	2.842
		11.380	8.183	2.859
5	150	17.464	12.570	4.551
		17.456	12.550	4.547

		17.528	12.597	4.567
6	200	24.873	18.107	6.967
		24.458	17.777	6.891
		24.088	17.398	6.743
7	250	27.565	19.862	7.792
		29.762	21.396	8.478
		29.990	21.578	8.553

Tabla 37 Resultados del análisis para la curva de calibración para litio.

Nivel	Concentración (mg/L)	Área ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$) Obtenida por el CI	
		Litio	
1	0.5	0.465	0.445
		0.453	
2	2	2.150	2.179
		2.079	
3	5	5.548	5.579
		5.564	
4	10	10.916	11.039
		10.783	
5	25	28.709	28.250
		28.860	

Tabla 38 Resultados del análisis para la curva de calibración para sodio, potasio, magnesio y calcio.

Nivel	Concentración (mg/L)	Área ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$) Obtenida por el CI			
		Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
1	0.5	0.197	0.132	0.312	0.197
		0.165	0.104	0.304	0.192
		0.189	0.123	0.313	0.197
2	2	0.708	0.47	1.287	0.792
		0.699	0.435	1.304	0.800
		0.684	0.446	1.270	0.778
3	10	3.474	2.269	6.580	4.076
		3.471	2.249	6.601	4.040
		3.439	2.228	6.610	4.046
4	50	16.637	10.816	31.709	19.634
		16.978	11.026	32.280	19.979

		16.490	10.714	31.344	19.383
5	100	35.380	23.064	67.181	42.055
		34.961	22.795	66.345	41.503
		35.180	22.938	66.796	41.764
		53.019	35.782	101.465	64.089
6	150	50.011	33.381	92.283	62.814
		51.686	33.166	97.322	61.538

Tabla 39 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para fluoruros.

Fluoruros			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
1	0.112	0.98	0.003
2	0.251	1.90	0.002
5	0.713	4.96	0.006
10	1.508	10.23	0.024
25	3.726	24.92	0.024

Tabla 40 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para cloruros.

Cloruros			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
2	0.140	4.58	0.002
10	0.819	10.24	0.025
50	5.199	46.76	0.073
100	11.314	97.74	0.082
150	17.483	149.17	0.039
200	24.473	207.45	0.393
250	29.106	246.07	1.339

Tabla 41 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para nitritos.

Nitritos			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
1	0.045	1.29	0.002
2	0.101	2.16	0.002
5	0.272	4.79	0.002
10	0.581	9.57	0.006
25	1.593	25.19	0.010

Tabla 42 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para sulfatos.

Sulfatos			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
2	0.103	4.79	0.001
10	0.584	10.33	0.022
50	3.703	46.35	0.050
100	8.146	97.66	0.045
150	12.572	148.76	0.024
200	17.761	208.67	0.355
250	20.945	245.44	0.943

Tabla 43 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para bromuros.

Bromuros			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
1	0.019	1.38	0.001
2	0.042	2.21	0.001
5	0.111	4.77	0.001
10	0.236	9.37	0.002
25	0.667	25.27	0.005

Tabla 44 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para nitratos.

Nitratos			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
1	0.027	1.42	0.000
2	0.058	2.22	0.000
5	0.156	4.73	0.001
10	0.335	9.35	0.003
25	0.954	25.28	0.007

Tabla 45 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para fosfatos.

Fosfatos			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
2	0.035	9.10	0.001
10	0.204	14.05	0.016
50	1.227	44.11	0.020
100	2.847	91.73	0.010

150	4.555	141.92	0.011
200	6.867	209.86	0.114
250	8.274	251.22	0.419

Tabla 46 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para litio.

Litio			
Concentración (mg/L)	Promedio Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
0.5	0.454	0.59	0.010
2	2.136	2.06	0.051
5	5.564	5.04	0.016
10	10.913	9.70	0.128
25	28.606	25.10	0.318

Tabla 47 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para sodio.

Sodio			
Concentración (mg/L)	Promedio Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
0.5	0.184	0.66	0.017
2	0.697	2.14	0.012
10	3.461	10.14	0.019
50	16.702	48.43	0.250
100	35.174	101.85	0.210
150	51.572	149.28	1.507

Tabla 48 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para potasio.

Potasio			
Concentración (mg/L)	Promedio Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
0.5	0.120	0.92	0.014
2	0.450	2.37	0.018
10	2.249	10.25	0.021
50	10.852	47.99	0.159
100	22.932	100.97	0.135
150	34.110	150.00	1.452

Tabla 49 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para magnesio.

Magnesio			
Concentración (mg/L)	Promedio Área ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar

0.5	0.310	0.47	0.005
2	1.287	1.97	0.017
10	6.597	10.11	0.015
50	31.778	48.73	0.472
100	66.774	102.41	0.418
150	97.023	148.81	4.598

Tabla 50 Recopilación de datos para análisis de la curva de titulación para calcio.

Calcio			
Concentración (mg/L)	Promedio Área (μS*min)	Concentración (mg/L)	Desviación estándar
0.5	0.195	1.13	0.003
2	0.790	2.55	0.011
10	4.054	10.34	0.019
50	19.665	47.59	0.299
100	41.774	100.34	0.276
150	62.814	150.54	1.276

Tabla 51 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para fluoruros.

ANIÓN		FLUORUROS		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas (μS*min)		
2	1	0.243	0.216	0.252
	2	0.259	0.229	0.259
	3	0.257	0.223	0.248
	4	0.257	0.221	0.251
	5	0.262	0.223	0.250
	6	0.258	0.205	0.251
25	1	3.526	3.644	3.792
	2	3.595	3.638	3.826
	3	3.614	3.640	3.853
	4	3.563	3.690	3.806
	5	3.662	3.693	3.795
	6	3.643	3.522	3.819
100	1	12.018	12.477	11.972
	2	12.417	12.267	12.465
	3	12.231	12.688	12.467
	4	12.192	12.478	12.496
	5	12.039	12.834	12.030
	6	12.591	12.828	12.040

Tabla 52 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para cloruros.

ANIÓN		CLORUROS		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	1	0.139	0.131	0.154
	2	0.144	0.139	0.155
	3	0.146	0.140	0.150
	4	0.148	0.142	0.152
	5	0.150	0.142	0.152
	6	0.149	0.133	0.155
25	1	2.148	2.453	2.641
	2	2.178	2.445	2.647
	3	2.218	2.451	2.665
	4	2.194	2.487	2.679
	5	2.233	2.493	2.664
	6	2.250	2.356	2.639
100	1	10.299	11.393	11.813
	2	10.369	11.428	11.824
	3	10.553	11.486	11.835
	4	10.515	11.265	11.882
	5	10.369	11.703	11.919
	6	10.606	11.787	11.933

Tabla 53 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para nitritos.

ANIÓN		NITRITOS		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	1	0.096	0.089	0.144
	2	0.099	0.094	0.147
	3	0.101	0.097	0.145
	4	0.102	0.098	0.146
	5	0.103	0.098	0.146
	6	0.101	0.093	0.146
25	1	1.489	1.509	1.704
	2	1.511	1.503	1.707
	3	1.536	1.507	1.720
	4	1.519	1.528	1.731
	5	1.544	1.529	1.723

	6	1.554	1.448	1.703
100	1	6.369	6.436	6.706
	2	6.415	6.456	6.718
	3	6.521	6.483	6.731
	4	6.508	6.371	6.741
	5	6.424	6.600	6.764
	6	6.560	6.629	6.769

Tabla 54 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para sulfatos.

ANIÓN		SULFATOS		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	1	0.104	0.099	0.179
	2	0.107	0.104	0.182
	3	0.108	0.105	0.178
	4	0.110	0.106	0.179
	5	0.114	0.107	0.178
	6	0.110	0.100	0.179
25	1	1.730	1.726	1.946
	2	1.755	1.720	1.945
	3	1.788	1.723	1.958
	4	1.766	1.750	1.970
	5	1.796	1.754	1.959
	6	1.812	1.659	1.937
100	1	8.372	8.169	8.570
	2	8.422	8.194	8.575
	3	8.570	8.251	8.583
	4	8.541	8.062	8.614
	5	8.404	8.439	8.635
	6	8.600	8.444	8.639

Tabla 55 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para bromuros.

ANIÓN		BROMUROS		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	1	0.053	0.038	0.037
	2	0.055	0.040	0.039
	3	0.056	0.040	0.038
	4	0.056	0.040	0.039

	5	0.057	0.040	0.039
	6	0.055	0.038	0.039
25	1	0.611	0.626	0.651
	2	0.622	0.621	0.653
	3	0.633	0.621	0.659
	4	0.626	0.630	0.657
	5	0.632	0.631	0.655
	6	0.641	0.595	0.653
100	1	2.794	2.819	2.821
	2	2.793	2.813	2.819
	3	2.842	2.853	2.821
	4	2.836	2.793	2.829
	5	2.837	2.897	2.839
	6	2.830	2.943	2.834

Tabla 56 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para nitratos.

ANIÓN		NITRATOS		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	1	0.080	0.052	0.059
	2	0.082	0.054	0.058
	3	0.082	0.055	0.056
	4	0.083	0.059	0.057
	5	0.084	0.056	0.057
	6	0.083	0.052	0.057
25	1	0.842	0.881	0.966
	2	0.854	0.879	0.964
	3	0.869	0.877	0.973
	4	0.861	0.893	0.976
	5	0.876	0.895	0.967
	6	0.881	0.846	0.964
100	1	3.710	3.890	3.979
	2	3.711	3.885	3.992
	3	3.773	3.938	3.992
	4	3.777	3.848	4.012
	5	3.728	3.964	4.017
	6	3.786	4.011	4.026

Tabla 57 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para fosfatos.

ANIÓN	FOSFATOS
-------	----------

Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	1	0.035	0.031	0.037
	2	0.034	0.032	0.037
	3	0.034	0.031	0.036
	4	0.035	0.031	0.037
	5	0.033	0.031	0.036
	6	0.031	0.028	0.034
25	1	0.518	0.522	0.605
	2	0.526	0.523	0.606
	3	0.536	0.525	0.613
	4	0.528	0.533	0.617
	5	0.540	0.535	0.615
	6	0.547	0.506	0.607
100	1	2.906	2.732	3.154
	2	2.932	2.737	3.160
	3	2.986	2.764	3.165
	4	2.981	2.696	3.176
	5	2.929	2.837	3.183
	6	3.007	2.837	3.184

Tabla 58 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para litio.

CATIÓN		LITIO		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
0.5	1	0.465	0.513	0.571
	2	0.445	0.519	0.564
	3	0.453	0.522	0.562
	4	0.440	0.521	0.564
	5	0.453	0.550	0.563
	6	0.473	0.546	0.548
5	1	5.548	5.388	5.358
	2	5.579	5.380	5.679
	3	5.564	5.562	5.653
	4	5.466	5.502	5.628
	5	5.444	5.594	5.495
	6	5.546	5.513	5.543
25	1	28.709	27.300	27.157
	2	28.25	27.329	27.632
	3	28.86	27.493	28.577

	4	28.835	27.681	27.588
	5	28.293	28.586	27.556
	6	29.175	27.775	27.705

Tabla 59 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para sodio.

CATIÓN		SODIO		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)		
0.5	1	0.197	0.180	0.279
	2	0.165	0.193	0.245
	3	0.189	0.172	0.217
	4	0.172	0.191	0.255
	5	0.222	0.180	0.260
	6	0.246	0.218	0.218
10	1	3.474	3.341	3.433
	2	3.471	3.403	3.612
	3	3.439	3.507	3.558
	4	3.370	3.464	3.545
	5	3.405	3.551	3.445
	6	3.470	3.512	3.457
100	1	35.380	34.540	34.028
	2	34.961	34.604	34.559
	3	35.180	34.951	35.563
	4	35.414	35.026	34.636
	5	34.705	36.116	34.253
	6	35.631	35.088	34.241

Tabla 60 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para potasio.

CATIÓN		POTASIO		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)		
0.5	1	0.132	0.112	0.179
	2	0.104	0.131	0.170
	3	0.123	0.115	0.148
	4	0.114	0.135	0.173
	5	0.144	0.116	0.195
	6	0.106	0.151	0.156
10	1	2.270	2.184	2.278
	2	2.250	2.223	2.368

	3	2.228	2.309	2.294
	4	2.170	2.262	2.338
	5	2.213	2.339	2.257
	6	2.233	2.305	2.266
100	1	23.065	22.670	22.353
	2	22.795	22.713	22.658
	3	22.938	22.955	23.280
	4	23.074	22.973	22.683
	5	22.594	23.634	22.464
	6	23.189	23.029	22.463

Tabla 61 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para magnesio.

CATIÓN		MAGNESIO		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
0.5	1	0.312	0.330	0.328
	2	0.304	0.318	0.332
	3	0.313	0.309	0.343
	4	0.302	0.311	0.341
	5	0.305	0.371	0.340
	6	0.320	0.370	0.326
10	1	6.580	6.421	6.432
	2	6.601	6.543	6.704
	3	6.610	6.683	6.669
	4	6.473	6.630	6.654
	5	6.489	6.698	6.457
	6	6.535	6.641	6.505
100	1	67.181	65.232	63.838
	2	66.345	65.342	65.021
	3	66.796	66.032	66.909
	4	67.193	66.206	64.978
	5	65.912	68.432	64.557
	6	67.742	66.249	64.479

Tabla 62 Resultados del análisis para el parámetro de reproducibilidad y repetibilidad para calcio.

CATIÓN		CALCIO		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)	Núm. inyección	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
0.5	1	0.197	0.224	0.253

	2	0.192	0.213	0.254
	3	0.197	0.214	0.276
	4	0.190	0.242	0.242
	5	0.190	0.237	0.243
	6	0.201	0.275	0.239
10	1	4.076	4.020	4.413
	2	4.040	4.063	4.605
	3	4.046	4.146	4.478
	4	3.963	4.129	4.505
	5	3.972	4.190	4.377
	6	4.001	4.177	4.443
100	1	42.055	41.238	43.542
	2	41.503	41.296	44.304
	3	41.764	41.678	45.603
	4	42.030	42.062	45.375
	5	41.194	43.230	45.258
	6	42.329	41.824	45.109

Tabla 63 Concentración y sesgo para la curva de calibración de fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.

Concentración real (mg/L)	Fluoruro		Nitritos		Bromuros		Nitratos	
	Concentración (mg/L)	Sesgo						
1	0.96	0.018	1.26	0.026	1.37	0.012	1.42	0.000
	1.00	-0.022	1.31	-0.021	1.41	-0.025	1.42	0.000
	0.97	0.004	1.29	-0.005	1.37	0.012	1.42	0.000
2	1.89	0.009	2.13	0.036	2.18	0.025	2.22	0.000
	1.90	0.002	2.19	-0.026	2.22	-0.012	2.22	0.000
	1.91	-0.011	2.17	-0.010	2.22	-0.012	2.22	0.000
5	4.92	0.042	4.77	0.026	4.76	0.012	4.72	0.017
	4.99	-0.024	4.80	-0.005	4.76	0.012	4.74	-0.009
	4.98	-0.018	4.81	-0.021	4.80	-0.025	4.74	-0.009
10	10.30	-0.071	9.60	-0.026	9.37	0.000	9.37	-0.026
	10.05	0.181	9.47	0.098	9.30	0.074	9.27	0.077
	10.34	-0.110	9.64	-0.072	9.44	-0.074	9.40	-0.051
25	25.10	-0.181	25.02	0.165	25.11	0.160	25.10	0.180
	24.84	0.084	25.33	-0.144	25.47	-0.209	25.43	-0.154
	24.83	0.097	25.21	-0.021	25.22	0.049	25.31	-0.026

Tabla 64 Concentración y sesgo para la curva de calibración de cloruros, sulfatos y fosfatos.

Concentración real (mg/L)	Cloruros		Sulfatos		Fosfatos	
	Concentración (mg/L)	Sesgo	Concentración (mg/L)	Sesgo	Concentración (mg/L)	Sesgo

2	4.58	0.003	4.78	0.004	9.07	0.029
	4.57	0.011	4.78	0.004	9.12	-0.029
	4.60	-0.014	4.79	-0.008	9.10	0.000
10	10.01	0.233	10.05	0.285	13.62	0.431
	10.39	-0.150	10.41	-0.073	14.00	0.049
	10.33	-0.083	10.54	-0.212	14.53	-0.480
50	46.45	0.306	46.07	0.281	43.89	0.225
	46.36	0.397	45.97	0.385	43.68	0.431
	47.46	-0.703	47.02	-0.666	44.77	-0.656
100	96.97	0.764	97.07	0.581	91.52	0.206
	97.95	-0.211	97.81	-0.158	91.58	0.147
	98.29	-0.553	98.08	-0.423	92.08	-0.353
150	149.01	0.156	148.73	0.027	141.81	0.118
	148.94	0.222	148.50	0.258	141.69	0.235
	149.55	-0.378	149.05	-0.285	142.28	-0.353
200	210.78	-3.335	212.67	-3.999	212.80	-2.939
	207.32	0.125	208.86	-0.189	210.57	-0.705
	204.24	3.210	204.48	4.188	206.22	3.644
250	233.22	12.844	232.93	12.509	237.05	14.174
	251.54	-5.472	250.64	-5.204	257.21	-5.985
	253.44	-7.373	252.75	-7.305	259.41	-8.189

Tabla 65 Concentración y sesgo para la curva de calibración de litio.

Concentración real (mg/L)	Litio	
	Concentración (mg/L)	Sesgo
1	0.60	-0.009
	0.59	0.008
2	0.59	0.001
	2.07	-0.012
	2.10	-0.037
5	2.01	0.050
	5.03	0.014
	5.06	-0.013
10	5.04	0.000
	9.70	-0.003
	9.81	-0.110
25	9.59	0.113
	25.19	-0.089
	24.79	0.310
	25.33	-0.221

Tabla 66 Concentración y sesgo para la curva de calibración de fluoruros, nitritos, bromuros y nitratos.

Concentración real (mg/L)	Sodio		Potasio		Magnesio		Calcio	
	Concentración (mg/L)	Sesgo						
0.5	0.70	-0.039	0.97	-0.054	0.47	-0.004	1.14	-0.004
	0.61	0.054	0.85	0.069	0.46	0.009	1.13	0.008
	0.67	-0.015	0.93	-0.015	0.47	-0.005	1.14	-0.004
2	2.18	-0.032	2.45	-0.086	1.97	0.000	2.56	-0.005
	2.15	-0.006	2.30	0.067	1.99	-0.026	2.58	-0.024
	2.11	0.038	2.35	0.019	1.94	0.026	2.52	0.029
10	10.17	-0.037	10.34	-0.089	10.09	0.026	10.39	-0.052
	10.17	-0.028	10.26	-0.001	10.12	-0.006	10.31	0.033
	10.07	0.065	10.16	0.091	10.13	-0.020	10.32	0.019
50	48.24	0.187	47.83	0.158	48.63	0.105	47.51	0.075
	49.23	-0.799	48.75	-0.763	49.50	-0.770	48.34	-0.748
	47.82	0.612	47.38	0.605	48.07	0.665	46.92	0.674
100	102.45	-0.597	101.55	-0.577	103.04	-0.624	101.01	-0.670
	101.24	0.615	100.37	0.602	101.75	0.658	99.70	0.647
	101.87	-0.018	101.00	-0.025	102.44	-0.034	100.32	0.024
150	153.46	-4.185	157.33	-7.335	155.62	-6.813	153.59	-3.043
	144.76	4.514	146.80	3.196	141.54	7.271	150.54	0.000
	149.61	-0.330	145.86	4.139	149.27	-0.458	147.50	3.043

Tabla 67 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión fluoruro.

Concentración (mg/L)	Día	Fluoruros		
		Analista	JMéndez	BFelipe
		1	2	2
2		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
	Media (X)	97%	85%	95%
	Desviación Estándar (S)	0.022	0.027	0.012
25		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
	Media (X)	96%	97%	102%
	Desviación Estándar (S)	0.013	0.016	0.006
100		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
	Media (X)	81%	84%	81%
	Desviación Estándar (S)	0.013	0.016	0.006

	Desviación Estándar (S)	0.015	0.015	0.017
	Coefficiente Variación (CV)	1.8%	1.8%	2.1%

Tabla 68 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión cloruro.

IÓN		Cloruros		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	Media (X)	232%	228%	235%
	Desviación Estándar (S)	0.017	0.020	0.008
	Coefficiente Variación (CV)	0.7%	0.9%	0.4%
25	Media (X)	87%	95%	102%
	Desviación Estándar (S)	0.013	0.016	0.005
	Coefficiente Variación (CV)	1.4%	1.7%	0.5%
100	Media (X)	91%	99%	102%
	Desviación Estándar (S)	0.010	0.016	0.004
	Coefficiente Variación (CV)	1.1%	1.7%	0.4%

Tabla 69 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión nitrito.

IÓN		Nitritos		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	Media (X)	107%	103%	142%
	Desviación Estándar (S)	0.019	0.027	0.008
	Coefficiente Variación (CV)	1.8%	2.7%	0.6%
25	Media (X)	97%	95%	108%
	Desviación Estándar (S)	0.015	0.018	0.007

	Coeficiente Variación (CV)	1.5%	1.9%	0.7%
	Media (X)	100%	101%	105%
100	Desviación Estándar (S)	0.011	0.015	0.004
	Coeficiente Variación (CV)	1.1%	1.5%	0.4%

Tabla 70 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión sulfato.

IÓN		Sulfatos		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	Media (X)	243%	239%	283%
	Desviación Estándar (S)	0.019	0.019	0.008
	Coeficiente Variación (CV)	0.8%	0.8%	0.3%
25	Media (X)	96%	94%	105%
	Desviación Estándar (S)	0.014	0.016	0.006
	Coeficiente Variación (CV)	1.4%	1.7%	0.5%
100	Media (X)	102%	99%	103%
	Desviación Estándar (S)	0.011	0.018	0.004
	Coeficiente Variación (CV)	1.1%	1.8%	0.3%

Tabla 71 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión bromuro.

IÓN		Bromuros		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	Media (X)	136%	106%	105%
	Desviación Estándar (S)	0.025	0.019	0.015
	Coeficiente Variación (CV)	1.9%	1.8%	1.5%
25	Media (X)	95%	94%	99%

100	Desviación Estándar (S)	0.015	0.020	0.004
	Coeficiente Variación (CV)	1.6%	2.1%	0.4%
	Media (X)	105%	106%	105%
	Desviación Estándar (S)	0.008	0.021	0.003
	Coeficiente Variación (CV)	0.8%	2.0%	0.3%

Tabla 72 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión nitrato.

IÓN		Nitratos		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	Media (X)	142%	107%	110%
	Desviación Estándar (S)	0.018	0.034	0.013
	Coeficiente Variación (CV)	1.2%	3.2%	1.2%
25	Media (X)	92%	93%	103%
	Desviación Estándar (S)	0.015	0.018	0.005
	Coeficiente Variación (CV)	1.6%	1.9%	0.5%
100	Media (X)	97%	102%	104%
	Desviación Estándar (S)	0.009	0.015	0.005
	Coeficiente Variación (CV)	0.9%	1.5%	0.4%

Tabla 73 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión fosfato.

IÓN		Fosfatos		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	Media (X)	453%	448%	456%
	Desviación Estándar (S)	0.022	0.020	0.017

25	Coeficiente Variación (CV)	0.5%	0.4%	0.4%
	Media (X)	95%	94%	104%
	Desviación Estándar (S)	0.012	0.012	0.006
100	Coeficiente Variación (CV)	1.3%	1.3%	0.6%
	Media (X)	95%	89%	101%
	Desviación Estándar (S)	0.012	0.017	0.004
	Coeficiente Variación (CV)	1.2%	1.9%	0.4%

Tabla 74 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión cloruro.

IÓN		Litio		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
0.5	Concentración (mg/L)	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
	Media (X)	119%	132%	138%
	Desviación Estándar (S)	0.021	0.027	0.013
5	Coeficiente Variación (CV)	1.8%	2.0%	1.0%
	Media (X)	100%	100%	101%
	Desviación Estándar (S)	0.010	0.015	0.021
25	Coeficiente Variación (CV)	1.0%	1.5%	2.1%
	Media (X)	101%	97%	97%
	Desviación Estándar (S)	0.012	0.017	0.016
	Coeficiente Variación (CV)	1.2%	1.7%	1.7%

Tabla 75 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión sodio.

IÓN		Sodio		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
2	Concentración (mg/L)	Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
	Media (X)	140%	135%	168%

	Desviación Estándar (S)	0.178	0.094	0.141
	Coeficiente Variación (CV)	12.7%	6.9%	8.4%
	Media (X)	101%	101%	103%
25	Desviación Estándar (S)	0.012	0.023	0.021
	Coeficiente Variación (CV)	1.2%	2.2%	2.1%
	Media (X)	102%	102%	100%
100	Desviación Estándar (S)	0.010	0.016	0.016
	Coeficiente Variación (CV)	1.0%	1.6%	1.6%
	Media (X)	102%	102%	100%

Tabla 76 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión potasio.

IÓN		Potasio		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		
2	Media (X)	184%	190%	228%
	Desviación Estándar (S)	0.135	0.133	0.147
	Coeficiente Variación (CV)	7.3%	7.0%	6.4%
25	Media (X)	102%	103%	105%
	Desviación Estándar (S)	0.015	0.026	0.019
	Coeficiente Variación (CV)	1.5%	2.5%	1.8%
100	Media (X)	101%	101%	100%
	Desviación Estándar (S)	0.010	0.015	0.015
	Coeficiente Variación (CV)	0.9%	1.5%	1.5%

Tabla 77 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión magnesio.

IÓN		Magnesio		
Analista		JMéndez	JMéndez	BFelipe
Día		1	2	2

Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)		
2	Media (X)	94%	101%	101%
	Desviación Estándar (S)	0.021	0.088	0.022
	Coeficiente Variación (CV)	2.2%	8.7%	2.2%
25	Media (X)	100%	101%	101%
	Desviación Estándar (S)	0.009	0.016	0.018
	Coeficiente Variación (CV)	0.9%	1.6%	1.8%
100	Media (X)	103%	102%	100%
	Desviación Estándar (S)	0.010	0.018	0.016
	Coeficiente Variación (CV)	1.0%	1.7%	1.6%

Tabla 78 Resultados para repetibilidad y reproducibilidad para el ión calcio.

IÓN		Calcio		
Analista	JMéndez	JMéndez	BFelipe	
Día	1	2	2	
Concentración (mg/L)		Áreas ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)		
2	Media (X)	226%	245%	253%
	Desviación Estándar (S)	0.022	0.111	0.065
	Coeficiente Variación (CV)	1.0%	4.5%	2.6%
25	Media (X)	103%	105%	113%
	Desviación Estándar (S)	0.011	0.016	0.019
	Coeficiente Variación (CV)	1.0%	1.5%	1.7%
100	Media (X)	100%	101%	108%
	Desviación Estándar (S)	0.010	0.017	0.019
	Coeficiente Variación (CV)	1.0%	1.7%	1.7%

Tabla 79 Resultados de área para muestras análisis de aniones

No	Clave Muestra	Área ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)						
		Fluoruros	Cloruros	Nitritos	Sulfatos	Bromuros	Nitratos	Fosfatos
1	GCR2	0.023	0.477	0.070	0.843	0.058	< LD	< LD
		0.026	0.496	0.070	0.861	0.062	< LD	< LD
		0.021	0.479	0.069	0.843	0.059	< LD	< LD
2	GCRq	0.005	0.167	0.067	0.363	0.096	< LD	< LD
		0.003	0.167	0.067	0.363	0.096	< LD	< LD
		0.003	0.166	0.064	0.361	0.098	< LD	< LD
3	GACL	0.007	4.661	0.058	0.625	0.009	< LD	< LD
		0.005	4.643	0.063	0.621	0.009	< LD	< LD
		0.004	4.621	0.064	0.618	0.009	< LD	< LD
4	GC Cap	0.033	0.083	0.047	0.286	0.085	< LD	< LD
		0.055	0.080	0.048	0.285	0.084	< LD	< LD
		0.075	0.080	0.047	0.285	0.085	< LD	< LD
5	GC CCamp	0.005	0.264	0.054	0.433	0.034	< LD	< LD
		0.004	0.262	0.053	0.435	0.035	< LD	< LD
		0.005	0.264	0.055	0.436	0.034	< LD	< LD
6	GCIOF	0.003	0.397	0.050	0.634	0.031	< LD	< LD
		0.003	0.402	0.051	0.640	0.031	< LD	< LD
		0.003	0.400	0.052	0.635	0.031	< LD	< LD
7	GCJau	0.078	1.052	0.045	0.774	0.028	< LD	< LD
		0.068	1.103	0.048	0.806	0.028	< LD	< LD
		0.068	1.148	0.048	0.839	0.029	< LD	< LD
8	GC 10A	0.007	0.195	0.066	0.439	0.070	< LD	< LD
		0.011	0.204	0.068	0.458	0.073	< LD	< LD
		0.010	0.204	0.068	0.462	0.073	< LD	< LD
9	GC Cama	0.003	0.272	0.106	0.516	0.269	< LD	< LD
		0.004	0.276	0.106	0.521	0.272	< LD	< LD
		0.003	0.301	0.109	0.527	0.282	< LD	< LD
10	GC Galv	0.003	1.679	0.123	0.755	0.011	< LD	< LD
		0.003	1.699	0.121	0.765	0.011	< LD	< LD
		0.003	1.721	0.126	0.773	0.011	< LD	< LD
11	GC Cant	0.005	0.697	0.057	0.837	0.173	< LD	< LD
		0.006	0.700	0.063	0.825	0.169	< LD	< LD
		0.027	0.699	0.064	0.829	0.169	< LD	< LD
12	GCIO	0.006	0.406	0.006	0.065	0.032	< LD	< LD
		0.020	0.406	0.007	0.070	0.032	< LD	< LD
		0.012	0.405	0.007	0.067	0.032	< LD	< LD
13	GC T19A	0.067	0.307	0.107	0.506	0.049	< LD	< LD
		0.063	0.305	0.107	0.503	0.049	< LD	< LD
		0.083	0.305	0.108	0.502	0.049	< LD	< LD

14	GCGH	0.068	0.123	0.080	0.287	< LD	0.049	< LD
		0.058	0.188	0.080	0.282	< LD	0.048	< LD
		0.081	0.201	0.084	0.282	< LD	0.048	< LD
15	GC SMO	0.034	1.478	0.125	1.736	0.319	< LD	< LD
		0.033	1.490	0.121	1.753	0.324	< LD	< LD
		0.033	1.501	0.127	1.757	0.324	< LD	< LD
16	GCEX	0.011	0.251	0.094	0.734	0.106	< LD	< LD
		0.009	0.254	0.093	0.738	0.107	< LD	< LD
		0.003	0.253	0.092	0.736	0.107	< LD	< LD
17	GCI Cantera	0.008	0.159	0.091	0.470	0.069	< LD	< LD
		0.003	0.159	0.090	0.471	0.069	< LD	< LD
		0.008	0.160	0.091	0.474	0.070	< LD	< LD
18	GC Nthai	0.009	0.242	0.088	0.499	0.046	< LD	< LD
		0.009	0.239	0.088	0.494	0.046	< LD	< LD
		0.009	0.241	0.086	0.493	0.047	< LD	< LD
19	GAC Laja	0.003	4.563	0.078	0.665	0.010	< LD	< LD
		0.007	4.573	0.080	0.665	0.011	< LD	< LD
		0.003	4.583	0.078	0.665	0.010	< LD	< LD
20	GC3G	0.003	0.331	0.082	0.442	0.065	< LD	< LD
		0.003	0.321	0.080	0.439	0.064	< LD	< LD
		0.002	0.325	0.081	0.444	0.065	< LD	< LD

Tabla 80 Resultados de área para muestras análisis de cationes

No	Clave Muestra	Área ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)				
		Litio	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
1	GCR2	0.072	9.722	0.628	0.338	1.510
		0.072	9.936	0.637	0.341	1.529
		0.072	10.035	0.664	0.342	1.548
2	GCRq	0.020	4.351	0.518	2.216	3.079
		0.020	4.371	0.547	2.251	3.105
		0.020	4.426	0.542	2.255	3.105
3	GACL	0.048	9.957	1.173	0.897	6.730
		0.051	10.616	1.243	0.953	7.185
		0.051	10.348	1.195	0.914	7.185
4	GC Cap	< LD	1.730	0.246	2.190	2.487
		< LD	1.678	0.260	2.177	2.406
		< LD	1.622	0.175	2.211	2.440
5	GC CCamp	0.030	5.637	0.697	0.431	2.143
		0.031	5.636	0.702	0.418	2.099
		0.031	5.711	0.723	0.420	2.139
6	GCIOF	0.042	7.167	0.533	0.254	1.631
		0.043	7.233	0.574	0.256	1.951

		0.043	7.269	0.537	0.257	1.630
7	GCJau	0.048	10.180	0.772	0.863	1.243
		0.048	10.180	0.772	0.863	1.243
		0.048	10.227	0.765	0.867	1.201
8	GC 10A	0.029	5.274	0.601	2.226	3.255
		0.029	5.290	0.637	2.244	3.282
		0.028	5.135	0.612	2.181	3.190
9	GC Cama	0.110	13.402	0.952	0.527	2.661
		0.113	13.774	0.959	0.540	2.730
		0.114	13.732	0.902	0.544	2.745
10	GC Galv	0.205	18.447	0.576	0.898	2.582
		0.209	18.803	0.593	0.917	2.669
		0.210	18.859	0.562	0.919	2.656
11	GC Cant	0.029	5.803	0.784	0.720	4.053
		0.028	5.734	0.735	0.723	4.142
		0.027	5.613	0.762	0.702	4.076
12	GCIO	0.043	7.179	0.573	0.257	2.728
		0.043	7.234	0.556	0.246	1.913
		0.043	7.253	0.556	0.243	1.664
13	GC T19A	0.015	6.430	0.552	1.447	7.708
		0.015	6.471	0.485	1.456	7.628
		0.015	6.321	0.505	1.437	7.452
14	GCGH	0.025	7.179	0.535	0.752	1.808
		0.025	7.234	0.525	0.749	1.881
		0.025	7.253	0.535	0.739	1.881
15	GC SMO	0.162	14.974	0.796	0.362	6.746
		0.016	14.831	0.788	0.367	6.567
		0.159	14.706	0.776	0.354	6.506
16	GCEX	0.028	5.267	0.652	2.719	2.873
		0.027	5.262	0.654	2.728	2.867
		0.027	5.109	0.625	2.663	2.847
17	GCI Cantera	0.023	5.293	0.644	1.537	2.359
		0.022	5.202	0.563	1.559	2.296
		0.022	5.135	0.554	1.481	2.296
18	GC Nthai	0.024	6.086	0.690	1.128	1.729
		0.021	5.319	0.621	0.991	1.498
		0.024	6.064	0.693	1.126	1.708
19	GAC Laja	0.050	10.350	1.326	0.940	6.998
		0.050	10.294	1.268	0.931	7.077
		0.049	10.121	1.301	0.908	6.851
20	GC3G	0.022	5.186	0.622	1.182	2.178
		0.022	5.149	0.668	1.167	2.132
		0.020	4.906	0.665	1.103	2.052

Tabla 81 Resultados del análisis de concentración (mg/L) para muestras análisis de aniones

No	Clave Muestra	Concentración (mg/L)						
		Fluoruros	Cloruros	Nitritos	Sulfatos	Bromuros	Nitratos	Fosfatos
1	GCR2	2.0	37.0	8.4	66.6	14.0	< LD	< LD
		2.1	37.8	8.4	67.7	14.8	< LD	< LD
		1.9	37.0	8.3	66.6	14.2	< LD	< LD
2	GCRq	1.4	24.0	8.2	38.9	21.0	< LD	< LD
		1.3	24.0	8.2	38.9	21.0	< LD	< LD
		1.3	24.0	7.9	38.8	21.4	< LD	< LD
3	GACL	1.4	211.4	7.5	54.1	5.0	< LD	< LD
		1.4	210.6	7.8	53.8	5.0	< LD	< LD
		1.3	209.7	7.9	53.6	5.0	< LD	< LD
4	GC Cap	2.3	20.5	6.6	34.5	19.0	< LD	< LD
		3.0	20.4	6.7	34.4	18.8	< LD	< LD
		3.7	20.4	6.6	34.4	19.0	< LD	< LD
5	GC CCamp	1.4	28.1	7.2	43.0	9.6	< LD	< LD
		1.3	28.0	7.1	43.1	9.8	< LD	< LD
		1.4	28.1	7.2	43.1	9.6	< LD	< LD
6	GCIOF	1.3	33.6	6.8	54.6	9.1	< LD	< LD
		1.3	33.8	6.9	54.9	9.1	< LD	< LD
		1.3	33.7	7.0	54.6	9.1	< LD	< LD
7	GCJau	3.8	60.9	6.5	62.7	8.5	< LD	< LD
		3.4	63.1	6.7	64.5	8.5	< LD	< LD
		3.4	64.9	6.7	66.4	8.7	< LD	< LD
8	GC 10A	1.4	25.2	8.1	43.3	16.3	< LD	< LD
		1.6	25.6	8.2	44.4	16.8	< LD	< LD
		1.5	25.6	8.2	44.6	16.8	< LD	< LD
9	GC Cama	1.3	28.4	11.2	47.8	52.9	< LD	< LD
		1.3	28.6	11.2	48.0	53.5	< LD	< LD
		1.3	29.6	11.4	48.4	55.3	< LD	< LD
10	GC Galv	1.3	87.1	12.5	61.6	5.4	< LD	< LD
		1.3	87.9	12.3	62.1	5.4	< LD	< LD
		1.3	88.8	12.7	62.6	5.4	< LD	< LD
11	GC Cant	1.4	46.1	7.4	66.3	35.2	< LD	< LD
		1.4	46.3	7.8	65.6	34.5	< LD	< LD
		2.1	46.2	7.9	65.8	34.5	< LD	< LD
12	GCIO	1.4	34.0	3.4	21.7	9.3	< LD	< LD
		1.9	34.0	3.5	22.0	9.3	< LD	< LD
		1.6	34.0	3.5	21.8	9.3	< LD	< LD
13	GC T19A	3.4	29.9	11.2	47.2	12.4	< LD	< LD
		3.3	29.8	11.2	47.0	12.4	< LD	< LD

14	GCGH	3.9	29.8	11.3	47.0	12.4	< LD	< LD
		3.4	22.2	9.2	34.5	< LD	9.9	< LD
		3.1	24.9	9.2	34.3	< LD	9.8	< LD
		3.9	25.5	9.5	34.3	< LD	9.8	< LD
15	GC SMO	2.3	78.7	12.6	118.2	62.1	< LD	< LD
		2.3	79.2	12.3	119.2	63.1	< LD	< LD
		2.3	79.6	12.8	119.4	63.1	< LD	< LD
16	GCEX	1.6	27.5	10.2	60.3	22.9	< LD	< LD
		1.5	27.7	10.2	60.6	23.1	< LD	< LD
		1.3	27.6	10.1	60.5	23.1	< LD	< LD
17	GCI Cantera	1.5	23.7	10.0	45.1	16.1	< LD	< LD
		1.3	23.7	9.9	45.2	16.1	< LD	< LD
		1.5	23.7	10.0	45.3	16.3	< LD	< LD
18	GC Nthai	1.5	27.2	9.8	46.8	11.8	< LD	< LD
		1.5	27.0	9.8	46.5	11.8	< LD	< LD
		1.5	27.1	9.6	46.4	12.0	< LD	< LD
19	GAC Laja	1.3	207.3	9.0	56.4	5.2	< LD	< LD
		1.4	207.7	9.2	56.4	5.4	< LD	< LD
		1.3	208.1	9.0	56.4	5.2	< LD	< LD
20	GC3G	1.3	30.9	9.3	43.5	15.3	< LD	< LD
		1.3	30.5	9.2	43.3	15.2	< LD	< LD
		1.3	30.6	9.2	43.6	15.3	< LD	< LD

Tabla 82 Resultados del análisis de concentración (mg/L) para muestras análisis de cationes

No	Clave Muestra	Concentración (mg/L)				
		Litio	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
1	GCR2	1.3	141.2	15.7	2.6	21.3
		1.3	144.3	15.9	2.6	21.6
		1.3	145.7	16.5	2.6	21.8
2	GCRq	1.1	63.6	13.3	17.0	40.1
		1.1	63.8	14.0	17.2	40.4
		1.1	64.6	13.8	17.3	40.4
3	GACL	1.2	144.6	27.7	6.8	83.6
		1.2	154.1	29.2	7.3	89.1
		1.2	150.3	28.2	7.0	89.1
4	GC Cap	< LD	25.7	7.4	16.8	33.0
		< LD	24.9	7.7	16.7	32.0
		< LD	24.1	5.8	16.9	32.4
5	GC CCamp	1.1	82.2	17.2	3.3	28.9
		1.1	82.1	17.4	3.2	28.4
		1.1	83.2	17.8	3.2	28.9
6	GCI OF	1.2	104.3	13.6	1.9	22.8

		1.2	105.2	14.5	1.9	26.6
		1.2	105.8	13.7	1.9	22.8
7	GCJau	1.2	147.8	18.9	6.6	18.2
		1.2	147.8	18.9	6.6	18.2
		1.2	148.5	18.7	6.6	17.7
8	GC 10A	1.1	76.9	15.1	17.0	42.2
		1.1	77.1	15.9	17.2	42.5
		1.1	74.9	15.4	16.7	41.4
9	GC Cama	1.5	194.4	22.8	4.0	35.1
		1.5	199.8	23.0	4.1	35.9
		1.5	199.2	21.7	4.1	36.1
10	GC Galv	1.9	267.4	14.6	6.9	34.1
		1.9	272.5	15.0	7.0	35.2
		1.9	273.3	14.3	7.0	35.0
11	GC Cant	1.1	84.6	19.2	5.5	51.7
		1.1	83.6	18.1	5.5	52.8
		1.1	81.8	18.7	5.3	52.0
12	GCIO	1.2	104.4	14.5	1.9	35.9
		1.2	105.2	14.2	1.9	26.2
		1.2	105.5	14.2	1.8	23.2
13	GC T19A	1.1	93.6	14.1	11.1	95.3
		1.1	94.2	12.6	11.1	94.3
		1.1	92.0	13.0	11.0	92.2
14	GCGH	1.1	104.4	13.7	5.7	24.9
		1.1	105.2	13.5	5.7	25.8
		1.1	105.5	13.7	5.6	25.8
15	GC SMO	1.7	217.2	19.4	2.7	83.8
		1.1	215.1	19.2	2.8	81.7
		1.7	213.3	19.0	2.7	81.0
16	GCEX	1.1	76.8	16.3	20.8	37.6
		1.1	76.7	16.3	20.9	37.5
		1.1	74.5	15.7	20.4	37.3
17	GCI Cantera	1.1	77.2	16.1	11.8	31.5
		1.1	75.9	14.3	11.9	30.7
		1.1	74.9	14.1	11.3	30.7
18	GC Nthai	1.1	88.6	17.1	8.6	24.0
		1.1	77.6	15.6	7.6	21.2
		1.1	88.3	17.2	8.6	23.7
19	GAC Laja	1.2	150.3	31.0	7.2	86.8
		1.2	149.5	29.8	7.1	87.8
		1.2	147.0	30.5	6.9	85.1
20	GC3G	1.1	75.6	15.6	9.0	29.3
		1.1	75.1	16.6	8.9	28.8

	1.1	71.6	16.5	8.4	27.8
--	-----	------	------	-----	------

Ecuación 23 Parámetros para el cálculo de la incertidumbre para aniones.

	FLUORUROS	CLORUROS	NITRITOS	SULFATOS	BROMUROS	NITRATOS	FOSFATOS
Um	0.0012	0.0022	0.0012	0.0018	0.0007	0.0010	0.0012
Uy	0.0232	0.5200	0.0227	0.4315	0.0132	0.0201	0.2781
Ub	0.0145	0.3119	0.0142	0.2588	0.0083	0.0126	0.1668
Uy-b	0.0273	0.6064	0.0268	0.5032	0.0156	0.0237	0.3242
U/V pipeta	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
U/V matraz	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025

Ecuación 24 Parámetros para el cálculo de la incertidumbre para cationes.

	LITIO	SODIO	POTASIO	MAGNESIO	CALCIO
Um	0.0114	0.0032	0.0019	0.0071	0.0041
Uy	0.2251	0.4402	0.2641	0.9700	0.5561
Ub	0.1395	0.2454	0.1472	0.5407	0.3100
Uy-b	0.2648	0.5040	0.3023	1.1105	0.6367
U/V pipeta	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
U/V matraz	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025

8.2 MEMORIA DE CÁLCULO

En este anexo se encuentran las fórmulas matemáticas que se utilizaron para el desarrollo del análisis de resultados (Colegio nacional de químicos farmacéuticos biológicos México, 2002).

S = desviación estándar

n = total de replicas

y = respuesta del equipo (área)

m = pendiente

LD = límite de detección

LC = límite de cuantificación

%R = porcentaje de recuperación

CR = concentración real

CT = concentración teórica

$P = \text{promedio}$

$\Delta = \text{sesgo}$

$CV = \text{coeficiente de variación}$

Ecuaciones para el cálculo de la concentración de aniones y cationes

$$[\text{Fluoruros}] = \frac{y + 0.036}{0.151}$$

Ecuación 25 Concentración para fluoruros

$$[\text{Cloruros}] = \frac{y + 0.410}{0.120}$$

Ecuación 26 Concentración para cloruros

$$[\text{Nitritos}] = \frac{y + 0.039}{0.065}$$

Ecuación 27 Concentración para nitritos

$$[\text{Sulfatos}] = \frac{y + 0.311}{0.087}$$

Ecuación 28 Concentración para sulfatos

$$[\text{Bromuros}] = \frac{y + 0.018}{0.027}$$

Ecuación 29 Concentración para bromuros

$$[\text{Nitratos}] = \frac{y + 0.028}{0.039}$$

Ecuación 30 Concentración para nitratos

$$[\text{Fosfatos}] = \frac{y + 0.275}{0.034}$$

Ecuación 31 Concentración para fosfatos

$$[\text{Litio}] = \frac{y + 0.228}{1.149}$$

Ecuación 32 Concentración para litio

$$[\text{Sodio}] = \frac{y + 0.044}{0.346}$$

Ecuación 33 Concentración para sodio

$$[\text{Potasio}] = \frac{y + 0.089}{0.228}$$

Ecuación 34 Concentración para potasio

$$[\text{Magnesio}] = \frac{y - 0.004}{0.652}$$

Ecuación 35 Concentración para magnesio

$$[\text{Calcio}] = \frac{y + 0.280}{0.419}$$

Ecuación 36 Concentración para calcio

9 BIBLIOGRAFÍA

- Avidad, R. (2006). *Análisis químico*. España: Universidad de Granada.
- BIDII, B. I. (2016). *Curso básico en exploración geotérmica para la integración regional. Módulo II*. Sector de Integración y Comercio.
- BIDIII, B. I. (2016). *Curso básico en exploración geotérmica para la integración regional. Módulo III*. Sector de Integración y Comercio.
- Christian, G. D. (2009). *Química analítica*. México: McGraw-Hill.
- Colegio nacional de químicos farmacéuticos biológicos México, A. (2002). *Guía de validación de métodos analíticos*. México.
- Harvey, D. (2000). *Química analítica moderna*. España: McGraw-Hill.
- Hernández, L. G. (2002). *Introducción al análisis instrumental*. España: Ariel Ciencia, S.A.
- Kitano, Y. (1975). *Geochemistry of water*. Pennsylvania: Dowden, Hutchinson & Ross, Inc.
- Moreno Ramírez, M. G. (2007). *Manual de buenas prácticas de laboratorio*. Querétaro, México: Centro Nacional de Metrología.
- (2006). *NMX-EC-17025-IMNC-2006*. Ciudad de México.
- Pous, J. J. (2004). *Energía geotérmica*. Barcelona: Ceac.
- Quattrocchi, O. A. (1992). *Introducción a la HPLC. Aplicación y práctica*. Argentina: Artes Gráficas Farro SA.
- Rouessac, F. R. (2003). *Análisis químico. Métodos y técnicas instrumentales modernas*. España: McGraw-Hill.
- SeQuant Innovators in Chemical Analysis. (2007). *A practical guide to ion chromatography*. Suecia: SeQuant AB.
- UNAM, UAY, CONACyT, & INE. (2004). *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. Ciudad de México: UNAM Posgrado.
- Younger, P. L. (2006). *Groundwater in the Environment*. Newcastle: Blackwell Publishing.