

# Determinación de Elementos Mayores en Descargas Hidrotermales Costeras Utilizando Cromatografía Iónica

Merchand Reyes Giovanna, Villanueva-Estrada, R. E., Prol-Ledesma R.M., López Sánchez, A. Ángeles Razo, J.

Universidad Nacional Autónoma de México  
Circuito Interior S/N, Ciudad Universitaria, 04510, Distrito Federal, México.

## RESUMEN

La determinación precisa y exacta de los iones mayoritarios provenientes de una descarga hidrotermal son importantes para determinar los procesos geoquímicos que han ocurrido al interactuar el fluido hidrotermal con la roca. Se presentan resultados preliminares de la validación analítica para la determinación de iones utilizando la técnica de cromatografía iónica. Los parámetros que se determinaron para la validación analítica son: exactitud, repetibilidad, reproducibilidad, sensibilidad, selectividad y linealidad. Adicionalmente se realiza el balance iónico que representa el equilibrio eléctrico de la muestra con base a la concentración de los cationes (Ca, Mg, K y Na) y de los aniones ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  y  $HCO_3^-$ ). El ion bicarbonato fue determinado por el método volumétrico realizando la titulación con una solución de ácido clorhídrico previamente normalizado.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Cromatografía Iónica

La cromatografía iónica es una variante de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), en la que los analitos (específicamente iones) son separados en sitios aniónicos o catiónicos en la fase estacionaria por competencia y afinidad de dichos iones por sitios de intercambio entre los iones presentes en una fase móvil y los iones del analito, dependiendo de la fuerza iónica del buffer (fase móvil). A su vez, la fase móvil determina la migración de los iones dependiendo del tipo y concentración de la misma [1].

Por lo regular, y debido a las ventajas que proporciona, el detector empleado para la cromatografía iónica es un conductímetro, pues todos los iones tienen la característica de ser conductores. El conductímetro, con su alta sensibilidad, responde a los cambios de concentración de los analitos.

El principio de este detector es la medición de la conductancia de la fase móvil, antes y durante la elución del ion analito. La respuesta del detector depende de la concentración del analito, grado de ionización de la fase móvil y analito y de las conductancias equivalentes.

### 1.2. Validación

Es importante realizar la validación de la metodología empleada para asegurar la calidad de nuestros resultados. La validación de un método analítico se define como el proceso por el cual

queda establecido, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para las aplicaciones analíticas deseadas [2].

Los parámetros que se utilizaron para validar la técnica de cromatografía iónica fueron:

- Exactitud: Es una comparación entre un valor de referencia y el valor experimental obtenido [3].
- Repetibilidad: Es la concordancia entre los resultados sucesivos obtenidos sobre una misma muestra cuando se llevan a cabo determinaciones con el mismo método analítico y con idénticas condiciones experimentales [3].
- Reproducibilidad: Es un índice de la diferencia entre los resultados obtenidos por diferentes laboratorios o intralaboratorio bajo condiciones diferentes [3].
- Sensibilidad: Es el gradiente de la función de calibración. Dado que depende de la configuración instrumental, ésta es arbitraria y no es útil en la validación. Puede ser utilizado en el aseguramiento de la calidad de procedimientos. [4].
- Límite de detección: Es la cantidad de analito mínima que puede ser detectada por el método [5].
- Límite de cuantificación: Es la concentración mínima que puede ser detectada con precisión y exactitud en las condiciones establecidas [5].
- Linealidad: Demuestra la habilidad de un método para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración de analito en la muestra, dentro de un rango de concentración dado [6]. Esta linealidad se expresa como coeficiente de correlación, el cual depende de la

prueba de Pearson, que dependiendo de los grados de libertad define la confiabilidad de dicho parámetro. La linealidad también tiene como parámetro el error estándar residual que es un estimado de la desviación respecto a la regresión lineal [7].

Después de la realización de los análisis químicos, se verificó la calidad de éstos, mediante el cálculo del balance iónico [8]. Por tanto, un método analítico adecuado al tipo de muestra debe tener un balance iónico por debajo del 10 %. El balance iónico se calculó utilizando la concentración en meq/L de los iones:

$$\text{Balance iónico} = \frac{\sum[\text{cationes}] - \sum[\text{aniones}]}{\sum[\text{cationes}] + \sum[\text{aniones}]} \times 100. \quad (1)$$

El balance iónico indica que la suma de las concentraciones de los cationes debe ser igual a la suma de las concentraciones de los aniones.

### 1.3. Aplicación de la Cromatografía Iónica al Estudio de Sistemas Hidrotermales

Un sistema hidrotermal representa la circulación de alguna recarga local, generalmente de origen meteórico, la cual está sujeta a un gradiente geotérmico. Este fluido de origen meteórico reacciona con las rocas con las que tiene contacto, cambiando así las propiedades químicas del fluido original. Por medio de fallas o fracturas el fluido asciende a la superficie, mezclándose con agua superficial y precipitando minerales. La medición precisa de las concentraciones de elementos mayores (Ca, Mg, K, Na, Li,  $\text{SO}_4^{2-}$  y Cl<sup>-</sup>) en descargas hidrotermales es importante porque con estos valores se puede deducir el tipo de agua descargada, los procesos geoquímicos asociados a estas manifestaciones, así como estimar la temperatura mínima de reservorio utilizando geotermómetros iónicos.

Las ventajas que provee el uso de la cromatografía iónica para el estudio del agua de descargas hidrotermales, es que permite una fácil detección de los iones presentes y su concentración; esto es posible gracias al uso de un conductímetro como detector, que es capaz de distinguir entre las distintas señales que recibe y da una respuesta de acuerdo a la concentración del ion presente en la matriz compleja. La separación de los iones en

cationes y aniones permite eliminar las interferencias entre ambas señales recibidas por el cromatógrafo; esta separación durante el estudio es posible mediante el empleo de una fase móvil diferente y un sistema supresor (para el caso de los aniones).

Para la detección de aniones, se utiliza como fase móvil una solución de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). La fase móvil produce enmascaramiento de las señales de los aniones, ya que al ser un electrolito fuerte, presenta una alta conductividad. Esto da como consecuencia una disminución en la sensibilidad, lo cual puede evitarse si se utiliza un sistema supresor entre la columna cromatográfica y el detector. Este supresor, al contar con un relleno que funciona como resina de intercambio iónico, convierte de forma eficaz los iones presentes en la fase móvil en especies moleculares poco ionizadas sin alterar los iones del analito [9]. Al alterar la conductividad, el conductímetro aumenta su sensibilidad para los iones presentes en la muestra, por lo que puede detectar concentraciones menores. Al trabajar con matrices complejas desconocidas, como es el caso del agua de descargas hidrotermales, se debe tomar en cuenta que la concentración de los iones varía notablemente, por lo que es importante contar con dicha sensibilidad en el detector para no perder señales de componentes en concentraciones pequeñas.

Para el caso de cationes, la fase móvil es ácido metanosulfónico que tiene una baja conductividad. Por tal motivo no es necesario un supresor.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo la determinación de iones disueltos, se utilizó un equipo para cromatografía iónica marca Alltech con los siguientes módulos (Fig. 1): bomba HPLC (modelo 626), Horno de la columna (modelo 630), sistema supresor (modelo 641) y detector conductimétrico (modelo 680). El equipo cuenta con un sistema Peak Sample chromatography data system SRI modelo 203 acoplado a una computadora con el software Peak simple.

Las columnas y estándares utilizados dependen de la cuantificación de aniones o cationes.

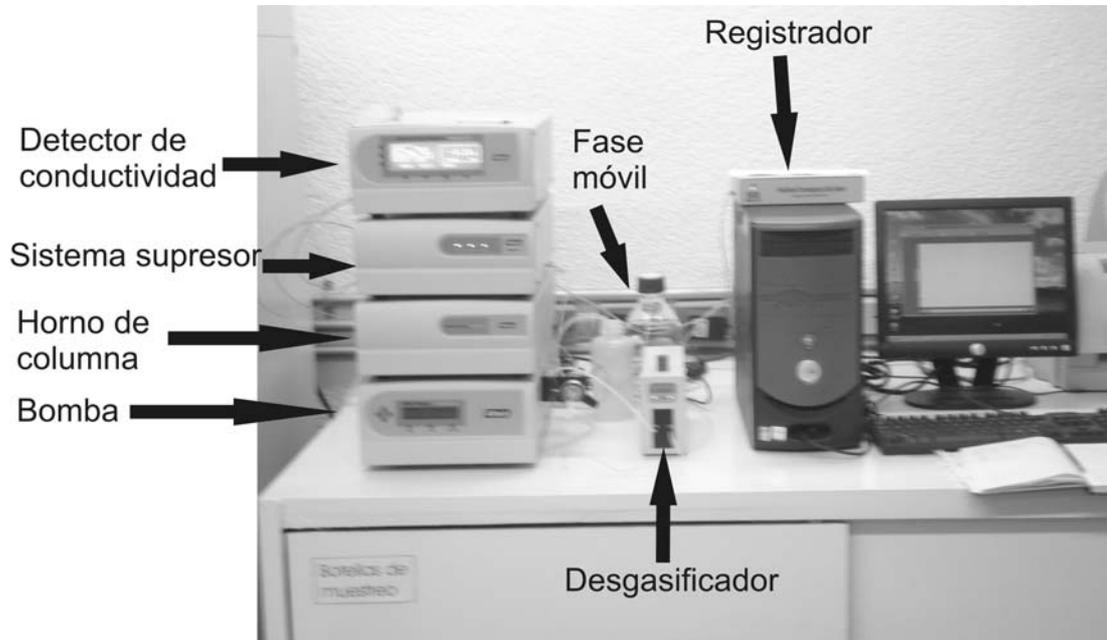


Fig. 1. Equipo de cromatografía iónica marca Alltech.

### 2.1. Preparación de la Muestra

Las muestras analizadas provienen de manifestaciones hidrotermales de Ensenada, Baja California Norte, México. Estas manifestaciones están ubicadas en la zona intermareal (Jolla-1 y Agua Caliente) y en la zona submarina (Ventila Bufadora, mayor a 10 m). También se colectó una muestra de un pozo de agua caliente (La Jolla-3). Se tomó una muestra de agua de mar lejos de la descarga para fines de referencia.

Las muestras fueron colectadas utilizando frascos de polietileno de capacidad de 250 mL. Para muestrear descargas intermareales, hay que verificar que la marea esté baja para evitar contaminación con agua de mar; la muestra es colectada situando el frasco cerca de la descarga hasta que se llene con la muestra [10]. Las descargas submarinas se muestrean con una botella de dos válvulas para muestreo de descarga de agua y gas hidrotermal [10]. Para muestrear agua de pozo, simplemente se baja el frasco y se toma la muestra. Después de colectada la muestra, se filtra una porción (aprox. 50 mL) para el análisis de elementos mayoritarios por cromatografía iónica utilizando un papel filtro con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Debido a la naturaleza de las muestras fue necesario preparar diluciones, las cuales se

inyectaron al equipo. Para la concentración final se tomó en cuenta el factor de dilución.

Después de analizar el contenido de iones en las muestras se realizó el balance iónico para determinar si el método analítico es aplicable a muestras salobres, salinidad de 0,05 % p a 3,0 % p.

### 2.2. Cuantificación de Aniones

Para la separación de los diferentes aniones se utilizó una columna de intercambio aniónico empaquetada con un alcohol polivinílico basado en un intercambiador aniónico con aminas cuaternarias, con un tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$  y de dimensiones 250 mm x 4,00 mm.

Las condiciones del equipo fueron las siguientes: flujo de 1.0  $\text{cm}^3/\text{min}$ , temperatura de celda del detector 35 °C, temperatura de la columna 43 °C, la presión de trabajo es de 16 203 kPa sensibilidad del detector es de 100  $\mu\text{S}$ , polaridad del detector es positiva, y se trabajó con un sistema supresor.

Se preparó la fase móvil de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,003 6  $\text{mmol}/\text{m}^3$  a partir de una solución de concentración 0,360  $\text{mmol}/\text{m}^3$  (Alltech). Para preparar la curva de calibración se utilizaron estándares de concentración de 0,200  $\text{mg}/\text{m}^3$  (marca Alltech) para los siguientes elementos: cloruro, sulfato y fluoruro.

### 2.3. Cuantificación de Cationes

Para la separación de cationes se utilizó una columna de intercambio catiónico de baja capacidad empaquetada con silica y cubierta con un copolímero de polibutadieno/ácido maleico, de dimensiones 100 mm x 4,6 mm.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: flujo 1.0 cm<sup>3</sup>/min (Li) y 1,3 cm<sup>3</sup>/min (Na, K, Mg y Ca), realizados como análisis independiente, temperatura de la celda del detector de 35 °C, temperatura de la columna de 35 °C, las presiones de trabajo que se tienen van de 714 psi (flujo de 1,0 cm<sup>3</sup>/min) a 6 481 kPa (flujo de 1,3 cm<sup>3</sup>/min), la sensibilidad del detector es de 100 µS con una polaridad negativa. No se utilizó sistema supresor.

Para realizar la curva de calibración se utilizaron soluciones estándar de concentración 0,200 mg/m<sup>3</sup> (marca Alltech) para los elementos: sodio, magnesio, potasio, litio y calcio.

La fase móvil empleada fue ácido metanosulfónico con una concentración de 0,003 mmol/m<sup>3</sup> a partir de una solución de concentración 0,120 mmol/m<sup>3</sup> (Alltech).

### 2.4. Análisis

Las concentraciones de los iones en la muestra fueron extrapoladas a la curva de calibración siendo obtenidas a partir de la integración del área bajo la curva.

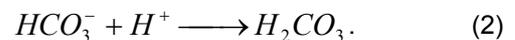
Antes de analizar las muestras se realizó un análisis estadístico para determinar si los métodos analíticos empleados cumplen los parámetros de una validación. Para ello se contemplaron los siguientes criterios:

- Exactitud: para este parámetro se calculó el porcentaje de recobro, ya que no se cuenta con un estándar certificado para evaluar la exactitud. A partir del mismo se realizó una prueba t de Student; el criterio que se tomó para determinar si el método es exacto fue  $-t_{tablas} \leq t_{calculada} \leq t_{tablas}$ . Para el valor de t de tablas se tomó un intervalo de confianza al 95%.
- Repetibilidad: Se analizó de acuerdo a una distribución Chi – cuadrada en donde si  $\chi^2_{calculada} \leq \chi^2_{tablas}$  con una confiabilidad de 95%, el método es repetible.
- Reproducibilidad: Se realizó un análisis de F con el 95% de confiabilidad y si se cumplía que

$F_{tablas} \leq F_{calculada}$ , entonces el método es reproducible.

- Límite de detección del método: Se calcula utilizando los blancos analíticos y una solución estándar, obteniéndose la desviación estándar de las mediciones.
- Límite de cuantificación del método: Se obtiene de manera similar al límite de detección del método, con desviaciones estándar de blancos analíticos.
- Linealidad: Se llevó a cabo un análisis de regresión lineal utilizando los datos de una curva de calibración. De acuerdo a la prueba de Pearson, para tres grados de libertad (encontrados para el análisis realizado), se tiene una linealidad al 99 % de confiabilidad si se tiene que  $r^2 \geq 0,913$ . Para aumentar la confiabilidad del resultado, se decidió tomar una  $r^2 \geq 0.98$ .

Para completar el análisis de elementos mayores en las muestras, se determinó la concentración de bicarbonatos mediante el método volumétrico. Se realizó una titulación ácido-base utilizando ácido clorhídrico (0,076 mol/dm<sup>3</sup>) normalizado con carbonato de sodio. En la titulación, se realizó la reacción de bicarbonato a ácido carbónico:



La transición de bicarbonato a carbonato fue detectado con anaranjado de metilo que con el cambio de pH va de un color rojo anaranjado a amarillo.

## 3. RESULTADOS

Las concentraciones obtenidas de las muestras para cada uno de los iones son las que se muestran en la Tabla 1.

Se observan los tiempos de retención de los iones, que al presentar diferentes afinidades entre la fase móvil y la fase estacionaria, muestran un desplazamiento diferente y por tanto, llegan dando señales diferentes en el detector.

### 3.1. Parámetros de Validación

De acuerdo a los datos obtenidos por las lecturas con los estándares, se obtuvieron los parámetros necesarios para la validación de acuerdo a la EMA para cada ion cuantificado.

Tabla 1. Lecturas de concentraciones de los iones ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) en muestras de manifestaciones hidrotermales.

La Jolla-1 y agua caliente se ubican en la zona intermareal; ventila bufadora es una descarga submarina; Jolla-3 es la muestra de pozo.

	Jolla-1	Jolla-3	Agua Caliente	Ventila Bufadora	Agua de mar
Salinidad	1.49	0.69	0.93	2.03	2.96
Na	250.4	110.2	152.8	347.1	538.0
Ca	88.2	6.0	20.4	119.0	247.3
Li	0.1	0.1	0.2	0.3	0.01
Mg	32.2	0.5	9.5	42.0	107.0
K	5.6	3.1	3.7	9.7	9.9
Cl	219.2	104.2	137.5	312.7	431.6
SO <sub>4</sub>	19.6	6.6	9.8	20.0	42.3
HCO <sub>3</sub>	3.7	1.2	4.0	3.0	2.7
% B.I	21.6	3.4	10.4	21.4	30.9

Los tiempos de retención obtenidos para cada ion se presentan en las Tabla 2.

Tabla 2. Tiempo de retención de aniones y cationes.

	Ion	Tiempo de retención (min)
ANIONES	F	6.4
	Cl <sup>-</sup>	9.98
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25.1
CATIONES	Li	3.30
	Na	3.75
	K	5.4
	Mg	11.77
	Ca	10.73

Tabla 3. Parámetros evaluados para la determinación de iones por la técnica de cromatografía iónica. Se observa que la determinación de estos elementos por cromatografía iónica son repetibles y reproducibles, presentan linealidad y exactitud (calculada a partir del porcentaje de recobro). También se muestran los límites de detección (LDM) y cuantificación (LOQ) obtenidos.

Ion	Concentración de los estándares ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )	Exactitud (% recobro)	Repetibilidad	Reproducibilidad	Límites de detección y cuantificación	Linealidad
F	1	$T_{\text{calc}}=-0.432$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=4.5306$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=3.418$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 0.009 LOQ = 0.29	0.998
Cl	20	$T_{\text{calc}}=-2.325$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=8.9035$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=4.706$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 0.55 LOQ = 1.75	0.999
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	$T_{\text{calc}}=-0.785$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=8.0036$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=2.083$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 1.45 LOQ = 4.62	0.998
Li	1	$T_{\text{calc}}=0.145$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=1.6725$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=0.110$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 0.48 LOQ = 1.54	0.999
Na	5	$T_{\text{calc}}=-0.466$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=7.9081$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=2.909$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 0.53 LOQ = 1.69	0.999
K	2	$T_{\text{calc}}=2.254$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=5.7763$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=1.208$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 0.84 LOQ = 2.68	0.999
Mg	1	$T_{\text{calc}}=3.772$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=5.8317$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=4.743$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 0.22 LOQ = 0.72	0.999
Ca	5	$T_{\text{calc}}=1.987$ $T_{\text{tablas}}=2.776$	$X^2_{\text{calc}}=3.8991$ $X^2_{\text{tablas}}=10.1$	$F_{\text{calc}}=0.459$ $F_{\text{tablas}}=5.140$	LDM = 0.33 LOQ = 1.05	0.999

### 3.2. Balance Iónico

De los resultados del porcentaje de balance iónico, se observó que el valor era generalmente arriba de 5 %. Se comparó el porcentaje de balance iónico con la salinidad para comprobar que la naturaleza de la muestra, que en este caso era la salinidad, representaba un factor importante por el cual no estaba balanceada por carga la muestra.

En la Fig. 2 se presenta la salinidad contra el balance iónico, en el que se observa una relación proporcional; los iones que están involucrados

dentro del balance son los que se estudian durante la validación (Tabla 3).

### 4. DISCUSIÓN

En cuanto a los parámetros de validación, se observa que para todos los casos se cumple la exactitud, repetibilidad, reproducibilidad, sensibilidad, y linealidad (Tabla 1). Esto quiere decir que la técnica de cromatografía iónica es adecuada para analizar estos iones.

Para comprobar la aplicación de esta técnica analítica, se calculó el porcentaje de balance iónico. De acuerdo a lo observado en la Fig. 2, se tiene un balance iónico positivo para las muestras analizadas, lo que indica que existe una mayor concentración de cationes que de aniones y que no existe un balance eléctrico, con base en la técnica utilizada.

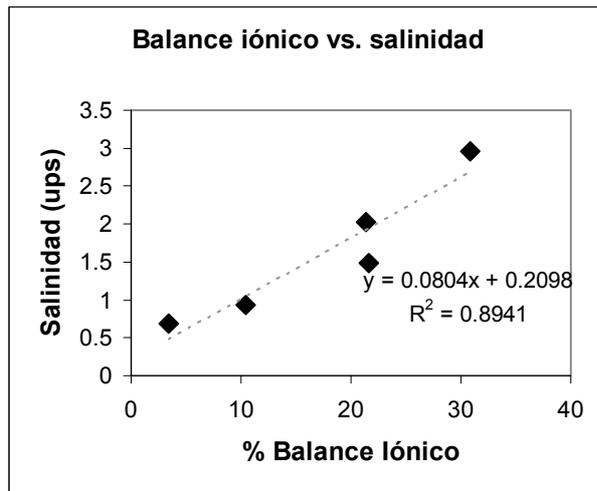


Fig. 2. Comparación entre salinidad y balance iónico.

También se observa de la Fig. 2, que el porcentaje de balance iónico aumenta conforme aumenta la salinidad de las muestras. Esto se debe a que el aumento de la cantidad de iones presentes en la muestra afecta el análisis por cromatografía iónica. Una explicación posible del valor de balance iónico alto, es por los tiempos de retención que presentan algunos pares de cationes principalmente Na - Li, y Ca - Mg. Estas señales se traslapan, produciendo errores en la cuantificación de estos cationes.

Para minimizar la interferencia del sodio se propone realizar una extracción en fase sólida. Consiste en hacer pasar la muestra, inicialmente en fase líquida, a través de una fase sólida en donde el sodio es retenido permitiendo la elusión. Posteriormente el sodio será eluido con un disolvente adecuado para su posterior cuantificación.

## 5. CONCLUSIONES

La cromatografía iónica es un método adecuado para determinar las concentraciones de los iones analizados. El problema es cuando el analito está en una matriz salina.

Es necesario realizar los cambios ya mencionados, como la extracción en fase sólida, para el análisis de cationes en muestras salinas utilizando la técnica de cromatografía iónica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto IMPULSA el apoyo para llevar a cabo este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Papadoyannis, I., Samanidou V. Ion Chromatography principles: suppressed and nonsuppressed. Encyclopedia of chromatography. 2<sup>nd</sup> edition, Vol. 1., 2005, pp. 859-867.
- [2] Taylor, J.K., Validation of analytical methods, Analytical Chemistry, Vol. 55, No. 6, 1983, 600A-608A pp.
- [3] Ríos, M. La calidad en los laboratorios analíticos. Editorial Reverté, 1992, pp. 189-193.
- [4] Michael Thompson, Stephen L. R. Ellison, Roger Wood, Harmonized Guidelines For Singlelaboratory Validation of Methods Of Analysis, International Union of Pure And Applied Chemistry Vol. 74, No. 5, pp. 835-855, 2002.
- [5] Larry, W.P., USP Perspectives on Analytical Methods Validation. Pharmaceutical Technology, Vol. 15, No. 3, 130-141 pp.
- [6] Inman E.L., Frischmann, J.K., Jiménez, P.J., Winkel, G.D., Persinger, M.K., Rutherford, B.S., General Methods Validation Guidelines for Pharmaceutical Simples., Journal of Chromatographic Science, Vol. 25, 1987, 252-256
- [7] Burke, Shaun. Regression and Calibration. Statics and data analysis. LC – GC Europe Magazine, pp 13 – 17.
- [8] Clesveri, L.S., Eaton, A.D., Greenberg, A.E., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA; WEF. 1992.
- [9] Alltech. Model 640/641 Suppressor Operating Manual. October 2004.
- [10] Villanueva, R.E., Prol-Ledesma, R.M., Torres-Vera, M.A., Canet, C., Armienta, M.A., de Ronde, C.E.J., Comparative study of sampling methods and in situ and laboratory análisis for shallow-water submarine hydrothermal systems, Vol. 89, 2006, 414-419.