UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

CUANTIFICACIÓN DE Cl^-, NO_3^- Y SO_4^{2-} EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA ZONA SURESTE DEL VALLE DE MÉXICO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN DE INTERCAMBIO IÓNICO.

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA

OMAR NERI HERNÁNDEZ

MÉXICO, D.F. 2013

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

CUANTIFICACIÓN DE Cl^-, NO_3^- Y SO_4^{2-} EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA ZONA SURESTE DEL VALLE DE MÉXICO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN DE INTERCAMBIO IÓNICO.

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA

OMAR NERI HERNÁNDEZ

_____	_____
Dra. María Aurora Armienta Hernández	QFB. Irma Alejandre Razo
DIRECTOR DE TESIS	ASESOR DE TESIS

MÉXICO, D.F. 2013

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Q.F.B. A. GUILLERMINA ROJAS FERNÁNDEZ

VOCAL: DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ

SECRETARIO: Q.F.B. IRMA ALEJANDRE RAZO

SUPLENTE: MTRA. MA. ISABEL GARDUÑO POZADAS

SUPLENTE: M. en C. MA. DOLORES C. CASTILLO MONTIEL

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA, INSTITUTO DE GEOFÍSICA UNAM

DEDICATORIA

A mis padres Cristina Hernández Trejo y Nazario Neri Mendoza por haberme dado la vida y a quienes amo profundamente y que siempre han estado presentes en cada una de mis metas.

En especial a mi mamá por enseñarme el valor de la responsabilidad, el respeto, por su ejemplo de tenacidad, valentía, por creer en mí y por su apoyo incondicional durante la carrera.

A cada uno de mis hermanos por su cariño, consejos y por estar ahí siempre en el momento adecuado.

A mis amigos que se convirtieron en mi familia, y me acompañaron en este maravilloso camino.

A todos mis profesores que ayudaron a construir mi formación profesional y humanista.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme vivir y compartir tantos momentos de felicidad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por mi formación académica, por enseñarme a caer y a levantarme, por sembrar en cada uno de sus alumnos la ética y la fiel convicción que por nuestra raza hablará el espíritu.

Al Gobierno del Distrito Federal por las facilidades prestadas para la elaboración de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante la elaboración de la tesis.

A la Dra. María Aurora Armienta Hernández por todo su apoyo en la elaboración y culminación de este trabajo.

Al Dr. Ramiro Rodríguez, la Q.F.B. Nora Ceniceros, la M en C. Alejandra Aguayo, la Q.F.B. Olivia Cruz, por sus enseñanzas y colaboración.

A todos los compañeros del Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM, por compartir sus conocimientos y por sus muestras de cariño.

A cada uno de mis sinodales, Q.F.B. A. Guillermina Rojas Fernández, Q.F.B. Irma Alejandre Razo, Mtra. Ma. Isabel Garduño Pozadas y M. en C. Ma. Dolores C. Castilli Montiel, por todo el tiempo empleado en la revisión de este trabajo y por las valiosas aportaciones para la culminación del mismo.

A todos ustedes:

GRACIAS

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN 3

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA 4

Determinaciones analíticas 4

Métodos y técnicas 4

Agua 5

Contaminación de las aguas subterráneas 8

Principales componentes químicos de las aguas subterráneas 10

Cloruros en aguas 11

Importancia de los cloruros 11

Nitrógeno en el agua 12

Toxicología del nitrógeno 13

Sulfatos en aguas 15

Importancia de los sulfatos 16

Zona de muestreo 17

Cromatografía 19

Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) 20

Cromatografía de partición o cromatografía líquido-líquido 21

Cromatografía de adsorción o sólido-líquido 22

Cromatografía de exclusión molecular 22

Cromatografía de afinidad 22

Cromatografía de intercambio iónico 23

Cromatografía iónica basada en supresores 24

Cromatografía iónica en columna sencilla 25

Recipientes para la fase móvil 25

Sistema de bombeo 26

Sistema de inyección de muestras 26

Columna 26

Empacado de las columnas 27
Resina de intercambio iónico 27
Detector de conductividad 30
Validación de métodos analíticos 31
Parámetros de la validación de métodos analíticos cromatográficos 33
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 37
OBJETIVOS 38
Objetivo general 38
Objetivo particular 38
HIPÓTESIS 39
METODOLOGÍA 40
Validación del sistema 44
Validación del método 45
Análisis de las muestras 46
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS 47
CONCLUSIONES 74
PROPUESTAS Y/O RECOMENDACIONES 76
ANEXOS 77
REFERENCIAS 80

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas la degradación ambiental ha sido reconocida como un problema mundial. Los sistemas acuáticos son los más propensos a sufrir cambios que pongan en riesgo su disponibilidad para la población, comprometiendo con ello la salud humana. El agua es un recurso vital y muy variable ya que para el consumo humano tenemos la superficial y subterránea.

El agua subterránea es una importante fuente porque a diferencia de la superficial, por lo general es la menos contaminada y puede ser potable con pocos recursos.

Una elevada concentración de Cloruros, Nitratos y Sulfatos en las aguas subterráneas representa un grave problema en su calidad, modificando sus características físicas y organolépticas, que ponen en riesgo la salud de la población que depende de ella por lo cual fue importante determinar la concentración de dichos aniones en la zona Sureste del Valle de México.

Para garantizar la calidad de los servicios o productos, se requiere del apoyo de la química analítica. La química analítica es una ciencia tanto teórica como práctica y es utilizada de diversas formas. La química analítica hace uso de métodos de análisis que son rutinariamente desarrollados, optimizados, validados, colaborativamente estudiados y aplicados.

El método empleado por cromatografía permitió efectuar el análisis de esos iones en un solo análisis y emplear menor cantidad de reactivos para lo cual fue necesario demostrar que el método analítico cumplió con las características de desempeño esperadas.

La validación generó evidencia objetiva y documentada respecto al método analítico usado en el análisis de pozos de la zona sureste del valle de México, demostrado esto en los resultados de la validación.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Determinaciones analíticas

La química analítica es una ciencia tanto teórica como práctica, la química analítica moderna es una química analítica cuantitativa y en muchos casos una respuesta cuantitativa es mucho más valiosa que una cualitativa [1].

Las determinaciones analíticas pueden ser de dos tipos: cualitativas y/o cuantitativas el uso de una u otra clasificación dependerá tanto de la naturaleza de lo que se desea determinar cómo son sus propiedades fisicoquímicas, así como del propósito del analista o investigador.

Entre algunas de las características en relación a las propiedades podemos mencionar algunas [2]:

- Características ácido-base.
- Propiedades de absorción de radiación electromagnética.
- Propiedades óxido-redox.
- Propiedades físicas (punto de fusión, ebullición, índice de refracción, densidad etc.)

Métodos y técnicas

El método es un procedimiento planeado que se sigue en la actividad científica para descubrir las formas de existencia de los procesos, distinguir las fases de su desarrollo, desentrañar sus enlaces internos y externos, esclarecer sus interacciones con otros procesos, generalizar y profundizar los conocimientos adquiridos de este modo, demostrarlos luego con rigor racional y conseguir después su comprobación en el experimento y con la técnica de su aplicación [3].

En conclusión un método es un conjunto de reglas que señalan el procedimiento para llevar a cabo una actividad, mientras que una técnica es un

procedimiento o un conjunto de procedimientos regulado y provisto de una determinada eficacia.

Existen compilaciones de métodos como la *USP (U.S. Pharmacopeia), EPA Handbook Of Methods for Environmental Pollutants, the Official Methods of Analysis (Association of Official Analytical Chemists AOAC)* [4] y otras técnicas.

Un gran número de métodos analíticos se encuentran disponibles en otras categorías como [2]:

- Métodos desarrollados en el mismo laboratorio
- Métodos disponibles en la literatura científica
- Métodos suministrados por organizaciones reconocidas
- Métodos publicados en libros
- Métodos de organizaciones de estandarización

Agua

El término agua es definido como un líquido transparente, inodoro e insípido [5]. El agua potable usualmente proviene de aguas subterráneas o aguas superficiales (figura 1), rara vez de otras fuentes. El agua subterránea (en países desarrollados) es una importante fuente porque a diferencia del agua superficial, el agua subterránea es la menos contaminada y puede ser potable con mínimos recursos, algunas veces solo por desinfección sin algún tratamiento previo [5].

La gran mayoría de agua dulce disponible en el planeta se encuentra en el subsuelo y la mitad de la misma a profundidades que exceden un kilómetro. Cuando se perfora para obtener el agua, se encuentra primero un horizonte húmedo, denominado zona aireada o no saturada, donde las partículas del suelo están cubiertas por una estrecha película de agua, pero en la que está presente el

aire entre las mismas (figura 2). A profundidades mayores se encuentra la zona saturada en la que el agua ha desplazado todo el aire. El agua subterránea es el nombre dado al agua dulce que se encuentra en la zona saturada. El origen del agua subterránea es el agua de precipitación (figura 1) que cae sobre la superficie, una pequeña fracción de la cual, en último término, se filtra hasta la zona saturada [5].

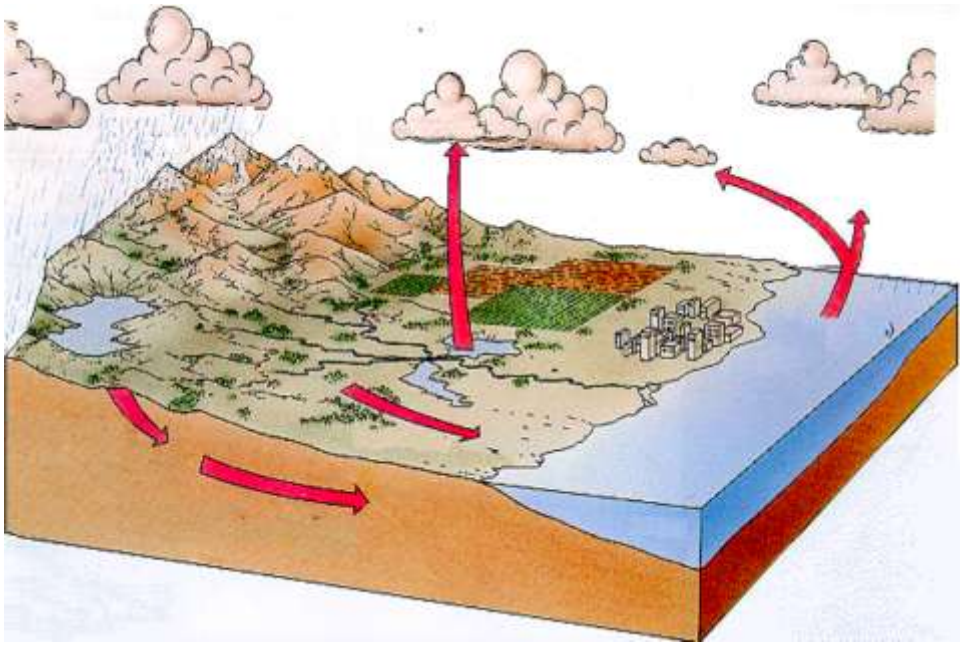


Figura 1. Origen y ciclo del agua [6].

La parte superior de la zona saturada donde se encuentra el agua subterránea se denomina capa freática. Si el agua subterránea está contenida en un suelo constituido de rocas porosas, como las areniscas, o en rocas muy fracturadas, como la grava o la arena por la cual puede fluir y extraerse en cantidad significativa y si en los horizontes más profundos se encuentra una capa de arcilla o rocas impermeables, entonces el agua constituye una reserva dentro de una formación rocosa denominada acuífero [5].

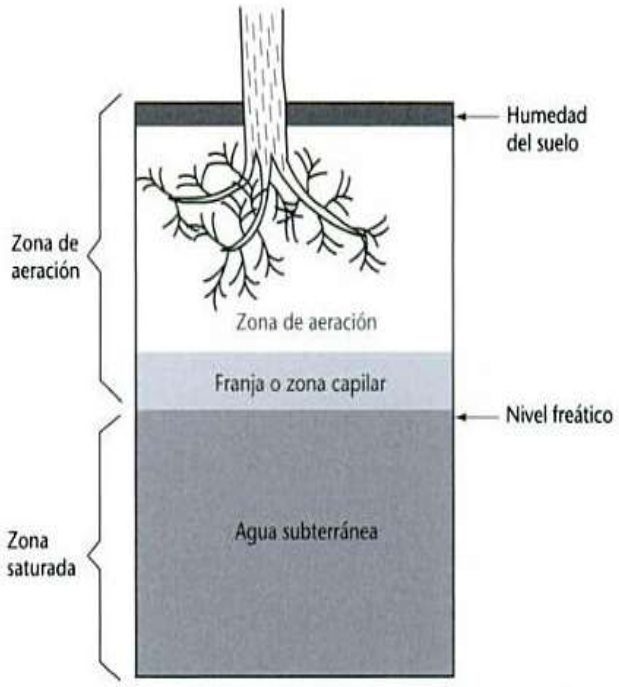


Figura 2. Localización de las aguas subterráneas [5].

Las aguas subterráneas a diferencia de las aguas superficiales son menos vulnerables a la contaminación debida a la profundidad a la que se encuentran, ya que la cubierta natural del suelo y roca le proporcionan una protección considerable [7].

La gran desventaja de las aguas subterráneas es que no están distribuidas de manera uniforme en la corteza terrestre. A pesar de que casi todas las rocas tienen poros y que en el nivel freático los poros están llenos de agua, su uso como recurso está limitado cuando está contenida en espacios porosos que son muy pequeños con poca intercomunicación o en rocas que se encuentran a grandes profundidades. Así existen áreas grandes en el mundo donde el agua subterránea no puede ser obtenida en cantidades suficientes para justificar el gasto de perforar y construir norias y pozos.

El agua subterránea proporciona el 70% del agua potable a los mexicanos, la tercera parte de la superficie bajo riego y el 50% de la industria. Por lo tanto, juega un papel esencial en la economía de México, ya que para dos terceras

partes del país, el agua subterránea es la principal fuente, y en ocasiones la única fuente, de agua [8].

Nuestra salud depende directamente de la calidad del agua potable, es por eso la gran importancia que tiene el estudio de este líquido.

Contaminación de las aguas subterráneas

A través de la circulación de agua dentro del ciclo hidrológico, los contaminantes sobre la superficie de la tierra pueden infiltrarse por el suelo hacia los acuíferos y dañar el suministro de agua potable (figura 3). La tabla I muestra las principales causas de contaminación y contaminantes de aguas subterráneas. Los acuíferos pueden tardar mucho tiempo en mostrar la presencia de contaminantes debido a una serie de factores como la lenta circulación del agua subterránea y la capacidad de adsorción del terreno. Aunque por lo general presentan una notable capacidad depuradora. Sin embargo, una vez que se han contaminado la regeneración de los acuíferos suele ser lenta [7].

Tabla I. Principales causas de contaminación y contaminantes de aguas subterráneas [7].

Tipo de problema	Causa subyacente	Contaminantes de interés
Contaminación del acuífero	Protección inadecuada de acuíferos vulnerables contra descargas y lixiviados proveniente de actividades urbanas/industriales e intensificación de cultivos agrícolas.	Patógenos, nitrato o amonio, cloruro, sulfato, boro, arsénico, metales pesados, carbono orgánico disuelto, hidrocarburos aromáticos y halogenados, algunos pesticidas.
Contaminación de la cabecera del pozo	Construcción/diseño inadecuado del pozo que permite el ingreso directo de agua superficial o agua subterránea poco profunda contaminada.	Principalmente patógenos.
Intrusión salina	Agua subterránea salada (y a veces contaminada) inducida a fluir hacia acuíferos de agua dulce como resultado de una extracción excesiva.	Principalmente cloruro de sodio, pero puede incluir además contaminantes persistentes provenientes de la acción del hombre.
Contaminación que ocurre naturalmente	Relacionado con la evolución química del agua subterránea y la solución de minerales (puede estar agravado por la extracción excesiva).	Principalmente hierro y flúor solubles, a veces sulfato de magnesio, arsénico, manganeso, selenio y otras especies orgánicas.

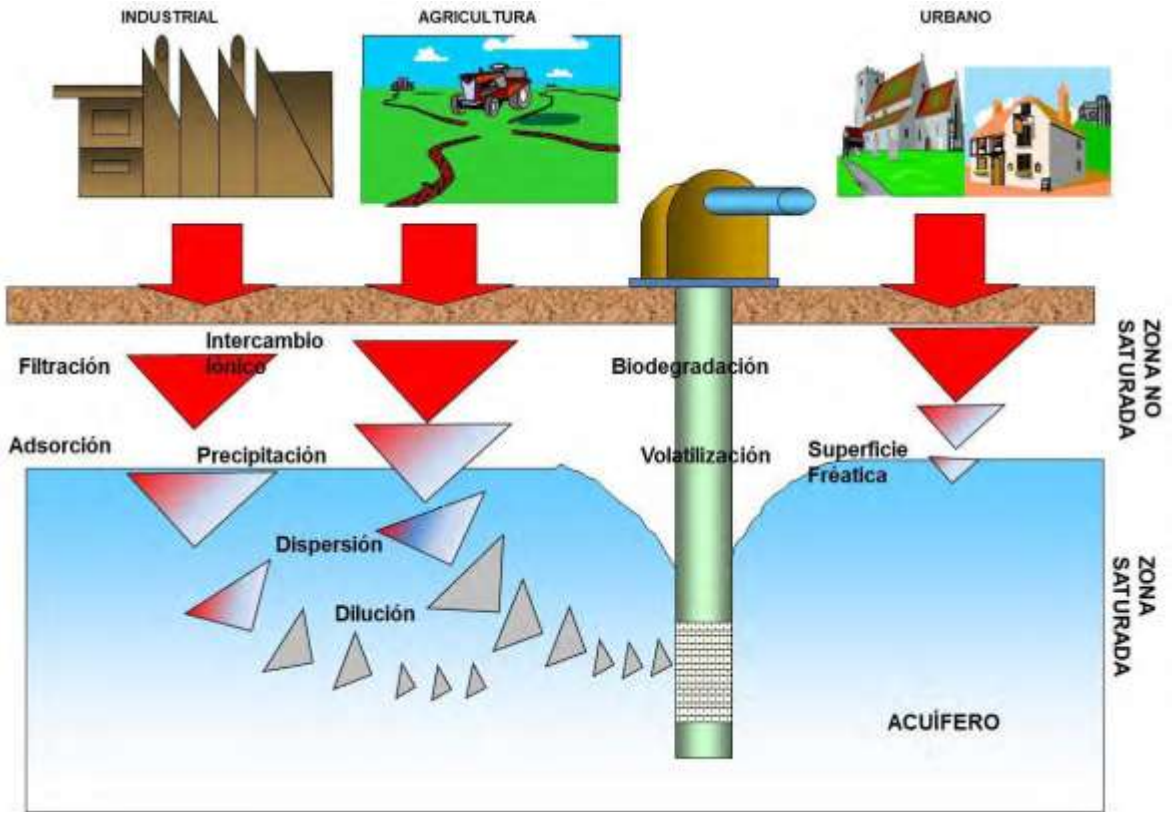


Figura 3. Contaminación de las aguas subterráneas [6].

El crecimiento urbano ha originado el deterioro de los sistemas acuáticos, debido a la sobre explotación de los mantos acuíferos, que originan agrietamientos por los cuales puede haber infiltración de contaminantes al subsuelo.

La sobre explotación ha originado que el valle de México presente año con año hundimientos (figura 4). En el año de 1910 el terreno en el que se asienta la Ciudad de México estaba 1.90 m arriba del lago de Texcoco, ahora está 10 m abajo. Actualmente el ritmo de hundimiento en el valle varía entre 0.1 y 0.45 cm/año

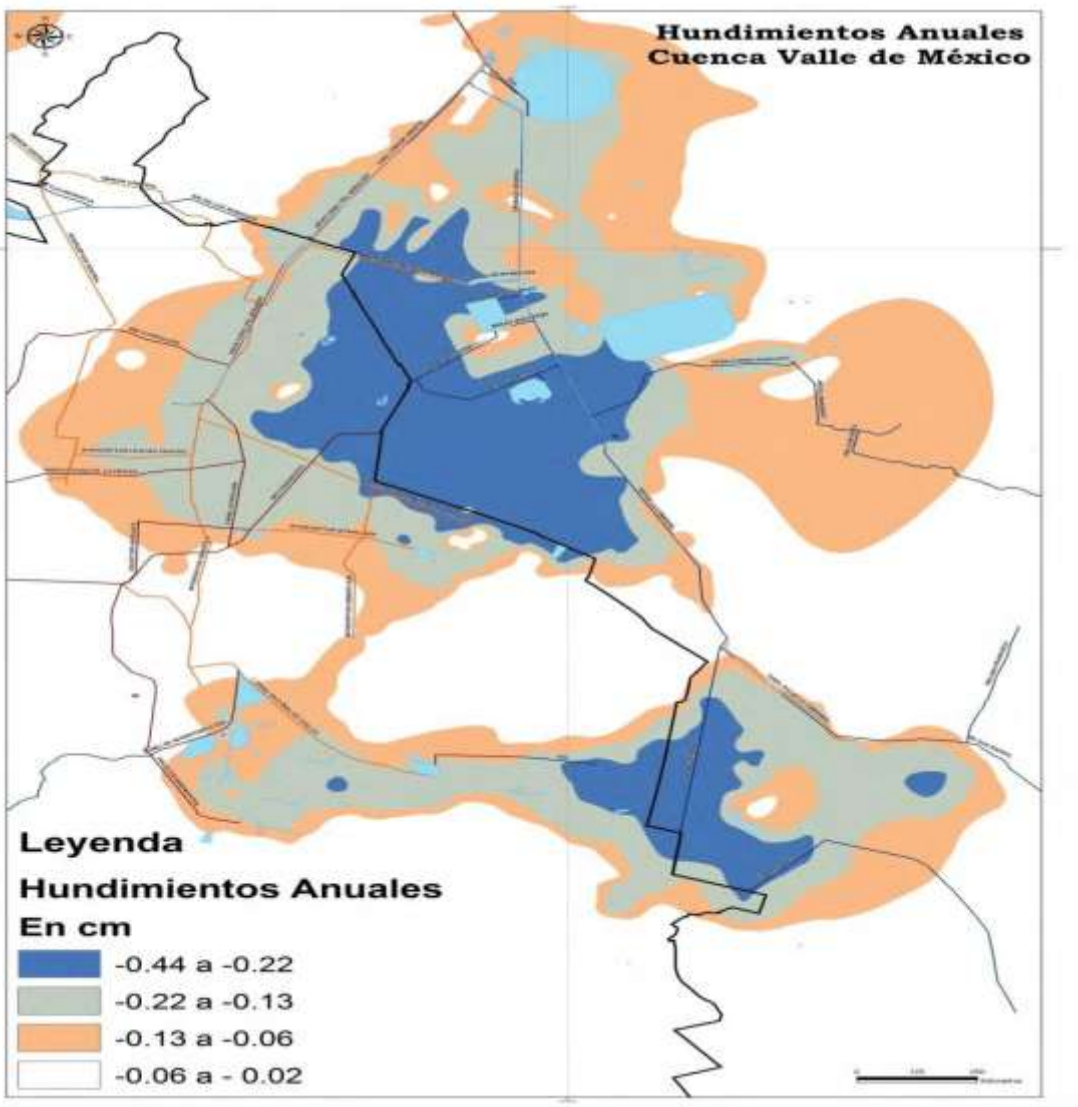


Figura 4. Hundimientos anuales en la cuenca del valle de México [6].

Principales componentes químicos de las aguas subterráneas

Los principales componentes químicos de las aguas subterráneas son Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-} y SiO_2, que constituyen el 99% de su contenido de solutos (tabla 2). El resto de los elementos presentes en las aguas subterráneas se denominan elementos traza [9].

Tabla II. Principales componentes químicos del agua subterránea [9].

Elementos traza (µg/L)				**Elementos mayores (mg/L)**		
0.1-1	1-10	10-100	100-1000	1-10	10-100	>100
V*	Li*	P*	Sr*	Mg*	Na*	HCO_3*
Se*	Ba*	B	F*	K*	Ca*	
As	Cu*	Br		Si*	**SO_4***	
Cd	Mn*	Fe*			**Cl***	
Co*	U	Zn*			**NO_3***	
Ni*	I*					
Cr*						
Pb						
Al						
***Probablemente esencial para humanos**						

El cloruro, sulfato, bicarbonato y nitrato, son con frecuencia los más analizados en aguas naturales [10].

Cloruros en aguas

Los cloruros existen en todas las aguas naturales a concentraciones muy variadas. Normalmente el contenido de cloruro aumenta a medida que se incrementa el contenido de los minerales. Por lo general, las fuentes de las tierras altas y de las montañas tienen bajo contenido de cloruros, mientras que los ríos y las aguas subterráneas que han tenido largos recorridos en el subsuelo tienen cantidades considerables. Los niveles de cloruros de los mares y los océanos son muy altos porque contienen los residuos resultantes de la evaporación parcial de las aguas naturales que fluyen hacia ellos. Los cloruros tienen muchas formas de acceso a las aguas naturales. El poder solvente del agua disuelve los cloruros de la capa superficial del suelo y de las formaciones más profundas [11].

Importancia de los cloruros

En muchos lugares del mundo donde son escasos los abastecimientos de agua, para el uso doméstico se utilizan fuentes de agua que contienen hasta 200 mg/L sin que produzcan efectos adversos, una vez que los sistemas humanos se han adaptado al agua. Los cloruros a concentraciones moderadas no ofrecen

ningún peligro para los seres humanos. Las concentraciones mayores a 250 mg/L dan un sabor salado al agua, que es rechazado por muchas personas. Por esta razón la concentración de cloruros se limita a 250 mg/L en los abastecimientos destinados para uso público [11].

Métodos de determinación [11].

1. Método de Mohr (argentométrico).
2. Método del nitrato mercúrico.
3. Cromatografía iónica.

Nitrógeno en el agua

El nitrógeno es uno de los elementos que comúnmente aparecen en la naturaleza en algunas especies inorgánicas iónicas, de las cuales las más importantes son: iones nitrato, nitrito y amonio. El nitrógeno amoniacal se presenta en forma natural en aguas superficiales y residuales. En acuíferos, su concentración es muy baja debido a que se adsorbe en las arcillas o a que no es lixiviado de los suelos [12].

El nitrato y el nitrito son iones de origen natural que forman parte del ciclo del nitrógeno. Las principales fuentes antropogénicas de los nitratos en el medio ambiente son los residuos municipales e industriales, así como el uso de fertilizantes artificiales. Los óxidos de nitrógeno presentes en el aire de origen natural y antropogénico (combustión y transporte), después de reaccionar con el agua vuelven a la superficie de la tierra en forma de lluvia ácida. Los nitritos aparecen como intermediarios en el ciclo del nitrógeno, son muy inestables y, dependiendo de las condiciones se transforman en nitratos o amoniaco. Su presencia en el agua puede ser resultado del tratamiento de las aguas o el uso de sales de nitrito como inhibidores de la corrosión. Los nitritos (sódico) se utilizan comúnmente como conservadores alimenticios. La principal fuente de nitrógeno en

el organismo humano se debe al consumo de agua y de productos alimenticios, particularmente en la remolacha, apio, espinaca y carne en conserva [13].

Recientemente se ha manifestado una cierta preocupación acerca del aumento de los niveles del ión nitrato en el agua de consumo, particularmente en aguas de pozo de zonas rurales; el origen principal de este ión es la escorrentía hacia los ríos y cursos de agua de las tierras agrícolas. Inicialmente los residuos oxidados de animales (estiércol) y el nitrato de amonio no absorbido, así como otros fertilizantes a base de nitrógeno, se pensaron que eran los principales culpables del problema. En la actualidad se sabe que el cultivo intensivo de la tierra, incluso sin la aplicación de fertilizantes y estiércol, facilita la oxidación del nitrógeno de la materia orgánica descompuesta en el suelo, por medio de la aireación y de la humedad [5]. Las altas concentraciones de iones de nitrógeno en el agua potable y otros productos alimenticios pueden conducir a graves problemas y enfermedades.

Toxicología del nitrógeno

El principal riesgo para la salud del nitrito y el nitrato es la metahemoglobinemia, también llamada «síndrome del recién nacido cianótico». El nitrato se reduce a nitrito en el estómago de los lactantes, y el nitrito puede oxidar la hemoglobina a metahemoglobina, que no puede transportar oxígeno por el organismo. La disminución del transporte de oxígeno se manifiesta clínicamente cuando la concentración de metahemoglobina alcanza o supera el 10% de la concentración normal de hemoglobina; esta enfermedad, denominada metahemoglobinemia, produce cianosis y, en concentraciones más altas, asfixia [5].

La proporción normal de metahemoglobina en lactantes menores de 3 meses es menos del 3%. La hemoglobina de los lactantes menores tiene mayor tendencia a transformarse en metahemoglobina que la de los niños de más edad y los adultos; se cree que esto se debe a la gran proporción de hemoglobina fetal,

que se oxida con más facilidad a metahemoglobina, que todavía contiene la sangre de los lactantes. Además, los lactantes tienen un déficit de metahemoglobina-reductasa, la enzima que se encarga de reducir la metahemoglobina a hemoglobina. Además, las bacterias gástricas que reducen el nitrato a nitrito tienen mayor actividad en los lactantes, debido a su baja acidez gástrica. La concentración de nitrato en la leche materna es relativamente baja; sin embargo, alimentar a los lactantes menores con biberón supone un riesgo para su salud por la posibilidad de exposición al nitrato o el nitrito presentes en el agua de consumo y por la ingesta de agua, relativamente alta en relación con su peso corporal [14].

La mayor reducción de nitrato a nitrito en los lactantes menores no está bien cuantificada, pero parece que las infecciones gastrointestinales potencian dicha transformación [14].

Algunos científicos tratan de asociar la incidencia de cáncer de estómago en los seres humanos con el exceso del ión nitrato en el agua de bebida y en los alimentos, ya que una parte de nitrato se convierte en ión nitrito en el estómago, el problema es que el ión nitrito podría reaccionar después con aminas para producir N-nitrosaminas, que son compuestos con antecedentes cancerígenos en animales.

Las pruebas, en su conjunto, no respaldan en absoluto la existencia de una asociación entre la exposición de los seres humanos al nitrito o el nitrato y el riesgo de cáncer. En estudios sobre el nitrito realizados en ratas de laboratorio se ha descrito hipertrofia de la zona glomerular de la corteza suprarrenal. Aún no se ha determinado el mecanismo mediante el cual se produce este efecto ni si tiene lugar en otras especies. [12].

Las Normas internacionales para el agua potable de la OMS de 1958 hicieron referencia a los nitratos, afirmando que la ingestión de agua que contenga

más de 50-100 mg/l de nitratos (como ión nitrato) puede producir metahemoglobinemia en lactantes menores de un año. En las Normas internacionales de 1963 se redujo este valor a 45 mg/l (como ión nitrato), el cual se mantuvo en las Normas internacionales de 1971. En las Normas internacionales de 1971 se expresó por primera vez preocupación por la posible formación de nitrosaminas *in vivo*. Dado que las nitrosaminas constituyen un peligro potencial para la salud de las personas, las Normas de 1971 señalaron que podría llegar a ser necesario reducir la concentración de nitratos en el agua si se observa que esta fuente supone una contribución significativa al peligro que representan las nitrosaminas para la salud de las personas. Una dosis diaria estimada de nitratos consumidos por el hombre es de 75-100mg, de los cuales el 80-90% proviene de los vegetales y un 5-10% del agua [14].

La concentración admisible para el consumo de nitratos en agua en México es de 10 mg/L como N [15].

Métodos de determinación [11].

1. Tamizado por espectrofotometría ultravioleta.
2. Método del electrodo de nitrato.
3. Método de la reducción con cadmio.
4. Cromatografía iónica.

Sulfatos en aguas

La formación de los sulfatos se debe a que el sulfuro de hidrogeno se oxida en el aire, primero a dióxido de azufre y luego a ácido sulfúrico o a una sal que contenga el ión sulfato. Análogamente, el sulfuro de hidrógeno disuelto en agua puede oxidarse por medio de ciertas bacterias a azufre elemental o a sulfato [5].

Los sulfatos son muy abundantes en la naturaleza y su presencia en el agua varía de algunos a varios miles de miligramos por litro. Una de las principales fuentes son los drenados de minas debido a la oxidación de la pirita. Los sulfatos de sodio y de magnesio tienen un efecto laxante en concentraciones del orden de 1,000mg/L y, además, incrementan la corrosión de los metales. Imparten sabor al agua (en menor medida que los cloruros y carbonatos) en concentraciones del orden de 200 a 500mg/L; para el agua potable el valor guía de 400 mg/L fue con atención a recomendaciones de la OMS en 1995 [13].

Los sulfatos no se remueven durante los procesos convencionales de tratamiento; al contrario, durante la potabilización con sales de aluminio incrementan su concentración [5].

Importancia de los sulfatos

El sulfato es importante en los abastecimientos públicos de agua debido a sus efectos catárticos en los humanos cuando está presente en cantidades excesivas. Por esta razón, en las aguas destinadas para el consumo humano el límite máximo recomendado es 250mg/L. Los sulfatos son importantes en los abastecimientos de agua públicos e industriales debido a la tendencia de las aguas que los contienen de formar costras duras en calderas e intercambiadores de calor [11].

Métodos de determinación [11].

1. Método gravimétrico.
2. Método turbidimétrico.
3. Método automatizado del azul de metil timol.
4. Cromatografía iónica.

Zona de muestreo

De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), poco se sabe de la calidad del agua subterránea, a pesar de que constituye la fuente de abastecimiento para 75 millones de mexicanos [16].

El 70% del volumen de agua que se suministra a las ciudades proviene del subsuelo, con lo que se abastecen aproximadamente 75 millones de personas (55 millones de los mayores centros urbanos y prácticamente 20 millones del medio rural). Aproximadamente el 71% del agua subterránea extraída se destina al riego en la agricultura, otro 20% se destina al abastecimiento público urbano, 6% a uso industrial y 3% a uso doméstico [17].

La Cuenca de México es una cuenca endorreica de carácter lacustre, donde la corteza ha sufrido grandes esfuerzos, produciéndose un intenso fracturamiento. Está circundada por montañas y cubierta en diferentes puntos por áreas lacustres producto de lagos que existieron al final de la época glacial. Al cerrarse la cuenca en el Cuaternario Superior, las aguas pluviales quedaron encajonadas, formando un conjunto de lagos someros [18].

El acuífero está constituido por rocas volcánicas fracturadas cubiertas por depósitos lacustres y aluviales con menor conductividad hidráulica. Por esta razón, el acuífero del Valle de México es poroso, confinado en algunas áreas y semiconfinado en otras [18].

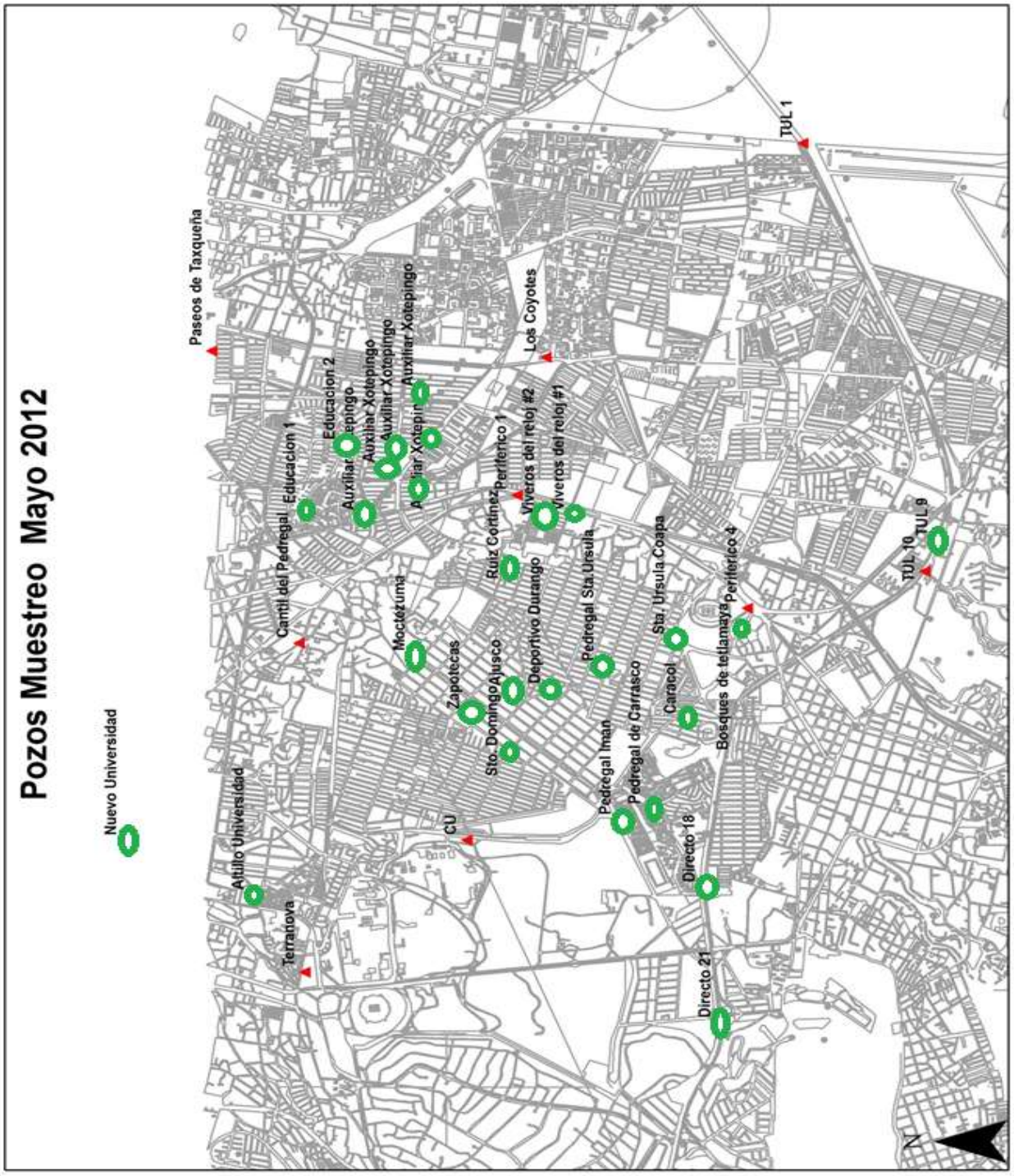


Figura 5. Mapa de la zona de muestreo de la Cuenca del valle de México 2012 [35].

Cromatografía

La cromatografía constituye actualmente un conjunto de técnicas para la separación, con un fuerte carácter interdisciplinario en sus diferentes formas. Se han encontrado aplicaciones en prácticamente todas las áreas del conocimiento donde se requiere que una especie química sea analizada de forma cualitativa y/o cuantitativa. Las aplicaciones de esta técnica involucran muchas áreas distintas como [3]:

- Química (Analítica, Orgánica, Inorgánica, Físico-Química)
- Bioquímica (Proteínas, Carbohidratos, Aminoácidos, ADN, etc.)
- Geoquímica (Carbón, Petróleo, Esquistos, etc.)
- Farmacia/Medicina (desarrollo y control de calidad de medicamentos, fluidos biológicos, líquido espinal, etc.)
- Materiales nuevos.
- Seguridad (explosivos en aeropuertos)
- Alimentos (Contaminantes, Control de calidad, desarrollo de nuevos alimentos)
- Toxicología (drogas de abuso, Biopsias, Informes periciales, etc.)
- Ciencias del espacio (análisis de muestras como: rocas lunares, estudio de la composición química de otros planetas en el lugar)
- Doping en deportistas (análisis de fluidos biológicos en atletas y animales)
- Medio ambiente (análisis de contaminantes en el aire, agua, suelo, etc.)
- Adulteración de combustibles.

La cromatografía es un método que se basa en el fenómeno de la adsorción, que permite la separación rápida de los componentes de una mezcla, aunque estos se encuentren mezclados íntimamente y en cantidades pequeñas. Puede definirse como una separación basada en las distribuciones selectivas de los diferentes compuestos entre dos fases inmiscibles, una de las cuales es estacionaria y la otra móvil [19].

Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)

La CLAR es la técnica más versátil y más utilizada de todos los tipos de cromatografía de elución. Es utilizada para separar y determinar las especies presentes en muestras de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. [20]. Consta de una fase móvil y una estacionaria, la fase móvil es un disolvente líquido que contiene a la muestra como mezcla de solutos que se retienen en la fase estacionaria generalmente sólida.

La CLAR se puede clasificar según la naturaleza de la fase estacionaria. Así existe [20].

1. Cromatografía de partición o cromatografía líquido- líquido (CLL).
2. Cromatografía de adsorción o cromatografía sólido-líquido (CSL).
3. Cromatografía de intercambio iónico o cromatografía iónica (CII).
4. Cromatografía de exclusión molecular (CEM).
5. Cromatografía de afinidad (CA).

En tabla III se muestra un resumen de las condiciones de la fase móvil y estacionaria para los diferentes tipos de cromatografía [20].

Tabla III. Condiciones de fase móvil y estacionaria para cromatografía [20].

Tipos	Fase móvil	Fase estacionaria
Cromatografía líquida en fase inversa	Líquido (polar)	Sólido o líquido (menos polar)
Cromatografía líquida en fase normal	Líquido (menos polar)	Sólido o líquido (polar)
Cromatografía líquida de intercambio iónico	Líquido (polar)	Sólido
Cromatografía líquida de exclusión	Líquido	Sólido
Cromatografía líquida de adsorción	Líquido	Sólido

Cromatografía de partición o cromatografía líquido-líquido

La cromatografía de partición se fundamenta en la cromatografía de reparto donde la fase estacionaria es un líquido adsorbido o enlazado covalentemente en un sólido inerte. La separación se fundamenta en el reparto del soluto entre dos fases líquidas (solubilidad relativa). Otra vez, la fase estacionaria puede ser un líquido (CLL) [20].

En el modo normal de operaciones de reparto líquido-líquido, una fase estacionaria polar, es usada con una fase móvil no polar. Las sustancias más retenidas presentan una mayor afinidad (solubilidad) por la fase estacionaria, comparada con su afinidad (solubilidad) por la fase móvil. Esta retención favorecida de compuestos polares y elución de compuestos no polares es nombrada cromatografía de fase normal. Si una fase estacionaria no polar se usa con una fase móvil polar, entonces los solutos no polares son más retenidos y los

solutos polares son más fácilmente eluídos. Esta se denomina cromatografía de fase reversa [20].

Cromatografía de adsorción o sólido-líquido

En este tipo de cromatografía, la fase estacionaria es un sólido, en el que los componentes de la muestra son adsorbidos, las más comunes son sílice y alúmina [21]. La fase móvil puede ser un líquido o un gas. La separación ocurre en una serie de pasos de adsorción/desorción, sobre una fase estacionaria polar [22].

Cromatografía de exclusión molecular

En la cromatografía de exclusión molecular, las moléculas solvatadas son separadas de acuerdo con su tamaño, por su habilidad para penetrar una estructura tipo tamiz (la fase estacionaria). Este tipo de cromatografía se usa ampliamente para la separación preparativa de macromoléculas de origen biológico, además de la purificación de polímeros orgánicos y/o sintéticos. Existen dos variaciones de este tipo de cromatografía, una es llamada permeación en gel y se lleva a cabo, cuando los solutos son solubles en disolventes orgánicos de mediana polaridad, en tanto la llamada filtración en gel se utiliza cuando los solutos de interés son solubles en agua. La fase estacionaria es un material con tamaño de poro controlado, de esta manera los solutos de mayor tamaño eluyen primero [21].

Cromatografía de afinidad

Este tipo de cromatografía es la más selectiva y en determinados casos específica, debido al tipo de interacciones involucradas en la separación (antígeno-anticuerpo, enzima-sustrato), la fase estacionaria se conforma por biomoléculas altamente específicas enlazadas covalentemente o atrapadas físicamente en un soporte macroporoso [21].

Cromatografía de intercambio iónico

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales [23].

La cromatografía de intercambio iónico, difiere de los demás tipos de HPLC en que el intercambio iónico es el principal modo de separación y la conductividad es el método de detección [20].

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución. Los mecanismos de estas reacciones son tan parecidos a las operaciones de adsorción que se considera como un tipo especial de adsorción [24]. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas [23].

La cromatografía de intercambio iónico es el método de selección para el análisis de iones inorgánicos y es preferible a menudo sobre métodos de fase reversa para el análisis de este tipo de analitos. Sin embargo, este tipo de cromatografía también se emplea en la separación de macromoléculas cargadas y puede llevarse a cabo en capa fina o en columna de adsorbentes especiales que contengan grupos intercambiadores de iones [21].

Este tipo de cromatografía utiliza como soportes a la sílice o a resinas en donde se enlaza por reacciones específicas de polimerización el intercambiador para formar así a la fase estacionaria [20]. Las resinas consisten en gotas

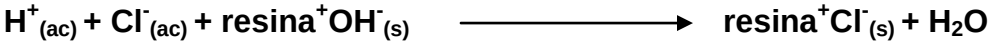
pequeñas hechas de una mezcla enlazada de estireno-divinil benceno (SDB) en una forma que produce una red insoluble, esta matriz contiene grupos químicos capaces de intercambiar cationes o aniones. El mecanismo de separación se basa en un equilibrio de intercambio iónico [25].

Actualmente se utilizan dos tipos de cromatografía iónica: la que se basa en el empleo de supresores y la que utiliza una sola columna. Lo que distingue a cada una es el método empleado para evitar que la conductividad del efluente electrolítico interfiera con la medición de la conductividad del analito [20].

Cromatografía iónica basada en supresores

La columna supresora se coloca justo a la salida de la columna de intercambio iónico. La columna supresora se empaca con otra resina de intercambio iónico que tiene una alta capacidad de convertir los iones del disolvente con el que se eluye, en especies moleculares menos ionizables y además, no altera la conductividad dada por los iones del analito. Por ejemplo, cuando se necesita separar y determinar cationes, se utiliza ácido clorhídrico como eluyente, y la columna supresora es una resina de intercambio aniónica en forma de hidróxido [20].

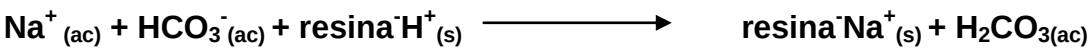
El producto de la reacción en el supresor es agua, es decir:



Los cationes del analitos no los retiene esta columna.

Para separar aniones el empaque del supresor es la forma ácida de una resina de intercambio catiónico, y como eluyente se emplea bicarbonato de sodio o carbonato [20].

La reacción en el supresor es:



El ácido carbónico se disocia poco y no contribuye apreciablemente en la conductividad.

Cromatografía iónica en columna sencilla

Desde hace varios años se consiguen aparatos comerciales para cromatografía de intercambio iónico que no llevan columnas supresoras. Este método depende de las pequeñas diferencias en conductividad entre los iones de la muestra y los que predominan en el eluyente. Para amplificar estas diferencias, se emplean intercambiadores iónicos de baja capacidad que permiten utilizar soluciones eluyentes de baja concentración electrolítica. Asimismo, también se emplean eluyentes con baja conductividad [20].

La cromatografía con columna sencilla tiene la ventaja de que no es necesario utilizar un equipo especial para suprimir la conductividad. Sin embargo, esté método es un poco menos sensible para los aniones que el de la columna supresora.

Instrumentación general para CLAR [23].

- Recipientes para la fase móvil.
- Sistema de bombeo.
- Sistema de inyección de muestras.
- Columna.
- Termostato para la columna.
- Detector.

Recipientes para la fase móvil

Los equipos modernos para CLAR vienen equipados con varios recipientes de vidrio o de acero inoxidable con capacidad de 500mL o más para los

disolventes [20]. Es indispensable tomar precauciones para eliminar los gases disueltos y las partículas de polvo de los líquidos.

Sistema de bombeo

La fase móvil debe suministrarse a la columna por medio de algún tipo de bomba. El sistema de bombeo para CLAR debe cubrir los siguientes requisitos:

- Capaz de operar por lo menos a 100 atm (1500 psi), una presión adecuada para los cromatógrafos más económicos. De todas formas 400 atm (600 psi) es un límite de presión más deseable [20].
- Ausencia de pulsos en la presión de salida o incluir un amortiguador de pulsos para evitar generar en el detector inestabilidad de la línea base [21].
- Proporcionar velocidades de flujo de 0.1 a 10 mL/min [21].
- Reproducibilidad del flujo dentro de un valor relativo de 0.5% o mejor [21].

Sistema de inyección de muestras

Se utilizan válvulas o rizos ("loops" en inglés) de muestreo para inyectar la muestra en el flujo de fase móvil justo en la cabeza de la columna de separación [21].

Columna

El material para estas columnas generalmente es de acero inoxidable aunque a veces puede emplearse tubo Tygon cuando las presiones son más bajas (<600 psi). Hace ya algunos años la longitud de las columnas variaba entre 10 y 30 cm, con un diámetro interno de de 4 a 10 mm. Los empaques tenían un tamaño de partícula de 5 a 10 µm y estas columnas podían tener entre 40,000 a 60,000 platos/m. Actualmente, se consiguen columnas de alta resolución con un diámetro

interno de 1 a 4.6 mm y una longitud de 3 a 7.5 cm. Estas columnas se empacan con partículas de 3 a 5 µm, pueden tener hasta 100,000 platos/m y tienen la ventaja de que las separaciones analíticas son más rápidas y ahorran disolvente [20].

Actualmente la cromatografía iónica utiliza columnas empacadas con resinas sintéticas que intercambian aniones y cationes.

Cualquier compuesto que exista en forma ionizada es susceptible de ser medido por cromatografía iónica, incluyendo las especies inorgánicas y orgánicas, los aniones y cationes [11].

Empacado de las columnas

Diferentes empaques de intercambio iónico pueden usarse en cromatografía líquida, desde geles suaves adecuados para la separación de macromoléculas como las proteínas, a los geles muy rígidos útiles sólo para la separación de iones inorgánicos y pequeñas moléculas [26].

Entre algunos tipos de empaques se encuentran:

- Partículas porosas poliméricas (resinas de intercambio iónico convencional).
- Partículas peliculares unidas a la fase.
- Partículas porosas unidas a la fase.

Resina de intercambio iónico

Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonada a las que se encuentran unidos de forma rígida grupos iónicos libres. Estas cadenas se encuentran unidas transversalmente formando una matriz tridimensional que proporciona rigidez a la resina y donde el grado de reticulación o entrecruzamiento determina la estructura porosa interna de

la misma. Como los iones deben difundirse en el interior de la resina para que ocurra el intercambio, la selección del grado de reticulación puede limitar la movilidad de los iones participantes [23].

Las cargas de los grupos iónicos inmóviles se equilibran con las de otros iones, de signo opuesto (figura 6.), denominados contraiones, que están libres y que son los que se intercambian realmente con los del electrolito disuelto. Cuando dichos iones son cationes, los cambiadores iónicos se denominan catiónicos y cuando son aniones se denominan aniónicos [23].

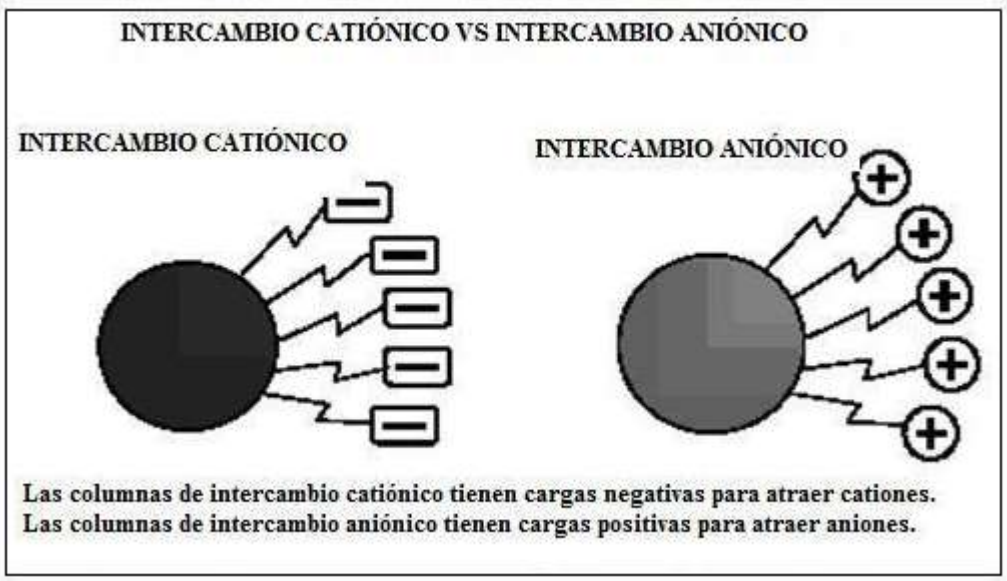


Figura 6. Intercambiadores de columna [25].

Históricamente los empaques porosos poliméricos fueron usados ampliamente para la separación de muestras tales como aminoácidos, péptidos y carbohidratos. Estos empaquetados consisten de microesferas, generalmente con un diámetro de alrededor de 10 µm y están hechos de un copolímero poliestireno-divinilbenceno que es subsecuentemente sustituido con grupos funcionales iónicos [26].

Normalmente grupos sulfonatos sirvieron para el intercambio de cationes, mientras que grupos trialquiamonio proveen propiedades de intercambio aniónico. Aunque estas resinas poliméricas porosas todavía se usan para la separación de moléculas pequeñas por cromatografía de líquidos de alta resolución, el resultado son columnas menos eficientes que las correspondientes columnas de intercambio iónico de otro tipo; la razón es la lenta difusión de las moléculas de las muestras en los micro poros de la matriz polimérica [26].

Consecuentemente la mayor aplicación de los empacados poliméricos porosos es en áreas donde tiene mayor prioridad el desarrollo de cromatografía líquida moderna.

Las partículas enlazadas a la fase empiezan con una matriz de sílice, las cuales después fueron cubiertas con una película polimérica similar a la que se muestra en la figura 7. Además se han usado otros polímeros de poliestireno como silicona y poliestireno. [26].

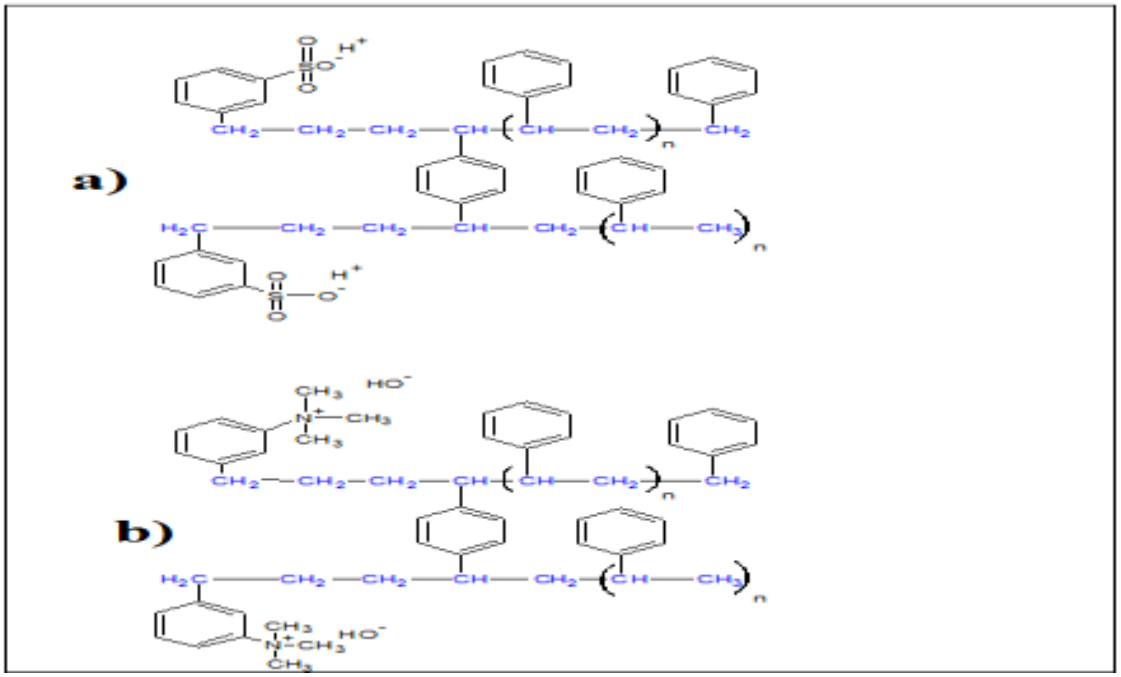


Figura 7. (a) Intercambio catiónico y (b) intercambio aniónico [26].

En el caso de partículas peliculares, cualquier cama de vidrio o una partícula superficialmente porosa como Zipax pueden servir como la matriz, también micropartículas de silica porosas pueden ser recubiertas. En cualquier caso, la lenta difusión dentro de una partícula totalmente polimérica (es decir, la resina de intercambio iónico convencional) es sustituida ahora por la difusión más rápida dentro de la capa delgada de polímero. El resultado es un mejoramiento considerable en la eficiencia de las columnas de partículas enlazadas a la fase, en comparación con las partículas totalmente poliméricas [26].

Hasta hace poco todos los empaques de intercambio iónico se habían basado en una fase estacionaria hidrofóbica en la ausencia de grupos funcionales iónicos (por ejemplo: poliestireno, silicona, etc.) [26].

Detector de conductividad

Ciertos solutos iónicos pueden ser detectados en fase móvil acuosa usando un detector de conductividad y dispositivos con celdas adecuadas de bajo volumen para usarse con columnas de alta resolución disponibles comercialmente. En un principio este sistema debía aplicarse a sistemas no acuosos; sin embargo no fue estudiado adecuadamente. La respuesta de los detectores de conductividad depende de la temperatura; por consiguiente ésta debe ser controlada cuidadosamente. Ciertos detectores de conductividad han sido diseñados para ser susceptibles a cambios en la velocidad de flujo de la fase móvil [26].

La respuesta de este detector es predecible para datos de conductividad; estos dispositivos muestran una respuesta lineal a la concentración del soluto cuando han sido diseñados apropiadamente [26].

Validación de métodos analíticos

El término método analítico se refiere a la forma de ejecutar un análisis, este debe describir en detalle los pasos necesarios para desarrollar cada prueba analítica.

Así mismo tenemos una clasificación de métodos analíticos de acuerdo a su función [27]:

1. En función de su estado regulatorio
    - Métodos farmacopeicos.
    - Métodos no farmacopeicos.
2. En función de su aplicación
    - Métodos para producto a granel.
    - Métodos para producto terminado.
    - Métodos para materia prima.
    - Métodos indicativos de estabilidad.
3. En función de su propósito analítico
    - Métodos para cuantificar el analito (contenido o potencia).
    - Métodos para establecer la presencia del analito a un límite.
    - Métodos para identificar el analito.
4. En función de la naturaleza de medición
    - Métodos en los cuales el instrumento de medición de la respuesta analítica permite medir una señal ruido.

- Métodos en los cuales el instrumento de medición no permite medir una señal ruido.

5. En función de la naturaleza de la respuesta analítica

- Métodos fisicoquímicos
- Métodos biológicos

La validación es un procedimiento establecido para proveer evidencia objetiva, documentada y demostrativa respecto de un método analítico, que permita determinar que tiene las características de desempeño que le permitan cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas [28].

Así, la finalidad de las actividades de validación tienen como base y objetivo la satisfacción de las necesidades del cliente y la adecuación para realizar los ensayos previstos. Por tanto, el laboratorio debe confirmar que puede aplicar correctamente los métodos, sean normalizados o no, previo a su uso en análisis o calibraciones [29].

La importancia de la validación en el análisis químico comenzó a ser aceptada a partir de la década de los setenta por órganos del gobierno americano, debido a la enorme variabilidad de los resultados obtenidos en análisis toxicológicos de muestras sometidas a estudios interlaboratorios [3].

A partir de iniciativas de instituciones de gobierno americano como FDA (Food and Drug Administration) y EPA (Environmental Protection Agency) y a partir de resultados de estudios para asegurar la integridad de los laboratorios se creó un sistema denominado ISO/IEC-25 (International Standardization Organization/ International Electrotechnical Commission). El principal objetivo de esas organizaciones es la estandarización de los requisitos a cumplir por los laboratorios, con el fin de demostrar su competencia en la realización de los servicios, así como los resultados sean aceptados internacionalmente y reproducibles en otros laboratorios [3].

En ese contexto la validación de métodos consiste en el desarrollo y posterior control de determinada metodología analítica implementada en un laboratorio, parte fundamental de un programa de garantía de calidad. Del mismo modo cualquier variación sobre un método ya validado, implica una revalidación o una validación parcial [29].

Parámetros de la validación de métodos analíticos cromatográficos

La validación puede tener objetivos distintos como se muestran en la tabla IV [30].

Exactitud: expresa la concordancia entre el valor encontrado y el valor dado como verdadero o tomado como referencia. Se expresa como el porciento de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la muestra [27]

Linealidad: la linealidad de un sistema o método analítico es su habilidad para asegurar que los resultados analíticos, los cuales pueden ser obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática bien definida, son proporcionales a la concentración de la sustancia dentro de un intervalo determinado [27].

Tabla IV.Alcance de la validación [30].

Alcance de la validación según el tipo de procedimiento de prueba				
Parámetros	Identificación	Cuantificación de componentes mayoritarios	Cuantificación de componentes minoritarios o impurezas en trazas	Evaluación de características establecidas*
Selectividad/ Especificidad	**Sí**	**+**	**+**	**+**
Estabilidad analítica de la muestra	**+**	**+**	**+**	**+**
Linealidad del Sistema	**No**	**Sí**	**Sí**	**+**
Linealidad del Método	**No**	**+**	**+**	**+**
Rango	**No**	**+**	**+**	**+**
Exactitud	**No**	**Sí**	**Sí**	**+**
Repetibilidad	**No**	**Sí**	**Sí**	**Sí**
Precisión Intermedia	**No**	**Sí**	**Sí**	**Sí**
Reproducibilidad	**No**	**++**	**++**	**++**
Límite de Detección	**+**	**No**	**No**	**No**
Límite de Cuantificación	**No**	**+**	**+**	**+**
Robustez	**+**	**+**	**+**	**+**

+: Puede o no requerirse, dependiendo de la normativa de referencia o la naturaleza del análisis

++: Dependerá de la disponibilidad de laboratorios.

*: En esta categoría se hace alusión a procesos previos a la cuantificación (ejemplo: disolución, liberación de analitos, etc.) el método usado para la cuantificación (cuando aplique) se validará de acuerdo a columnas 2 ó 3.

Precisión: es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto. Es una medida del grado de reproducibilidad y / o repetibilidad del método analítico bajo las condiciones normales de operación [27].

1. Repetibilidad: es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, aparato, laboratorio, etc.) [27].

2. Precisión intermedia y/o reproducibilidad: es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo condiciones diferentes (diferentes analistas, diferentes días, en el mismo y/o en diferentes laboratorios, utilizando el mismo y/o diferente equipo, etc.) [27].

Límite de detección: es la mínima concentración de una sustancia en una muestra la cual puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas [3].

Límite de cuantificación: es la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas [3].

Intervalo: el intervalo de un método analítico está definido por las concentraciones comprendidas entre los niveles de concentración superior e inferior de la sustancia (incluyendo estos niveles), en el cual se ha demostrado que el método es preciso, exacto y lineal [3].

Robustez: la robustez de un método analítico es una medida de su capacidad de no ser afectado por pequeñas, pero lentas variaciones en los parámetros del método y proporciona una indicación de su fiabilidad durante su uso normal [31].

Estabilidad: es la propiedad de una muestra preparada para su cuantificación, de conservar su integridad fisicoquímica y la concentración de la sustancia de interés, después de almacenarse durante un tiempo determinado bajo condiciones específicas [27].

Especificidad: es la habilidad de un método analítico para obtener una repuesta debida únicamente a la sustancia de interés y no a otros componentes de la muestra [31].

Los métodos analíticos deben ser validados antes de su uso de rutina y después de algún cambio en los parámetros del método.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El crecimiento mundial acelerado ha originado efectos nocivos en los sistemas acuáticos, principalmente en el agua superficial y subterránea. En México más del 60% del agua potable proviene del agua subterránea.

Una elevada concentración de Cl^-, NO_3^- y/o SO_4^{2-} en las aguas subterráneas modifica sus características físicas y organolépticas. Una ingesta prolongada de agua con elevadas concentraciones de estos iones puede llegar a presentar en algunos casos problemas graves a la salud. Los nitratos son precursores de producir metahemoglobinemia en lactantes menores de un año y en algunos casos se estudia la relación de originar cáncer, los sulfatos producen un efecto catártico en los humanos, mientras que los cloruros proporcionan al agua un sabor desagradable.

El Instituto de Geofísica de la UNAM colabora con el Gobierno del Distrito Federal para monitorear el agua de la cuenca del valle de México y con ello poder tomar decisiones pertinentes en caso de detectarse anomalías en el agua que pudieran tener un impacto en la calidad de vida de la población.

Hasta el momento en el Instituto de Geofísica de la UNAM, para el monitoreo del agua de la cuenca del valle de México sólo se han empleado metodologías independientes para analizar cada uno de los iones. La demanda de estudios de análisis de agua solicitados al Instituto de Geofísica de la UNAM por el Gobierno del Distrito Federal se ha incrementado, además de requerirse los estudios en el menor tiempo posible, entonces nos preguntamos ¿Es posible utilizar un método analítico que cuantifique Cl^-, NO_3^- y SO_4^{2-}, simultáneamente, empleando la misma técnica?

En este trabajo se adecuará un método analítico que cumpla tal fin, empleando una técnica cromatográfica.

OBJETIVOS

Objetivo general

Cuantificar Cl^-, NO_3^- y SO_4^{2-} en aguas subterráneas del sureste del valle de México por un método cromatográfico de intercambio iónico validado.

Objetivo particular

Comparar los resultados obtenidos experimentalmente por el método analítico cromatografico, con los parámetros establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”.

HIPÓTESIS

Los niveles de Cl^-, NO_3^- y SO_4^{2-} en las aguas subterráneas del sureste del valle de México, cuantificados mediante el método cromatográfico de intercambio iónico, se encuentran dentro de los límites establecidos por la NOM-127-SSA1-1994, por lo que su consumo no representa riesgo a la salud de la población consumidora.

METODOLOGÍA

Reactivos:

1. Agua desionizada (H_2O), grado HPLC filtrada (.45µm) y desgasificada.
2. Cloruro de Sodio (NaCl), Reactivo analítico.
3. Nitrato de Sodio ($NaNO_3$), Reactivo analítico.
4. Sulfato de Sodio (Na_2SO_4), Reactivo analítico.
5. Hidróxido de Litio monohidratado ($LiOH.H_2O$), Reactivo analítico.
6. Ácido Bórico granular (H_3BO_3), Reactivo analítico.
7. Ácido Glucónico ($C_6H_{12}O_7$), Reactivo analítico.
8. Glicerol Anhidro ($C_3H_8O_3$), Reactivo analítico
9. Acetonitrilo (CH_3CN), grado HPLC
10. Jabón neutro EXTRAN
11. Ácido clorhídrico (HCl) Reactivo analítico.

Equipo:

1. Waters 1525 Binary HPLC Pump.
2. Waters 432 Conductivity Detector.
3. Waters busSAT/IN Module.
4. PC Lenovo.
5. Sistéma de filtración Millipore.
6. Placa metálica de agitación
7. Sonicador

Software:

1. Breeze 2.

Instrumentos:

1. Balanza analítica OHAUS.

Materiales

1. Columna: WATERS IC-Pak Anion HR Column 4.6 x 75 mm.
2. Loop de 100 µL
3. Jeringa para inyección manual de 1 mL
4. Matraces volumétricos de plástico de 5,10, 50 y 100 mL
5. Matraces volumétricos de vidrio de 5, 10, 25, 50, 100, 250 y 500 mL
6. Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5, 6 ,7, 8, 9 y 10 mL
7. Reservorios para fase móvil de vidrio de 500 mL
8. Membranas de filtración Millipore 0.45µm.
9. Sistema de filtración Millipore
10. Botellas de polietileno de 125 mL
11. Vidrios de reloj
12. Embudo de talle corto

Preparación del material de muestreo

Se utilizaron botellas nuevas de polietileno de 125mL las cuales primero se lavaron con EXTRAN y agua potable, y posteriormente con una solución de HCl al 10%, finalmente se enjuagaron con suficiente agua desionizada hasta pH neutro y se dejaron secar.

Toma y almacenamiento de las muestras

El muestreo se realizó del 18 al 24 de mayo del 2012. Previo a la toma de cada una de las muestras se abrió el grifo de cada pozo y se dejó correr el agua durante aproximadamente 3 minutos, para eliminar los posibles contaminantes que se encontraran en la tubería de donde se colectaron las muestras y ocasionaran interferencias en las determinaciones [32].

Las botellas de polietileno se enjuagaron tres veces con el agua problema y después se procedió a tomar la muestra. Inmediatamente después de tomar la muestra se etiquetó y se depositó en una hielera donde se preservaron a 4°C durante su traslado al laboratorio, ya en el laboratorio se preservaron en refrigeración a 4°C hasta su análisis.

Solo se tomó un volumen de muestra de 125 mL para el análisis cromatográfico de Cl^-, NO_3^- y SO_4^{2-}.

Preparación del concentrado

Para 100 mL se pesaron 0.72 g de hidróxido de litio, se pasaron a un matraz volumétrico, se adicionaron 50 mL de agua desionizada, se mezcló hasta disolver y se añadieron 2.55 g de ácido bórico, se mezcló hasta disolver y se añadieron 1.32 mL de ácido glucónico y 9.4 mL de glicerina y se llevó a la marca de aforo con agua desionizada.

Preparación de la fase móvil

Para 1L, se adicionaron en un matraz volumétrico 20 mL del concentrado y 120 mL de acetonitrilo grado HPLC, se llevó a la marca de aforo con agua desionizada y se midió con la ayuda de un Potenciómetro previamente calibrado que el pH de la fase móvil estuviera entre 8.5 y 10.

La fase móvil se filtró al vacío en un sistema MILLIPORE con una membrana de 0.45 µm, se vertió en un reservorio de vidrio y se puso a desgasificar en un sonicador durante 20 minutos a temperatura ambiente.

Preparación de los estándares

- Solución Stock de Cloruros

Se pesaron con exactitud aproximadamente 0.0824 g de NaCl equivalente a 0.5 g de Cl^- y se disolvieron con agua desionizada y desgasificada en un matraz volumétrico de plástico de 100 mL, para obtener una concentración de 500 mg/L de Cl^-. De la solución anterior se tomó una alícuota de 5 mL y se pasó a un matraz volumétrico de plástico de 100 mL para obtener una concentración de 25 mg/L.

- Solución Stock de Nitratos

Se pesaron con exactitud aproximadamente 0.1370 g de $NaNO_3$ equivalente a 1 g de NO_3^- y se disolvieron con agua desionizada y desgasificada en un matraz volumétrico de plástico de 100 mL, para obtener una concentración de 1000 mg/L de NO_3^-.

De la solución anterior se tomó una alícuota de 5 mL y se pasó a un matraz volumétrico de plástico de 100 mL para obtener una concentración de 50 mg/L.

- Solución Stock de Sulfatos

Se pesaron con exactitud aproximadamente 0.1479 g de Na_2SO_4 equivalente a 1 g de SO_4^{2-} y se disolvieron con agua desionizada y desgasificada en un matraz volumétrico de plástico de 100 mL, para obtener una concentración de 1000 mg/L de SO_4^{2-}.

De la solución anterior se tomó una alícuota de 10 mL y se pasó a un matraz volumétrico de plástico de 100 mL para obtener una concentración de 100 mg/L.

- Preparación del multi-estándar

Se preparó una curva de calibración de 5 puntos de concentración en matraz de plástico, adicionando diferentes alícuotas de la solución final de cada uno de los analitos y llevando a un volumen final de 50 mL con agua desionizada.

En las tablas V y VI se muestran los volúmenes y las concentraciones correspondientes de las alícuotas de cada uno de los analitos en la curva multiestándar.

Tabla V. Volúmenes de alícuotas para la curva multiestándar

	STD01 (mL)	**STD02 (mL)**	**STD03 (mL)**	**STD04 (mL)**	**STD05 (mL)**
Cl-	1	2	4	8	10
NO_3^-	1	2	4	6	10
SO_4^{2}	1	2	4	5	6

Tabla VI. Concentraciones de alícuotas

	STD01 (mg/L)	**STD02 (mg/L)**	**STD03 (mg/L)**	**STD04 (mg/L)**	**STD05 (mg/L)**
Cl-	0.5	1	2	4	5
NO_3^-	1	2	4	6	10
SO_4^{2}	2	4	8	10	12

Validación del sistema

Linealidad

Se determinó construyendo una curva multiestándar (Cl^-, NO_3^- y SO_4^{2-}) de calibración utilizando cinco puntos de concentración para cada ion, haciendo un análisis por triplicado para cada concentración.

Se tomaron en cuenta los criterios de aceptación y/o rechazo del porciento de coeficiente de variación para métodos cromatográficos CV≤2% y el coeficiente de determinación r^2≥0.98.

Precisión

Se determinó analizando una muestra multiestándar (Cl^-, NO_3^- y SO_4^{2-}) equivalente al 100% de concentración por sextuplicado. Se tomó en cuenta el criterio de coeficiente de variación para métodos cromatográficos CV≤2%.

Validación del método

Linealidad

Se determinó a partir de tres placebos cargados cada uno con Cl^-, NO_3^- y SO_4^{2-} a diferentes concentraciones incluyendo el 100%, y se analizó cada uno por triplicado. Se tomó en cuenta el criterio de porciento de recobro %R≥98% y coeficiente de variación para métodos cromatográficos CV≤2%.

Exactitud y repetibilidad al 100%

Se determinó con seis placebos cargados de manera independiente para obtener una concentración al 100% de la sustancia de interés. Se realizó el análisis en las mismas condiciones de operación y por el mismo analista. Se tomaron en cuenta los criterios de porciento de recobro %R≥98% y coeficiente de variación para métodos cromatográficos CV≤2%.

Precisión

Se determinó analizando una muestra correspondiente al 100%, cada una por triplicado, en dos días diferentes y por dos analistas diferentes bajo las

mismas condiciones del método. Se tomó en cuenta el criterio de coeficiente de variación para métodos cromatográficos CV≤2%.

Análisis de las muestras

Para el análisis de las muestras se preparó la fase móvil como se indica en la metodología. Una vez lista la fase móvil se colocó en el cromatógrafo y se procedió a purgar el sistema de bombeo, terminado esto se establecieron las condiciones del método analítico y para estabilizar la línea base se aumentó el flujo del sistema de bombeo en intervalos de 0.2 mL/min, hasta alcanzar flujo de1 mL/min y una presión constante.

Una vez estabilizada la línea base del cromatógrafo, se cargó el “SAMPLE SET” y se inyectaron los estándares en un rango de concentraciones como se indica en las tablas V y VI.

Las muestras fueron sacadas de refrigeración para que alcanzaran una temperatura ambiente previo a su análisis. Inmediatamente después de la inyección de la curva estándar se analizaron las muestras.

Se llenó la jeringa de inyección y se le hizo un lavado con la muestra, se realizó un segundo llenado y se colocó un filtro de 0.45 µm, se desechó esa muestra para que se humectara el filtro y en el tercer llenado se cargaron aproximadamente tres volúmenes del volumen del loop y se realizó la inyección.

Todas las muestras se inyectaron primero de manera directa, y si alguna requirió dilución se le hizo la adecuada que permitió que entraran en el rango de concentración de la curva propuesta en las tablas V y VI.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este proyecto tuvo como finalidad cuantificar cloruros, nitratos y sulfatos en aguas subterráneas usando un método cromatográfico de intercambio iónico proporcionado por la empresa WATERS, por lo que fue necesario a las condiciones del laboratorio y hacer una validación parcial para su empleo en el análisis de aniones en aguas subterráneas. Para la validación se utilizaron las condiciones originales del método analítico las cuales consistieron en:

- IC-Pak Anion HR Column 4.6 x 75 mm.
- Waters 432 Conductivity Detector.
- Fase móvil Borato-Gluconáto/ Acetonitrilo (12%) pH 8.5-10
- Velocidad de flujo 1mL/min.
- Volumen de inyección 100µL

Validación del sistema

Tabla VII. Linealidad del sistema para cloruros.

LINEALIDAD DEL SISTEMA PARA Cl^-					
	mg/L	**ABC**	**PROMEDIO**	**DESVEST**	**%CV**
LINSIST1201	0.5	22427	22459	45.254834	**0.201**
	0.5	22491			
LINSIST1202	1	44421	44322.5	139.3000359	**0.314**
	1	44224			
LINSIST1203	2	87264	87541	391.7371568	**0.447**
	2	87818			
LINSIST1204	4	175345	175508.5	231.2239174	**0.131**
	4	175672			
LINSIST1205	5	220504	220470	48.08326112	**0.022**
	5	220436			

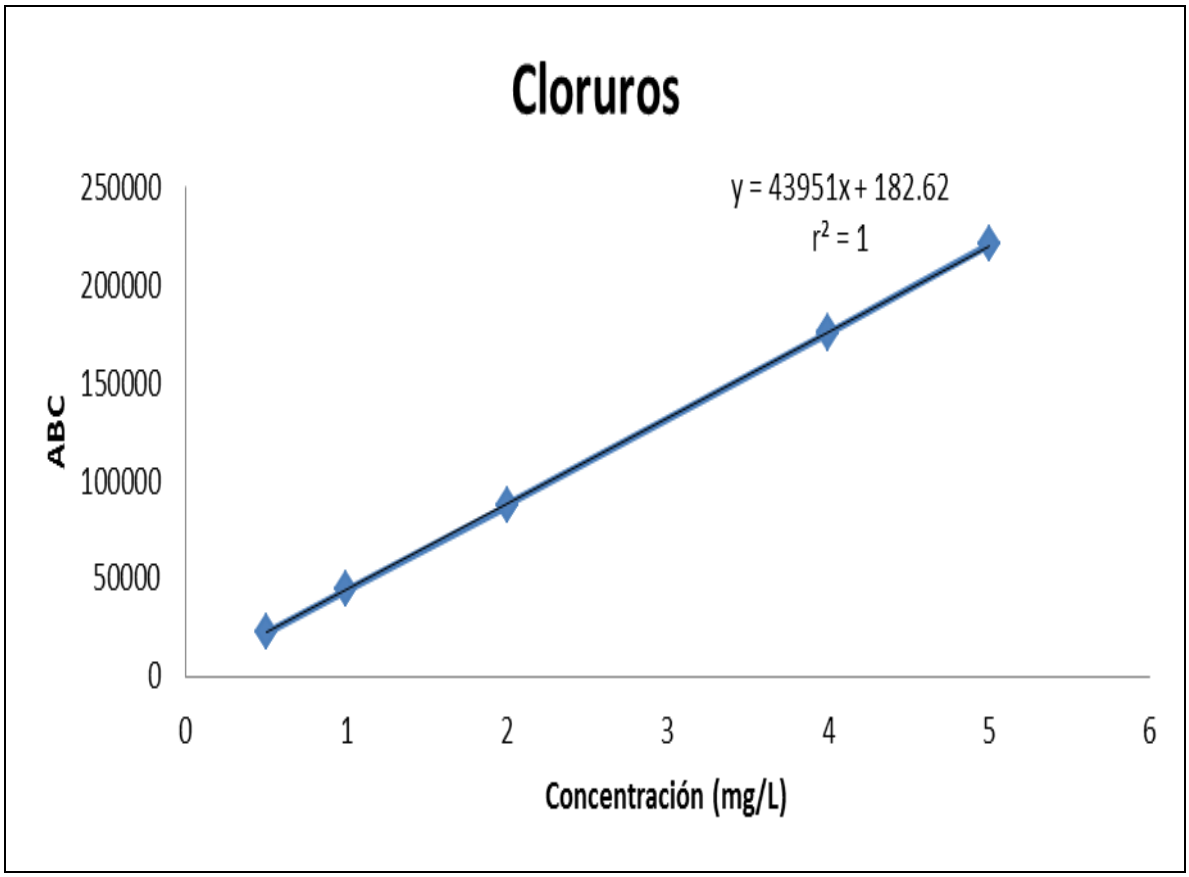


Gráfico I. Linealidad del sistema para cloruros.

Tabla VIII. Linealidad del sistema para Nitratos.

LINEALIDAD DEL SISTEMA PARA NO_3^-					
	mg/L	**ABC**	**PROMEDIO**	**DESVEST**	**%CV**
LINSIST1201	1	25345	25333	16.97056275	**0.067**
	1	25321			
LINSIST1202	2	50743	50631.5	157.6848122	**0.311**
	2	50520			
LINSIST1203	4	101186	101150.5	50.20458146	**0.050**
	4	101115			
LINSIST1204	6	153047	153047.5	0.707106781	**0.000**
	6	153048			
LINSIST1205	10	253676	253707	43.84062043	**0.017**
	10	253738			

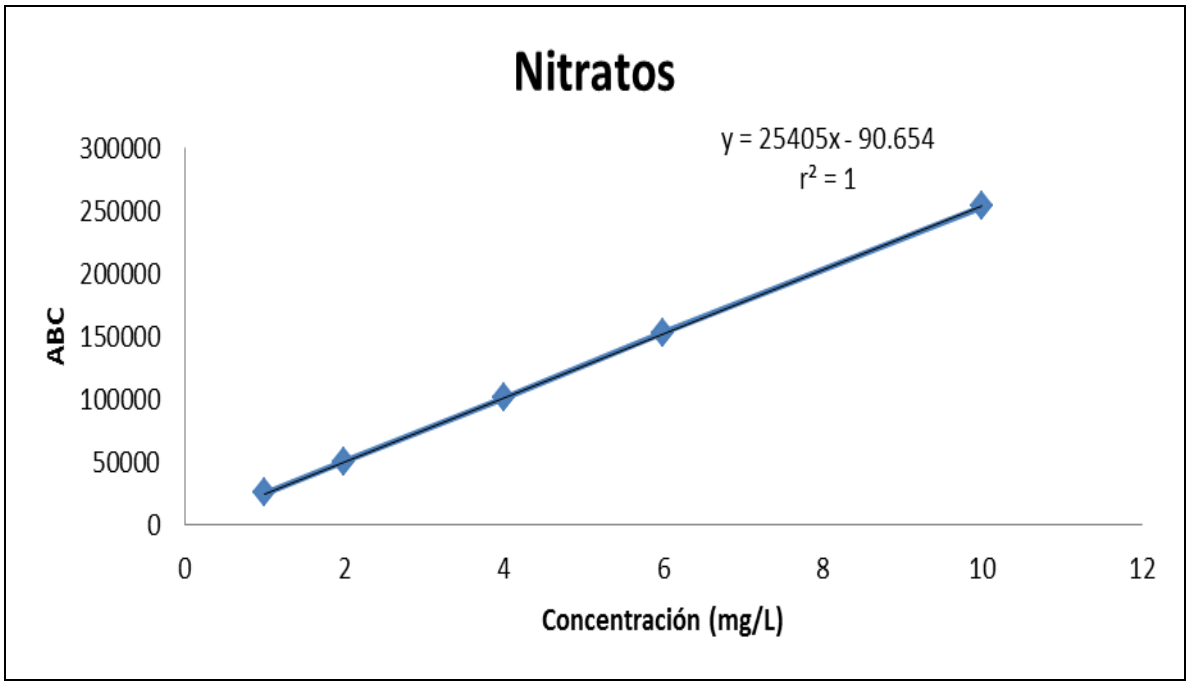


Gráfico II. Linealidad del sistema para nitratos.

Tabla IX. Linealidad del sistema para sulfatos

LINEALIDAD DEL SISTEMA PARA SO_4^{2-}					
	mg/L	**ABC**	**PROMEDIO**	**DESVEST**	**%CV**
LINSIST1201	2	72432	72426	8.485281374	**0.012**
	2	72420			
LINSIST1202	4	141474	141441.5	45.96194078	**0.032**
	4	141409			
LINSIST1203	8	282249	282285	50.91168825	**0.018**
	8	282321			
LINSIST1204	10	357488	357444	62.22539674	**0.017**
	10	357400			
LINSIST1205	12	433504	435306	2548.412839	**0.585**
	12	437108			

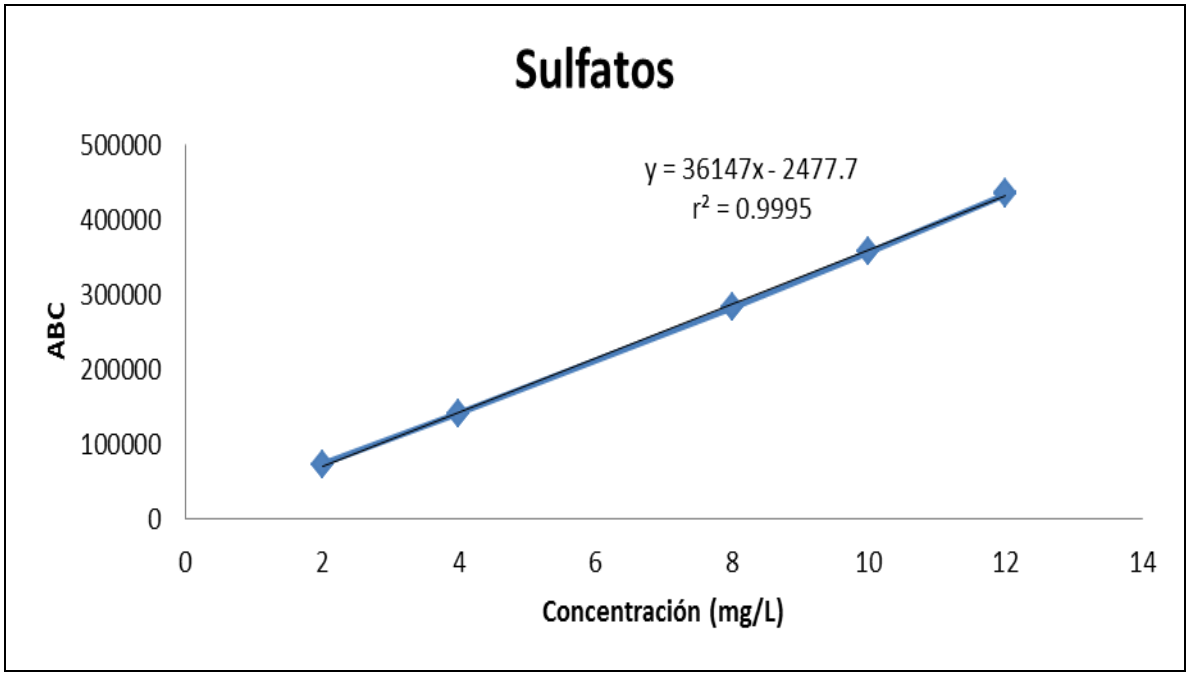


Gráfico III. Linealidad del sistema para sulfatos.

En las tablas VII, VIII y IX se muestran los resultados obtenidos en la linealidad del sistema para cloruros, nitratos y sulfatos, cada curva con cinco puntos de concentración. Con los valores obtenidos de las áreas bajo la curva se determinó el coeficiente de determinación, el porciento del coeficiente de variación y la ecuación de la recta que relaciona el área obtenida con una concentración dada de la muestra y la respuesta del equipo.

En la tabla X se muestran los resultados de la precisión del sistema, calculada con seis puntos de concentración equivalentes al 100% para cloruros, nitratos y sulfatos. A los resultados de cada analito se les determinó el porciento del coeficiente de variación.

Estas dos pruebas que se le realizaron a los tres analitos fueron para evaluar que el equipo se encontraba en las mejores condiciones de uso.

Tabla X. Precisión del sistema para cloruros, nitratos y sulfatos.

PRECISIÓN DEL SISTEMA AL 100%			
	Cl^- (ABC)	**NO_3^- (ABC)**	**SO_4^{2-} (ABC)**
PRECSIST12A	86816	99729	283052
PRECSIST12B	86744	101469	282720
PRECSIST12C	86503	101110	282344
PRECSIST12D	86693	101674	282952
PRECSIST12E	86620	101166	282256
PRECSIST12F	86812	101124	283020
MEDIA	86698	86610.28571	282724
DESVIACION ESTANDAR	120.9710709	682.9903855	349.4635889
%CV	**0.140**	**0.789**	**0.124**

En la linealidad del sistema se obtuvieron los coeficientes de determinación para los tres analitos los cuales se encuentran arriba del valor de aceptación que es $r^2 \geq 0.98$**.** Las ecuaciones de las rectas de los tres analitos fueron del tipo Y=mx+b, por lo tanto son lineales.

En la precisión del sistema al 100% el porciento de coeficiente de variación %CV para los tres analitos es menor al 2% que es el valor establecido como criterio de aceptación.

Las dos pruebas realizadas cumplieron con los parámetros establecidos e indican que la respuesta medida por el equipo para la cuantificación de cloruros, nitratos y sulfatos en aguas subterráneas es precisa ya que existe una relación lineal entre el área obtenida por una concentración y la respuesta medida por el equipo a esa concentración para cada uno de los analitos.

Validación del método:

Las tablas XI, XIII y XV muestran las ABC (Área Bajo la Curva), como la respuesta medida del equipo para cada analito, a tres niveles de concentración que se encuentran dentro de la curva establecida en la linealidad del sistema incluyendo el 100%. De tal manera que se obtuvieron las ecuaciones de cada una de las curvas. Así como las concentraciones reales de ajuste de cantidad recuperada.

Las tablas XII, XIV y XVI muestran los porcientos de recobro, el porciento del coeficiente de variación a cada nivel de concentración así como el coeficiente de determinación. Mientras que en los gráficos IV, V y VI se observan la relación entre la cantidad adicionada y la cantidad recuperada para cada analito.

Tabla XI. Linealidad del método para cloruros.

LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA Cl^-				
	CANTIDAD ADICIONADA (mg/L)	**ABC**	**CANTIDAD RECUPERADA (mg/L)**	**PROM**
LINMET1201	1.5	65775	1.492396842	1.496
LINMET1201	1.5	65815	1.493306945	1.988
LINMET1201	1.5	66154	1.501020075	2.989
LINMET1202	2	87370	1.983739101	
LINMET1202	2	87626	1.989563765	
LINMET1202	2	87650	1.990109827	
LINMET1203	3	131560	2.989176212	
LINMET1203	3	131514	2.988129593	
LINMET1203	3	131625	2.990655131	

Tabla XII. Linealidad del método para cloruros.

LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA Cl^-		
%R	**DESVEST.**	**%CV**
99.49312278	0.004737805	**0.317**
99.55379636	0.003531077	**0.178**
100.068005	0.00126892	**0.042**
99.18695503		
99.47818823		
99.50549134		
99.63920707		
99.60431976		
99.68850435		

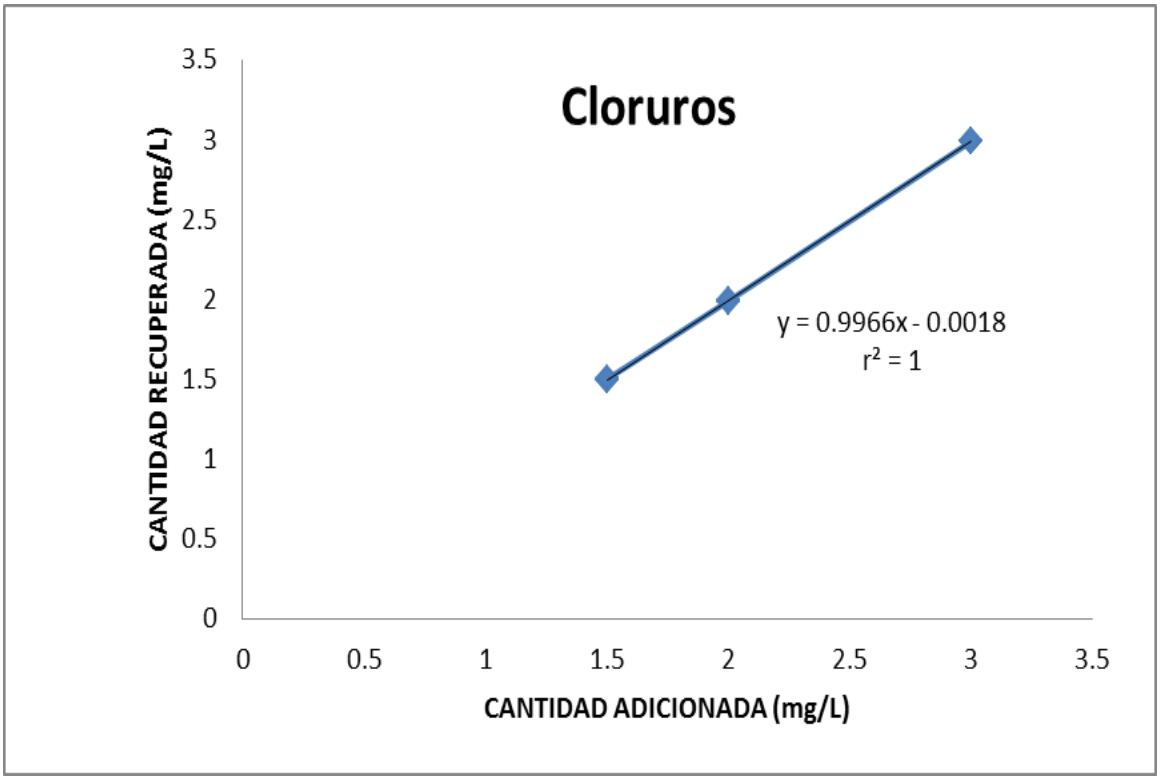


Gráfico IV. Linealidad del método para cloruros.

IC (m) = 0.996642692+/- (2.36*0.0023508097) IC (m) =0.996642692+/- 0.005547910

IC (m) =**1.002190603; 0.991094781**

IC (b) = -0.001826112+/- (2.36*0.006387517) IC (b) = -0.001826112+/- 0.015074539

IC (b) =**0.013248426; -0.016900651**

$CV_{y/x}$= **0.203839023** Coeficiente de Variación del %R= **0.233536334**

Tabla XIII. Linealidad del método para nitratos.

LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA NO_3^-				
	CANTIDAD ADICIONADA (mg/L)	**ABC**	**CANTIDAD RECUPERADA (mg/L)**	**PROM.**
LINMET1201	3	76115	**2.999592236**	2.982
LINMET1201	3	75576	**2.978376222**	3.962
LINMET1201	3	75296	**2.967354917**	4.991
LINMET1202	4	100268	**3.950297954**	
LINMET1202	4	100973	**3.978048028**	
LINMET1202	4	100481	**3.958682019**	
LINMET1203	5	126816	**4.995275199**	
LINMET1203	5	126842	**4.996298606**	
LINMET1203	5	126516	**4.983466657**	

Tabla XIV. Linealidad del método para nitratos.

LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA NO_3^-		
%R	**DESVEST.**	**%C.V**
99.98640788	0.016385121	**0.550**
99.27920742	0.0142326	**0.360**
98.91183055	0.007131479	**0.143**
98.75744886		
99.4512007		
98.96705048		
99.90550399		
99.92597213		
99.66933315		

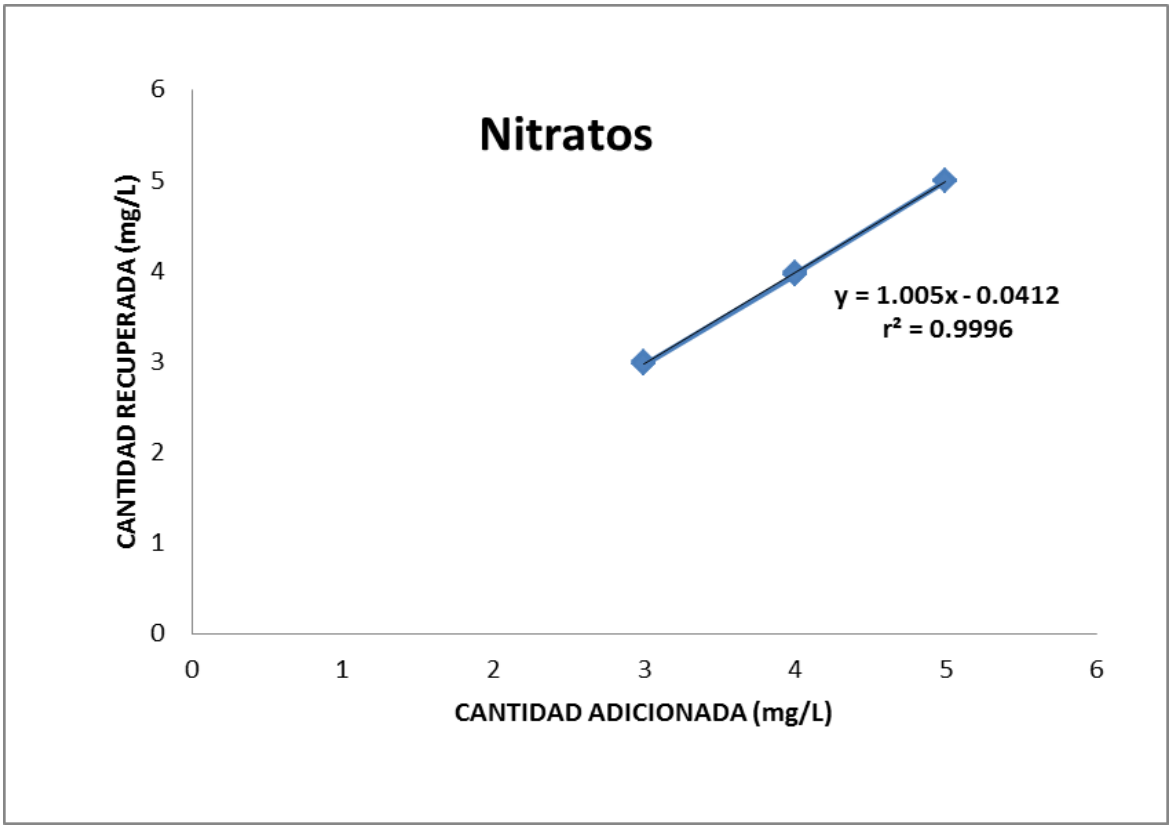


Gráfico V. Linealidad del método para nitratos.

IC (m) = 1.004952848+/- (2.36*0.0072915733) IC (m) =1.004952848+/- 0.017208112
IC (m) = **1.022160961; 0.987744734**

IC (b) = -0.0412123+/- (2.36*0.029767723) IC (b) = -0.0412123+/-0.070251826
IC (b) = **0.029039528; -0.111464124**

$CV_{y/x}$=**0.448917661** Coeficiente de Variación del %R= **0.476707361**

Tabla XV. Linealidad del método para sulfatos.

LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA SO_4^{2-}				
	CANTIDAD ADICIONADA (mg/L)	**ABC**	**CANTIDAD RECUPERADA (mg/L)**	**PROM.**
LINMET1201	6	212609	5.95033809	5.953
LINMET1201	6	212479	5.946741662	7.977
LINMET1201	6	212999	5.961127374	9.928
LINMET1202	8	284965	7.952054596	
LINMET1202	8	285854	7.976648631	
LINMET1202	8	286781	8.002293929	
LINMET1203	10	357872	9.969014424	
LINMET1203	10	354392	9.872740813	
LINMET1203	10	356895	9.941985885	

Tabla XVI. Linealidad del método para sulfatos.

LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA SO_4^{2-}		
%R	**DESVEST.**	**%C.V**
99.1723015	0.007486562	**0.126**
99.11236103	0.0251215	**0.315**
99.3521229	0.04965553	**0.500**
99.40068245		
99.70810789		
100.0286741		
99.69014424		
98.72740813		
99.41985885		

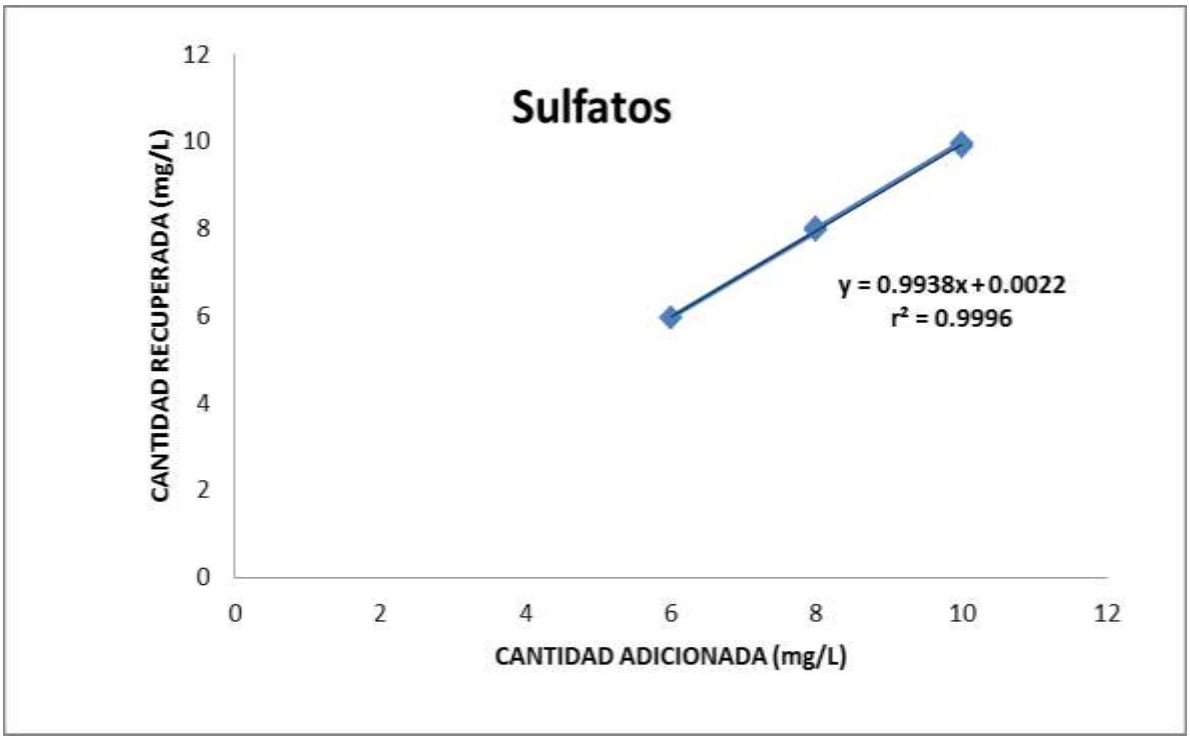


Gráfico VI. Linealidad del método para sulfatos.

IC (m) = 0.9937945+/- (2.36*0.007317478684); IC (m) = 0.9937945+/- 0.017269249
IC (m) = **1.011063749; 0.976525249**

IC (b) = 0.002193493+/- (2.36*0.059746963); IC (b) = 0.002193493+/- 0.141002833
IC (b)= **0.143196326; -0.138809339**

$CV_{y/x}$=**0.450775918;** Coeficiente de Variación del %R= **0.383738789**

La linealidad del método determina la relación entre la concentración del analito y la respuesta del equipo. De las tablas y gráficos anteriores se obtiene que cada analito presenta un comportamiento lineal. Los coeficientes de determinación obtenidos para la linealidad del método son mayores que 0.98 que es el valor de aceptación establecido. El porciento de coeficiente de variación a cada nivel de

concentración y para los porcentajes de recobro para los tres analitos se encuentra por abajo del criterio de aceptación que es menor o igual al 2%.

La inferencia para la pendiente y la ordenada al origen para cada analito se realizó empleando una función de distribución t-Student con una α de 0.05 para determinar la relación entre el analito y la respuesta medida por el equipo. Con esto se cumple el criterio de aceptación de pendiente diferente de cero.

El cumplimiento de los parámetros estadísticos, muestra que el método es lineal para el rango de concentraciones de la curva de cada analito.

Tabla XVII. Exactitud y Repetibilidad para cloruros.

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100% PARA Cl^-			
ABC	**CANTIDAD ADICIONADA (mg/L)**	**CANTIDAD RECUPERADA (mg/L)**	**%R**
87481	2	1.986264638	99.31323192
87204	2	1.97996217	98.9981085
87362	2	1.98355708	99.17785399
87850	2	1.994660345	99.73301727
87688	2	1.990974425	99.54872127
87181	2	1.97943886	98.97194302
PROMEDIO		**99.29047933**	
DESVIACIÓN ESTANDAR		0.304196305	
%C.V		**0.306**	

IC(μ)=1.9858096+/-(2.57*0.00248375234);IC(μ)=1.985809586+/-0.006383243504

IC (μ) = **1.99219283; 1.979426343**

Tabla XVIII. Exactitud y Repetibilidad para nitratos.

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100% PARA NO_3^-			
ABC	**CANTIDAD ADICIONADA (mg/L)**	**CANTIDAD RECUPERADA (mg/L)**	**%R**
101156	4	3.985251239	99.63128097
100656	4	3.965570335	99.13925838
101816	4	4.011230031	100.2807508
101113	4	3.983558681	99.58896702
100953	4	3.977260792	99.4315198
100991	4	3.978756541	99.46891351
PROMEDIO		**99.59011508**	
DESVIACIÓN ESTANDAR		0.379944117	
%C.V		**0.382**	

IC (μ)=3.9836046+/-(2.57*0.0062044618); IC(μ)=3.9836046+/-0.015945466

IC (μ)= **3.99955007; 3.967659136**

Tabla XIX. Exactitud y Repetibilidad para sulfatos.

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100% PARA SO_4^{2-}			
ABC	**CANTIDAD ADICIONADA (mg/L)**	**CANTIDAD RECUPERADA (mg/L)**	**%R**
282908	8	7.895148039	98.68935049
283284	8	7.905550015	98.81937519
282885	8	7.894511748	98.68139685
282584	8	7.886184634	98.57730792
282634	8	7.887567875	98.59459844
282450	8	7.882477546	98.53096933
PROMEDIO		**98.64883304**	
DESVIACIÓN ESTANDAR		0.10366849	
%C.V		**0.105**	

IC (μ)=7.8919066+/-(2.57*0.0033857983); IC(μ)=7.8919066+/-0.008701501582

IC (μ)= **7.9006088144; 7.883205141**

En las tablas XVII, XVIII y XIX se muestran los resultados de exactitud y repetibilidad del método para los tres analitos a una concentración por sextuplicado, donde se evaluó el coeficiente de variación para los tres analitos, siendo estos menores que el valor de aceptación del 2%. Se calculó también el intervalo de confianza para la media poblacional a un α de 0.05. Estas tablas también muestran los porcentajes de recobro para cada analito los cuales se encuentran dentro del rango de especificación para métodos cromatográficos del 98 al 102%.

El cumplimiento de los parámetros estadísticos anteriores demuestra que el método utilizado cuenta con exactitud y repetibilidad para cada analito.

Precisión del Método

Tabla XX. Precisión del Método para cloruros

		ANALISTA	
		1	2
DIA	1	1.98737952	1.98917697
		1.98945	1.98856265
		1.9924761	1.986082618
	2	1.99354547	1.989586517
		1.99063314	1.988972197
		1.99309042	1.990724147

PROMEDIO	1.989973311
DESVIACIÓN ESTANDAR	0.002249339
%CV	0.113

Tabla XXI. Precisión del Método para nitratos

		ANALISTA	
		1	2
DIA	1	3.942701126	3.96801077
		3.943724533	3.94549581
		3.957579889	3.99021083
	2	3.945771346	3.97761505
		3.956674567	3.99139168
		3.983637405	3.94710965

PROMEDIO	3.962493554
DESVIACION ESTANDAR	0.018869773
%CV	0.476

Tabla XXII. Precisión del Método para Sulfatos

		ANALISTA	
		1	2
DIA	1	7.8862123	7.89254754
		7.89429043	7.87022203
		7.89492672	7.8781065
	2	7.89644829	7.8822009
		7.89943609	7.88814884
		7.8861293	7.89465007

PROMEDIO	7.888609917
DESVIACIÓN ESTANDAR	0.008551613
%CV	0.108

Las tablas XX, XXI y XXII muestran que el método fue preciso en términos de repetibilidad; para lo cual se realizó un análisis de una muestra homogénea correspondiente al 100% para cada analito y se analizó por triplicado en dos días diferentes por dos analistas bajo las mismas condiciones del método. El porciento

de coeficiente de variación fue menor que el 2% por lo que se establece una adecuada precisión del método.

El cumplimiento de las pruebas estadísticas anteriores, tanto para el sistema como para el método, demuestran que el método analítico fue confiable para el análisis de muestras de aguas subterráneas.

Muestreo Cuenca del Valle de México:

Para la realización de los análisis de las muestras colectadas en el Valle de México se obtuvieron las siguientes curvas de calibración:

Tabla XXIII. Curva de calibración para cloruros.

CURVA ESTÁNDAR PARA Cl^-					
	mg/L	**ABC**	**PROMEDIO**	**DESVEST**	**%CV**
STD1201	0.5	22025	22117	130.1076477	**0.588**
	0.5	22209			
STD1202	1	44084	44181.5	137.8858223	**0.312**
	1	44279			
STD1203	2	87718	87652.5	92.63098834	**0.106**
	2	87587			
STD1204	4	175423	175607.5	260.9224023	**0.149**
	4	175792			
STD1205	5	220436	220724.5	408.0006127	**0.185**
	5	221013			

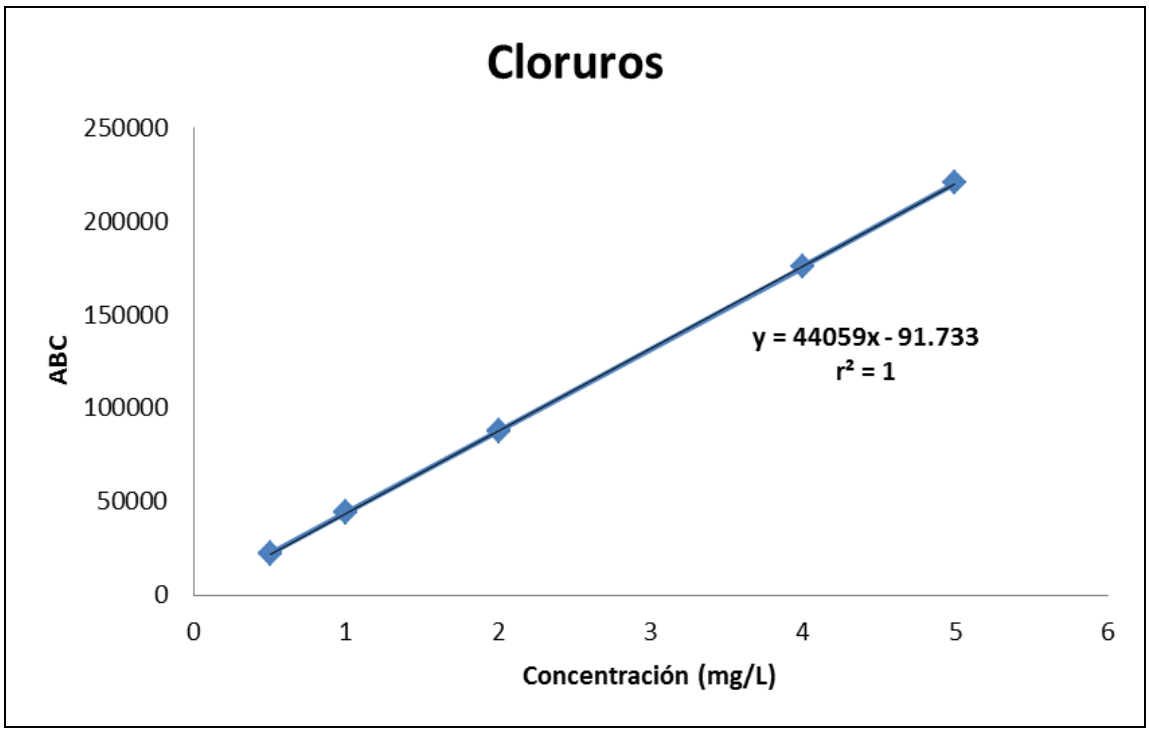


Gráfico VII. Curva de calibración para cloruros.

Tabla XXIV. Curva de calibración para nitratos.

CURVA ESTÁNDAR PARA NO_3^-					
	mg/L	**ABC**	**PROMEDIO**	**DESVEST**	**%CV**
STD1201	1	25240	25286	65.05382387	**0.257**
	1	25332			
STD1202	2	50903	50925.5	31.81980515	**0.062**
	2	50948			
STD1203	4	101591	101595	5.656854249	**0.006**
	4	101599			
STD1204	6	148154	148292.5	195.8685784	**0.132**
	6	148431			
STD1205	10	247222	247710.5	690.8433252	**0.279**
	10	248199			

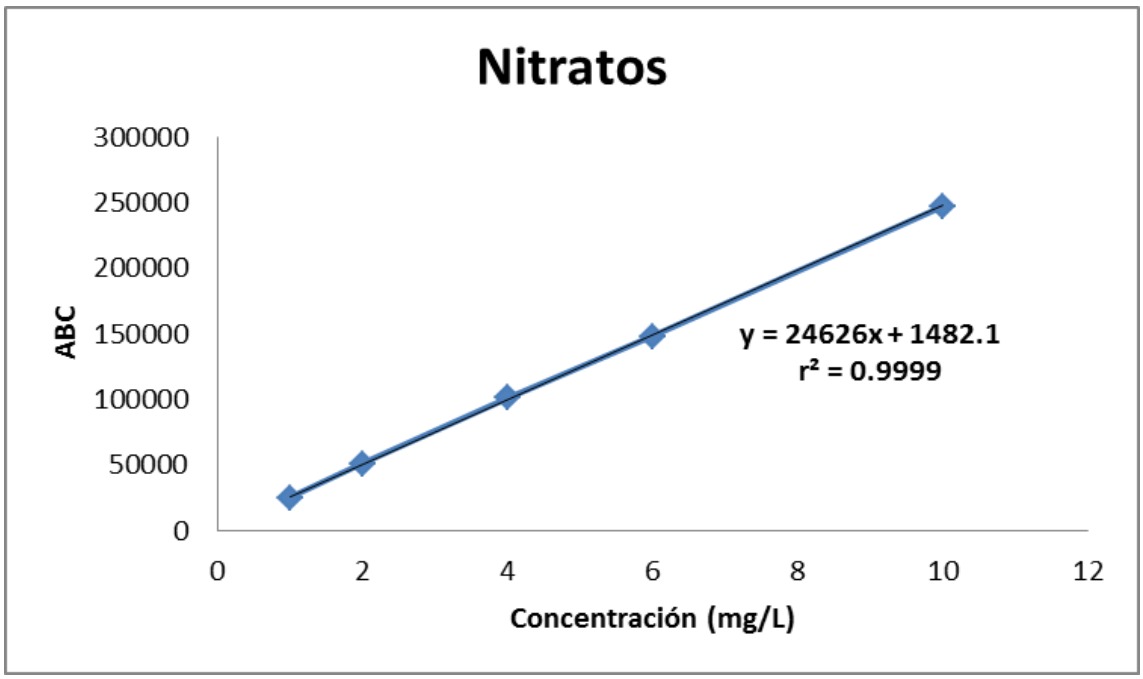


Gráfico VIII. Curva de calibración para nitratos.

Tabla XXV. Curva de calibración para sulfatos.

CURVA ESTÁNDAR PARA SO_4^{2-}					
	mg/L	**ABC**	**PROMEDIO**	**DESVEST**	**%CV**
STD1201	2	72725	72720	7.071067812	**0.010**
	2	72715			
STD1202	4	142989	142834	219.2031022	**0.153**
	4	142679			
STD1203	8	285650	285565.5	119.501046	**0.042**
	8	285481			
STD1204	10	358663	358262.5	566.3925317	**0.158**
	10	357862			
STD1205	12	434854	434914	84.85281374	**0.020**
	12	434974			

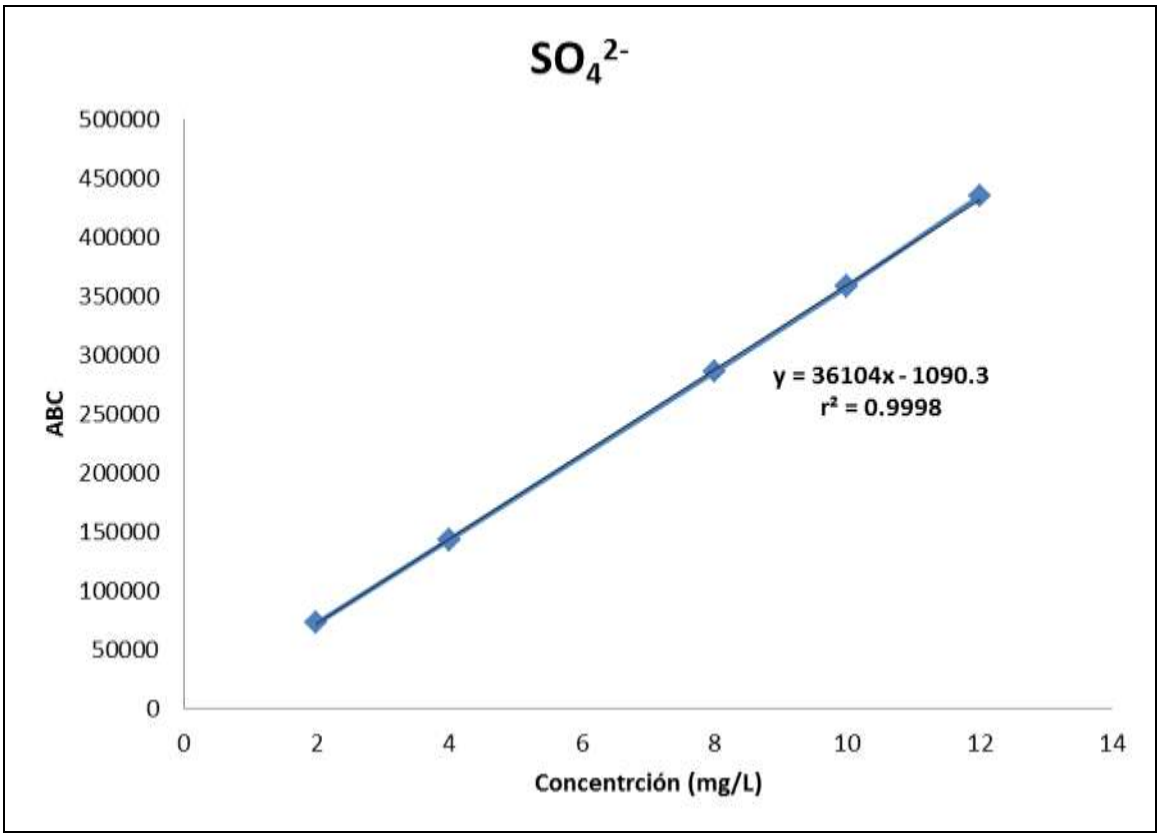


Gráfico IX. Curva de calibración para sulfatos.

Las tablas XXIII, XXIV, XXIII y los gráficos VII, VIII y IX muestran los rangos de concentración de cada curva de calibración utilizada para la cuantificación de cloruros, nitratos y sulfatos. Las tablas y gráficos muestran los resultados con los cuales se estableció la ecuación para determinar la concentración de los analitos, así como el porciento de coeficiente de variación y el coeficiente de determinación que cumplen con los criterios de aceptación (%CV≤2% y r^2≥0.98) que sustentan la linealidad de las curvas.

Tabla XXVI. Plan de muestreo.

MONITOREO DE POZOS DE LA CUENCA DEL VALLE DE MÉXICO				
Fecha	**# Pozo**	**Nombre**	**Calle**	**Zona**
18/05/2012	270	Rey Moctezuma	Avenida Rey Moctezuma	Huayamilpas
18/05/2012	P-21	P-21 Directo	Periférico	
18/05/2012	311	Pedregal de Santa Ursula	San Matías y San Isauro	Pedregal de Santa Ursula
18/05/2012	10	Ajusco	Chichimecas	Ajusco
18/05/2012	267	El Caracol	Avenida del Imán	Joyas del Pedregal
18/05/2012	130	Ruiz Cortines	4a Cerrada de las Torres	San Pablo Tepetlapa
18/05/2012	P-18	P-18 Directo	Periférico	
18/05/2012	314	Zapotecas	Zapotecas	Ajusco
18/05/2012	176	Viveros del Reloj N° 1	Viaducto Tlalpan	El Reloj
18/05/2012	312	Santo Domingo	Ahuanosco	Ajusco
18/05/2012	268	Santa Ursula Coapa	San Alejandro	Joyas del Pedregal
18/05/2012	217	Bosques de Tetlameya	L. Murillo	Tetlameya
22/05/2012	248	Viveros del Reloj N° 2	Polen y Corola	El Reloj
22/05/2012	256	Pedregal Imán	Avenida del Imán	Anexo 1
22/05/2012	310	Pedregal de Carrasco		
22/05/2012	265	Deportivo Durango	Moctezuma	Avenida Ruiz Cortines
22/05/2012	272	Cantil del Pedregal		
22/05/2012	19	Altillo Universidad	C. Dos Conejos	Oxtopulco
22/05/2012	165	Nuevo Universidad		
22/05/2012	XO3B	Auxiliar Xotemingo 003-B		
23/05/2012	47	Educación N° 1	Fuentes	Colonia Educación
23/05/2012	48	Educación N° 2	E. Castellanos Quinto	Colonia Educación
23/05/2012	XO1B	Auxiliar Xotemingo 001-B	Estación la Virgen	Emiliano Zapata
23/05/2012	XO2A	Auxiliar Xotepingo 002-A	Xotepingo	E. Zapata
23/05/2012	XO1C	Auxiliar Xotepingo 001-C	Av. Sta. Ana	Avante
23/05/2012	XO4A	Auxiliar Xotepingo 004-A		
24/05/2012	255	Paseos de Taxqueña	Hacienda	Magdalena Culhuacan
24/05/2012	TUL-9	Tulyehualco 9		

Tabla XXVII. Etiquetado de muestras.

CUENCA DEL VALLE DE MÉXICO		
Fecha	**# Pozo**	**Clave**
18/05/2012	270	DF1201
18/05/2012	P-21	DF1202
18/05/2012	311	DF1203
18/05/2012	10	DF1204
18/05/2012	267	DF1205
18/05/2012	130	DF1206
18/05/2012	P-18	DF1207
18/05/2012	314	DF1208
18/05/2012	176	DF1209
18/05/2012	312	DF1210
18/05/2012	268	DF1211
18/05/2012	217	DF1212
22/05/2012	248	DF1213
22/05/2012	256	DF1214
22/05/2012	310	DF1215
22/05/2012	265	DF1216
22/05/2012	272	DF1217
22/05/2012	19	DF1218
22/05/2012	165	DF1219
22/05/2012	XO3B	DF1220
23/05/2012	47	DF1221
23/05/2012	48	DF1222
23/05/2012	XO1B	DF1223
23/05/2012	XO2A	DF1224
23/05/2012	XO1C	DF1225
23/05/2012	XO4A	DF1226
24/05/2012	255	DF1227
24/05/2012	TUL-9	DF1228

Tabla XXVIII. Concentraciones de cloruros, nitratos y sulfatos (mg/L)

RESULTADOS FINALES				
# Pozo	**Nombre**	**Cl^- mg/L**	**NO_3^- mg/L**	**SO_4^{2-} mg/L**
270	Rey Moctezuma	51.9	24.8	38.5
P-21	P-21 Directo	25.4	48.9	36.5
311	Pedregal de Santa Ursula	33.0	12.5	30.8
10	Ajusco	52.8	22.1	39.1
267	El Caracol	34.3	18.5	19.2
130	Ruiz Cortines	37.9	14.8	27.1
P-18	P-18 Directo	46.1	7.7	8.2
314	Zapotecas	59.1	22.7	40.7
176	Viveros del Reloj N° 1	37.4	9.8	37.5
312	Santo Domingo	49.6	30.0	34.6
268	Santa Ursula Coapa	29.1	10.4	34.3
217	Bosques de Tetlameya	36.6	18.6	73.7
248	Viveros del Reloj N° 2	38.9	8.0	29.1
256	Pedregal Imán	94.4	18.3	23.3
310	Pedregal de Carrasco	47.8	20.6	24.8
265	Deportivo Durango	66.2	21.4	30.0
272	Cantil del Pedregal	44.6	21.8	35.1
19	Altillo Universidad	44.1	31.1	32.3
165	Nuevo Universidad	9.4	10.4	9.4
XO3B	Auxiliar Xotemingo 003-B	22.0	7.7	12.5
47	Educación N° 1	45.6	19.4	45.0
48	Educación N° 2	78.4	3.7	24.8
XO1B	Auxiliar Xotemingo 001-B	71.3	15.0	36.1
XO2A	Auxiliar Xotepingo 002-A	67.5	4.0	12.2
XO1C	Auxiliar Xotepingo 001-C	55.1	5.5	19.9
XO4A	Auxiliar Xotepingo 004-A	52.1	4.5	18.0
255	Paseos de Taxqueña	23.7	5.2	22.4
TUL-9	Tulyehualco 9	9.4	18.8	29.7

La tabla XXVI muestra la relación del plan de muestreo de la Cuenca del Valle de México, en ella se indica la descripción del nombre del pozo, un número asignado por el Sistema de Aguas del Distrito Federal así como la descripción de su ubicación y la fecha de muestreo correspondiente.

La tabla XXVII muestra la clave de identificación que se le asignó a cada muestra para el análisis cromatográfico en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM, con la finalidad de facilitar la identificación de las muestras dentro del laboratorio.

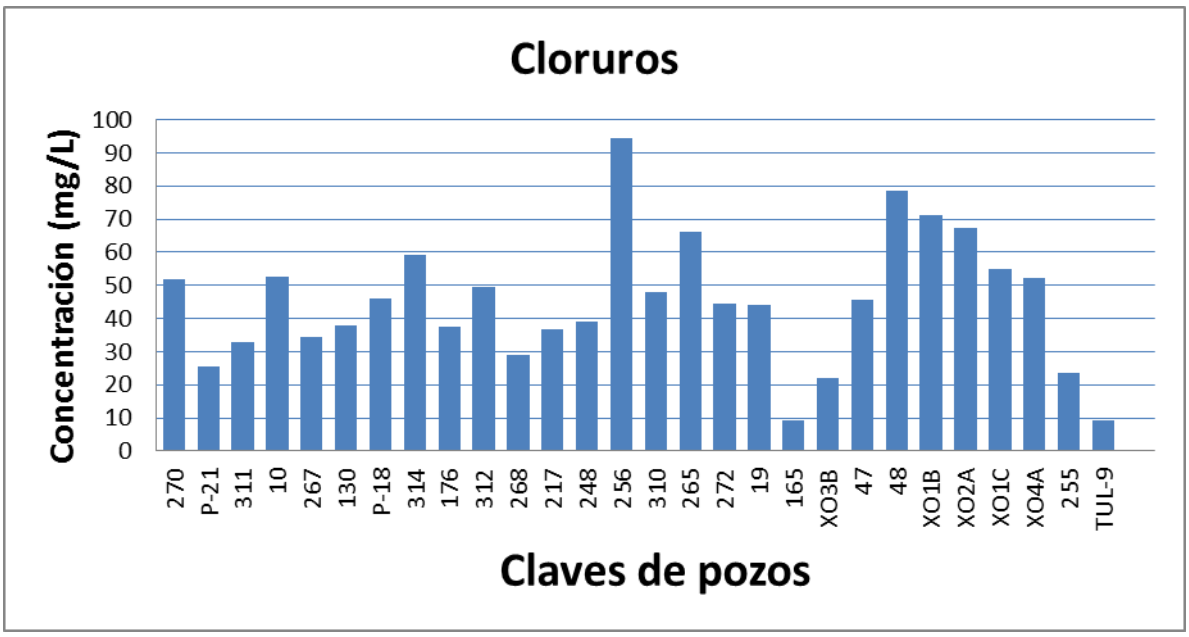


Gráfico X. Concentración de cloruros por punto de muestreo.

La tabla XXVIII y gráfico X muestran los resultados de Cloruros para los 28 pozos muestreados en el sureste del Valle de México. Las cantidades de cloruros en todos los pozos muestran valores que se encuentran entre los 10 y 100 mg/L del ion Cl^- mientras que la NOM-127-SSA1-2000 señala un límite máximo permitido de 250 mg/L de Cl^- en agua subterránea. En algunos países se encuentran concentraciones de cloruros en aguas subterráneas de hasta 200 mg/L adaptándose la población al consumo de este líquido. Sin embargo, valores

superiores a los 250 mg/L de Cl^- le confieren al agua un sabor salado, que es desagradable y rechazado por la población consumidora.[17]

La Organización Mundial de la Salud (OMS) no reporta algún valor que sirva de referencia para efectos de los Cloruros. Debido a la variación de este ion en las aguas subterráneas y para los fines de este trabajo se considera el valor de la NOM-127-SSA1-2000 para asegurar que las aguas subterráneas de los 28 pozos muestreados en el Sureste de la Cuenca del Valle de México no representan ningún riesgo para la población consumidora, así mismo debido a que las concentraciones del ion se encuentran muy por abajo del límite máximo establecido por la NOM-127-SSA1-2000 no se ve alterada la calidad del sabor de las aguas.

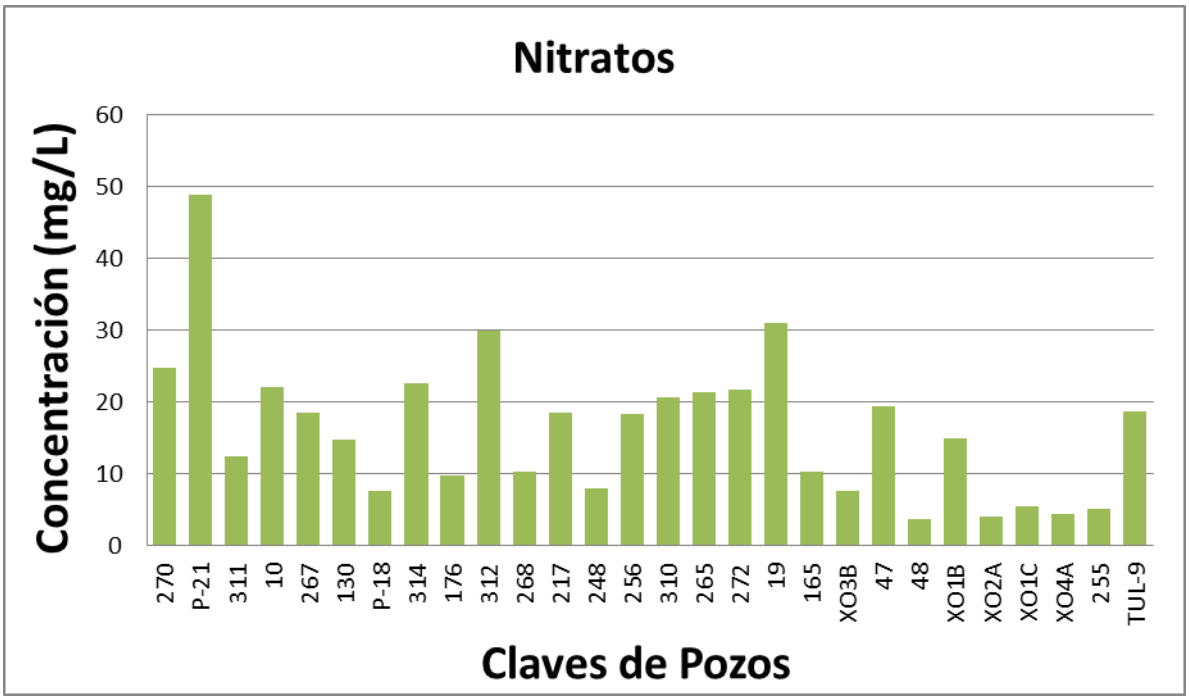


Gráfico XI. Concentración de nitratos por punto de muestreo.

La cuantificación de nitratos en las aguas subterráneas es de suma importancia, ya que cuando los infantes (lactantes menores a un año) se encuentran expuestos a consumo de agua que contenga concentraciones mayores a los 100 mg/L de NO_3^-, estos niveles pueden ocasionar que presenten

una coloración azulosa en la piel como consecuencia de la anoxia celular producida por la fijación del nitrito en la hemoglobina, haciéndola incapaz de trasportar oxígeno en la sangre [33].

Estudios en animales han demostrado una cierta indicación de que los compuestos de nitrato, nitrito, y N-nitroso puede atravesar la placenta y afectar al feto en el útero, pudiendo provocar abortos espontáneos y defectos de nacimiento en el sistema nervioso central [34]. Sin olvidar que el nitrito al reaccionar con el grupo amino (NH_2) de las proteínas induce la formación de compuestos químicos con potencial carcinogénico llamados nitrosaminas, que pueden ser causa de cáncer.

La tabla XXVIII y gráfico XI muestran el resultado del monitoreo de los nitratos en los 28 pozos muestrados en la zona sureste de la Cuenca del Valle de México; los valores indican que las concentraciones de nitratos en las aguas de los 28 pozos son mayores de 3mg/L y menores a 50 mg/L de NO_3^-.

La NOM-127-SSA1-2000 establece como límite máximo permitido un valor de 10 mg/L de N- NO_3^- equivalentes a 44.3 mg/L de NO_3^-. Mientras que la OMS en sus guias para la calidad del agua potable en el 2006 estableció un valor máximo permitido de 50 mg/L de NO_3^-. La NOM-127-SSA1-2000 es más rigurosa comparada con la OMS debido a que la primera se basa en las guías para la calidad del agua potable de la OMS de 1985 que establecía un valor máximo permitido de 45 mg/L de NO_3^-.

El cambio en el valor de la OMS se debe a que esta organización argumenta que no existen reportes de metahemoglubinemia en lactantes expuestos al consumo prolongado de NO_3^- en concentraciones menores a 50 mg/L.

De los resultados de nitratos obtenidos, el único pozo que presenta un valor elevado es el P-21 con una concentración de 48.9 mg/L de NO_3^-, revasando el valor máximo permitido por la NOM-127-SSA1-2000.

Los 27 pozos restantes cumplen con los parámetros establecidos por la NOM-127-SSA1-2000, no obstante como lo muestra el gráfico XI hay algunos pozos cuyo contenido de nitratos se acercan a los límites establecidos por la NOM-127-SSA1-2000.

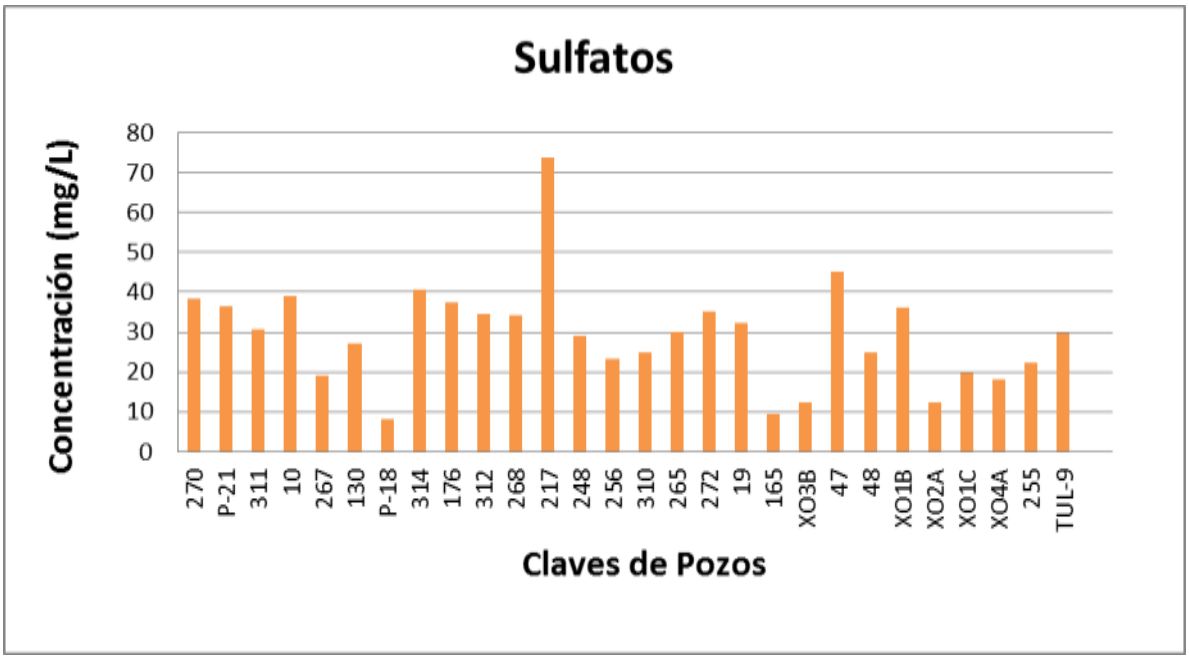


Gráfico XII. Concentración de sulfatos por punto de muestreo.

En la tabla XXVIII y gráfico XII se encuentran los resultados de sulfatos para los 28 pozos muestreados. Las concentraciones de sulfatos para todos los pozos son menores a los 100 mg/L lo que indica que se encuentran dentro de la normatividad.

Se han considerado diferentes parámetros para regular la concentración máxima de SO_4^{2-} en aguas subterráneas destinadas a consumo humano; la OMS de 2006 considera un valor máximo de 23 0mg/L este valor está basado en el sabor que producen los sulfatos al agua a partir de 250 mg/L, no obstante

recomienda reportar valores de SO_4^{2-} superiores a los 500 mg/L debido al efecto laxante que provocan. La NOM-127-SSA1-2000 establece un valor de 400mg/L de SO_4^{2-} también basado en consideraciones gustativas. Para efectos de la salud podemos considerar hasta 400 mg/L ya que los sulfatos provocan un cambio en el sabor del agua pero que no es tan fuerte como el que producen los cloruros; para efectos de ingeniería se considera un límite de 250 mg/L de SO_4^{2-} debido a que concentraciones mayores pueden provocar que se obstruyan las tuberías de calderas e intercambiadores de calor.

Debido a que las cantidades de SO_4^{2-} de todos los pozos se encuentran dentro de los límites establecidos por la OMS de 2006 se asume que el agua es de calidad para los sulfatos.

CONCLUSIONES

Se adecuó un método analítico que permitió cuantificar cloruros, nitratos y sulfatos en un solo análisis y bajo las mismas condiciones cromatográficas.

El método analítico cromatográfico de intercambio iónico empleado en la cuantificación de los cloruros, nitratos y sulfatos de manera simultánea es un método selectivo que cumplió satisfactoriamente con todos los parámetros estadísticos determinados en la validación.

Las concentraciones de cloruros y Sulfatos para los 28 pozos se encontraron dentro de los parámetros establecidos por la NOM-127-SSA1-2000 por lo que las concentraciones de estos iones en las aguas de esos pozos no representan riesgo alguno para la salud y tampoco se les atribuye el hecho de que pudieran presentar algún sabor desagradable para la población, pues se ha demostrado que los niveles de concentración no modifican el sabor.

Con respecto a las concentraciones de Nitratos sólo el pozo P-21 presentó niveles por encima de lo que establece la NOM-127-SSA1-2000. Esto puede ser ocasionado por una fuente de contaminación en la zona que está provocando una infiltración de nitratos al acuífero. Sin embargo, aunque las concentraciones de los demás pozos se encontraron dentro de normatividad y esto garantiza que sus aguas son confiables para el consumo humano, sí se observan concentraciones relativamente altas que pudieran aumentar en los próximos años.

La concentración alta de nitratos para el pozo P-21 así como los niveles relativamente altos de algunos otros pozos se pueden deber a la permeabilidad del suelo, o a que existan agrietamientos debidos a una sobre explotación de los mantos freáticos y que esos agrietamientos estén originando la contaminación de las aguas por una fuente antropogénica posiblemente debido a la falta o problemas en el drenaje de la zona.

Un balance final de este proyecto es que las aguas del pozo P-21 aunque cumplen con la normatividad para cloruros y sulfatos, no son confiables para el consumo humano debido a que no cumplen con los límites permitidos de nitratos, por lo que las aguas de este pozo no son confiables para el consumo humano y las autoridades correspondientes de la administración de dicho pozo deberían tomar las medidas pertinentes con la finalidad de resolver el problema.

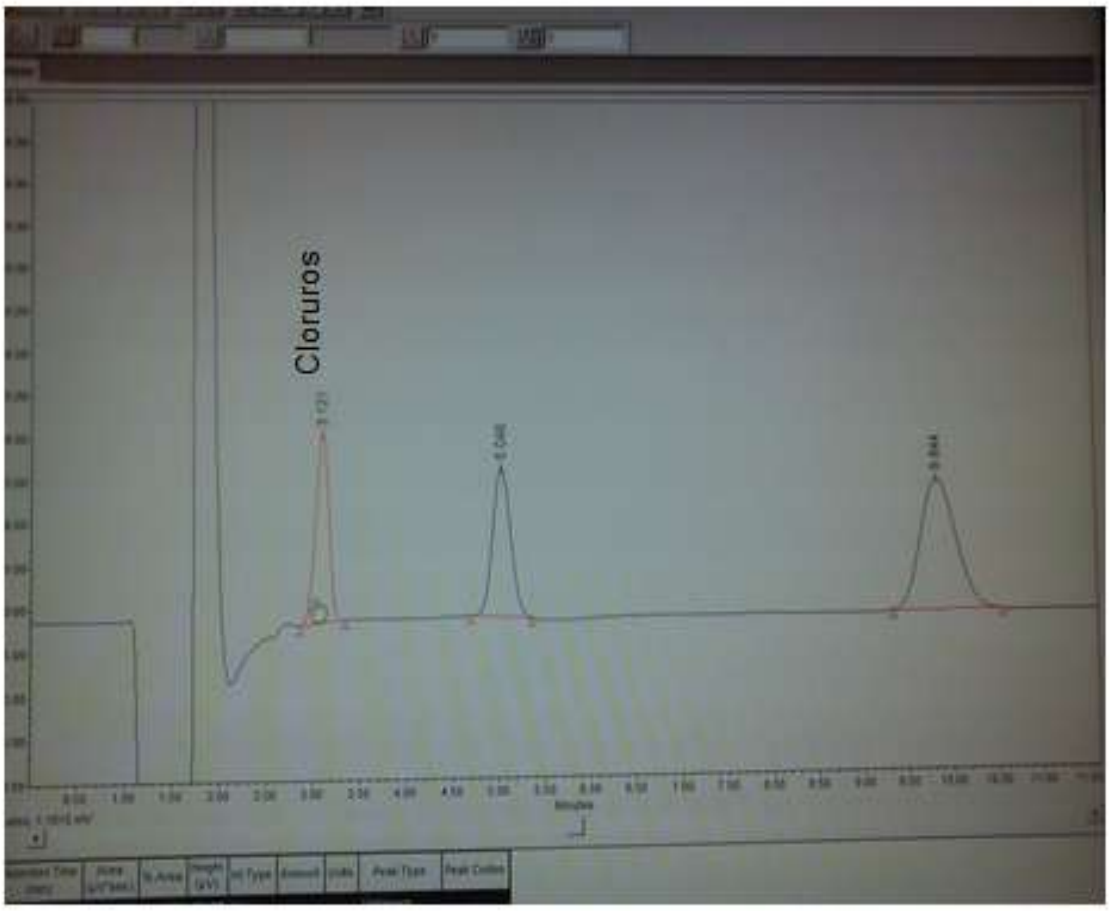
PROPUESTAS Y/O RECOMENDACIONES

Sería conveniente realizar un seguimiento de los pozos anteriormente muestreados, con la finalidad de que se pudieran observar las tendencias temporales en las concentraciones de los iones, principalmente de los Nitratos ya que son los principales indicadores de contaminación.

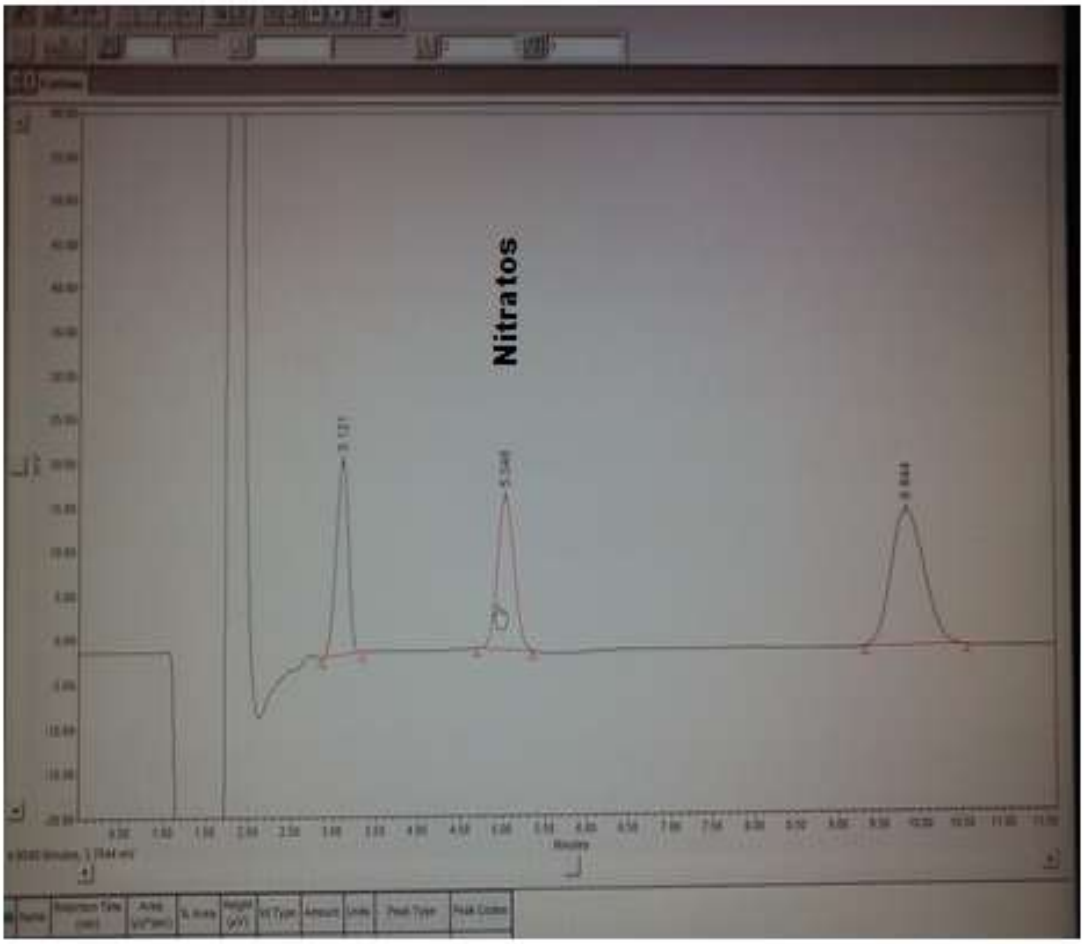
Con este seguimiento se tendrían datos para poder estimar por cuánto tiempo más el pozo contará con agua que cumpla con los estándares de calidad establecidos tanto por la normatividad nacional y que no pongan en riesgo la salud de la población.

ANEXOS

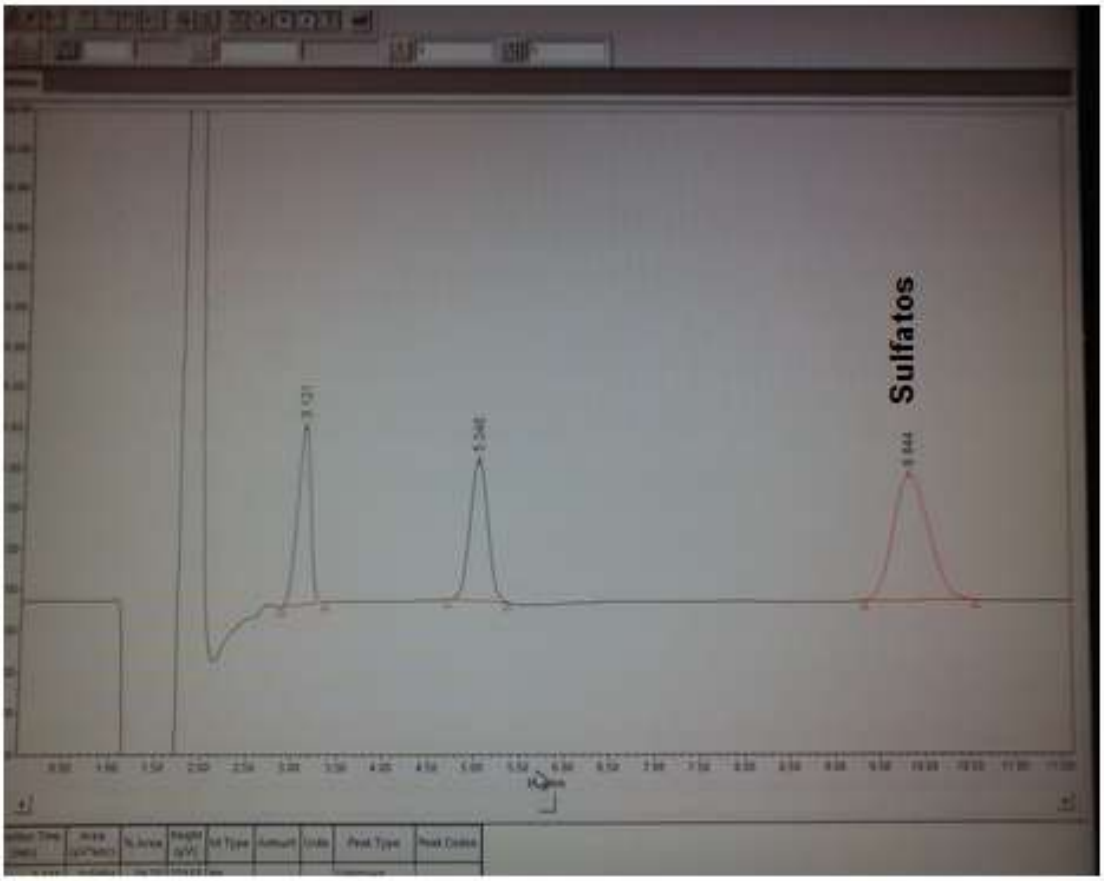
Anexo A: Cromatograma correspondiente a cloruros.



Anexo B: Cromatograma correspondiente a nitratos.



Anexo C: Cromatograma correspondiente a sulfatos.



REFERENCIAS

1. Miller N James, Miller C Jane. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4 ed. Madrid: Pearson Educación, 2002.

2. Vázquez Miranda JR. Calidad en las organizaciones (Empresas e instituciones de producción y de servicios) Validación de métodos analíticos como parte de un sistema de administración de calidad [Trabajo de seminario para obtener el título de Licenciado en Farmacia]. 2002. FES Cuautitlán UNAM, México.

3. Lanças Fernando M. Validaçao de metodos cromatográficos de análise. Brasil: Rima, 2004.

4. Llamas Madurga R. Water and ethics use of groundwater. Francia: UNESCO, 2004.

5. Baird Colin. Química ambiental. 2 ed. España: Reverte, 2001.

6. Arreguín C. Felipe I. El Agua Subterránea en México. Comisión Nacional del Agua. México, 2011.

7. Llamas Madurga R. Aguas subterráneas: retos y oportunidades. España: Fundación Marcelino Botín Mundi Prensa, 2001.

8. http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r68267.PDF. [Consulta: 14 Septiembre 2011].

9. Pérez Flores A. Evaluación fisicoquímica del agua de la zona sur de la Ciudad de México [Tesis para obtener el título de Química Farmacéutica Bióloga]. 2011. Facultad de química UNAM, México.

10. Gros N, Gorenc B. Anions in mineral waters—facilitated transition to ion chromatographic monitoring [Artículo en línea]. Wat. Res 1995; 29 (6).

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549400313V> [Consulta: 14 Septiembre 2011].

11. Clair Sawyer N, Perry McCarty I, Gene Parkin F. Química para ingenieria ambiental. 4 ed. México: Mc Graw Hill, 2001.

12. Michalski R, Kurzyca I. Determination of Nitrogen Species (Nitrate, Nitrite and Ammonia Ions) in Environmental Samples by Ion Chromatography [Artículo en línea]. Polish Journal of Environmental Studies 2006; 15 (1). <http://www.pjoes.com/pdf/15.1/5-18.pdf> [Consulta: 14 Septiembre 2011].

13. Jiménez Cisneros BE. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. México: Limusa, 2002.

14. Organización Mundial de la Salud. Guías para la calidad del agua potable. Suiza: OMS; 2006: 1-408.

15. NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de noviembre de 2000.

16. Jiménez B, Marín L. El Agua en México Vista desde la Academia. 1ª ed. México: Academia Mexicana de Ciencias 2004.

17. Aguilar G, Iza A. Gobernanza del Agua en Mesoamérica. 1ª ed. Alemania: UICN Serie de Política y Derecho Ambiental 2009.

18. Comisión Nacional del Agua. Actualización de la disponibilidad media anual del agua subterránea; Acuífero (0901) Zona Metropolitana de la Ciudad de México. México: CONAGUA; 2009: 1-31.

19. Holkova L. Química Analítica Cuantitativa Teoría y Práctica. 2 ed. México: Trillas, 1986.

20. Skoog D, Holler J, Crouch S. Química Analítica. 7 ed. México: Mc Graw Hill, 2001.

21. Hernández Abad VJ, Sanchez Gonzáles EG, Vázquez Lira JC, Mora Guevara JL, Mendoza Mata MT. Introducción a las técnicas cromatográficas instrumentales más utilizadas en el análisis farmacéutico. México: FES Zaragoza, 2008.

22. Michael Dong W. Modern HPLC for practicing scientists. The USA: Wiley-Interscience, 2006.

23. http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQII/Intercambioionico2006.pdf. [Consulta: 14 Septiembre 2011].

24. Zahida K, Majid M, Azhar S, Aneela K. Simultaneous determination of common inorganic anions in water samples by ion chromatography [Articulo en línea]. Journal of Basic and applied sciences 2008; 4 (2). <http://www.jbaas.com/HTML/Previous%20Issues/Volume%20No.%204%20No.2/Headings/pdf/vol_4_n2_c2.pdf> [Consulta: 14 Septiembre 2011].

25. http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/intercambio_ionico. [Consulta: 14 Septiembre 2011].

26. Snyder Kirkland. Introducction to moderm liquid chromatography. 2 Ed. The USA: Wiley-Interscience, 1979.

27. Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos. Guía de Validación de Métodos Analíticos. México: CNQFB; 2002: 8-70.

28. Escamilla Badillo MM. Evaluación de la dosificación y uniformidad de contenido en formulaciones extemporáneas de indometacina para uso pediátrico, elaboradas en el laboratorio de investigación farmacéutica [Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo]. 2009. FES Zaragoza UNAM, México.

29. Franco Vigil M. Protocolo para validación de métodos analíticos implementado para el análisis cromatográfico de cuantificación de iopamidol

en una solución inyectable [Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo]. 2005. FES Zaragoza UNAM, México.

30. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Guía Técnica de Validación de Métodos Analíticos Fisicoquímicos. México: CONACYT; 2010: 1-38.

31. Guidance for industry. Q2B Validation of analytical procedures: Methodology. The USA: ICH; 1996: 3.

32. NOM-230-SSA1-2002, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua, Procedimientos sanitarios para el muestreo, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 12 de julio de 2005.

33. Brenes R, Cadena A, Ruiz Guerrero R. Monitoreo de la Concentración de Nitrato en el Acuífero del Valle de Puebla. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 2011; 27 (4).

34. Manassaram M, Backer C, Moll M. A Review of Nitrates in Drinking Water: Maternal Exposure and Adverse Reproductive and Developmental Outcomes [Artículo en línea]. Environmental Health Perspect. 2006; 114 (3). [Consulta: 07 Noviembre 2012].

35. Armienta M. A, Rodríguez R. Monitoreo y evaluación de la calidad del agua subterránea en el sur-oriente de la zona metropolitana de la cuenca de México. Reporte técnico Instituto de Geofísica UNAM, Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal. Mayo 2013.