

Determinación de Cationes Mayoritarios (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2}) y Minoritarios (Li^+ y NH_4^+) mediante Cromatografía Iónica

*Triszcz, J.M. *, Martínez, M.F. *, Cuelle, D.S. * y Vuolo, J.C. **

Laboratorio Central – Sector Química Mineral, Planta Gral. San Martín, Agua y Saneamientos Argentinos S.A. (AySA S.A.). Av. Figueroa Alcorta 6081. Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA), Argentina.

E-mail: juan_m_triszcz@aysa.com.ar

RESUMEN: En el presente trabajo se propone un método cromatográfico automatizado con inyección secuencial para la determinación conjunta de cationes mayoritarios (sodio, potasio, magnesio y calcio) y minoritarios (litio y amonio) presentes en diferentes matrices acuosas. Mediante el desarrollo de esta metodología analítica, rápida y sencilla, podemos conocer la calidad de las aguas particularmente cuantificando litio y amonio. Es importante comentar que, el catión amonio es un indicador típico de contaminación en agua y su presencia indica, en la mayoría de los casos, una degradación incompleta de la materia orgánica. Por otra parte, el catión litio es un contaminante que puede actuar notablemente sobre el sistema nervioso central ocasionando graves trastornos en el hombre. Por lo expuesto, la separación, identificación, detección y cuantificación de estos componentes revisten un gran interés cuando se desean caracterizar las condiciones higiénico-sanitarias de las matrices acuosas. Para la realización de los ensayos se ha empleado un automuestreador (AS, Dionex®) acoplado a un cromatógrafo iónico (ICS-3000, Dionex®). Ambos equipos son controlados desde una PC que realiza la adquisición y procesamiento de datos mediante el software Chromeleon® (Versión 6.80). Como metodología de detección se empleó una celda conductimétrica estabilizada a 35 °C. Las condiciones óptimas de corrida fueron determinadas en función de la presencia de los iones minoritarios. De acuerdo a los parámetros optimizados el tiempo final de corrida fue establecido en 16,5 minutos por muestra. Como criterio de optimización de método fue evaluada la resolución y asimetría de los picos obtenidos, como así también la eficiencia lograda en la separación cromatográfica. Cabe destacar que mediante los rangos de concentración seleccionados se contemplan más del 95% de las muestras que se analizan diariamente en nuestro Laboratorio Central (AySA S.A.) sin tener la necesidad de realizar acondicionamientos previos.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se propone un método cromatográfico automatizado con inyección secuencial para la determinación conjunta de cationes mayoritarios (sodio, potasio, magnesio, calcio) y minoritarios (litio y amonio) presentes en diferentes matrices acuosas. Mediante los datos obtenidos, pueden calcularse parámetros como: dureza, pH de saturación, RAS en aguas para riego, entre otros, cuando son relacionados con datos adicionales como pH, alcalinidad y conductividad de las muestras.

Desde el punto de vista regulatorio, no existen reportes sobre valores guía para la mayoría de los cationes determinados. Sin embargo, el catión amonio se encuentra regulado por el Código Alimentario Argentino (CAA) siendo el valor máximo admisible para agua potable de suministro público de 0,20 mg/L.

En los últimos años, existen informes que revelan la presencia de Litio de origen natural en aguas subterráneas, elemento que se encuentra vinculado a diferentes patologías en el hombre (Pueyo, J.J., 1991; Aral, H., Vecchio-Sadus, A., 2008). Investigaciones realizadas indican que el Litio produce diversos cambios químicos sobre el sistema nervioso central. En particular, el catión litio puede sustituir a los iones sodio en el líquido extracelular de las neuronas modificando notablemente su potencial de acción. En casos de toxicidad grave por litio se observa una notable disminución en el potencial de membrana en reposo ocasionando la imposibilidad de la generación de potenciales de acción (Bevan, J.A., 1982).

Actualmente en nuestro laboratorio se realizan alrededor de 4 mil determinaciones de estos cationes, de ahí surge la necesidad de poner a punto una técnica que permita la determinación conjunta, rápida y confiable de estos iones.

MATERIALES Y METODOS

Como metodología de trabajo se utilizó un cromatógrafo iónico (ICS-3000, Dionex®) acoplado a un automuestreador (AS, Dionex®). Ambos módulos son controlados desde una PC que realiza la adquisición y procesamiento de datos mediante el software Chromeleon® (Versión 6.80). La columna separativa empleada en los ensayos fue CS-16® (5x250 mm, Lote N°: 011-33-191, Dionex IonPac™). Como sistema de detección, fue utilizada una celda conductimétrica compensada por temperatura a 35 °C. Cabe señalar que los viales de carga de vidrio empleados poseen una capacidad de 1,50 mL. La preparación del eluyente (ácido metanosulfónico, AMS) se realizó en forma automática mediante generación electroquímica.

Los patrones de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio fueron preparados en forma manual a partir de soluciones comerciales de grado analítico (Merck®, 99%). El patrón de amonio fue preparado a partir de droga sólida (cloruro de amonio) con pureza del 99%. En todos los casos fue utilizada agua ultrapura (Tipo I) con un nivel de resistividad no menor a 18,2 MΩ.cm (25 °C) y un nivel de COT inferior a 5 mg/L. Las condiciones óptimas de corrida fueron determinadas en función de los iones minoritarios, tomando como variables la concentración del eluyente, la corriente del supresor y el flujo de la fase móvil.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En una primera etapa fue evaluada la repetibilidad de todos los analitos a método completo. Para tal fin, fue utilizado aproximadamente la mitad de concentración del primer patrón de la curva de calibración. Luego de realizar 7 determinaciones empleando viales independientes, fueron calculados los valores medios y su respectiva desviación estándar (s). Los límites de detección (LDM) y cuantificación (LQM) fueron obtenidos mediante el empleo de las expresiones (1) y (2), respectivamente. (Ver Tabla 1)

$$\text{LDM} = t_{v=(n-1)}^{95\%} \cdot s \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\text{LQM} = 10 \cdot s \quad (\text{Ec. 2})$$

Tabla 1.- Valores obtenidos para los LDM y LQM para los diferentes cationes.

Catión	LDM (mg/L)	LQM (mg/L)	%RSD (n=7)	Primer punto de calibración (mg/L)
Litio	0,0008	0,0040	3,7	0,01
Sodio	0,47	2,44	3,6	10
Amonio	0,003	0,013	2,4	0,04
Magnesio	0,11	0,55	2,8	1,0
Potasio	0,05	0,25	3,1	1,0
Calcio	0,18	0,94	3,4	4,0

Con los datos obtenidos en los diferentes ensayos fue evaluada la eficiencia del método mediante el número de platos teóricos, la simetría de los picos y la resolución de los mismos (datos no mostrados).

En la Tabla 2 se presentan 4 niveles de concentración seleccionados para la preparación de la curva de calibración de cada componente (patrón multianalito), el rango de concentración, el tiempo de retención y el coeficiente de correlación lineal (r^2) obtenido para cada caso. En todos los casos los ajustes propuestos fueron lineales verificándose una satisfactoria relación señal vs. concentración. Cabe destacar que, mediante los rangos de calibración seleccionados más del 95% de las muestras de agua analizadas por nuestro laboratorio no necesitan acondicionamientos previos de muestra (diluciones).

La separación de los diferentes cationes mediante las condiciones operativas finales ensayadas son presentadas en la Figura 1. Para ello, se ensayaron concentraciones variables de AMS entre los 30 y 45 mM como modificador de la fase móvil. Del mismo modo, los flujos fueron modificados entre 1,00 y 1,60 mL.min⁻¹. Cabe señalar que en todas las pruebas realizadas se trabajó en modo de operación isocrático.

Tabla 2.- Rangos de las curvas de calibración para los diferentes cationes.

Catión	Rango (mg/L)	r ² (Lineal) (n=12)	T. Retención (min.)	Concentración Patrones (mg/L) Niveles: 1-4
Litio	0,01 – 0,20	0,99986	4,370	0,01-0,05-0,10-0,20
Sodio	10 – 250	0,99987	5,983	10-50-100-250
Amonio	0,04 – 0,40	0,99896	7,447	0,04-0,10-0,20-0,40
Magnesio	1,0 – 25	0,99966	10,313	1,0-5,0-10-25
Potasio	1,0 – 25	0,99948	11,280	1,0-5,0-10-25
Calcio	4 - 100	0,99937	14,147	4,0-20-40-100

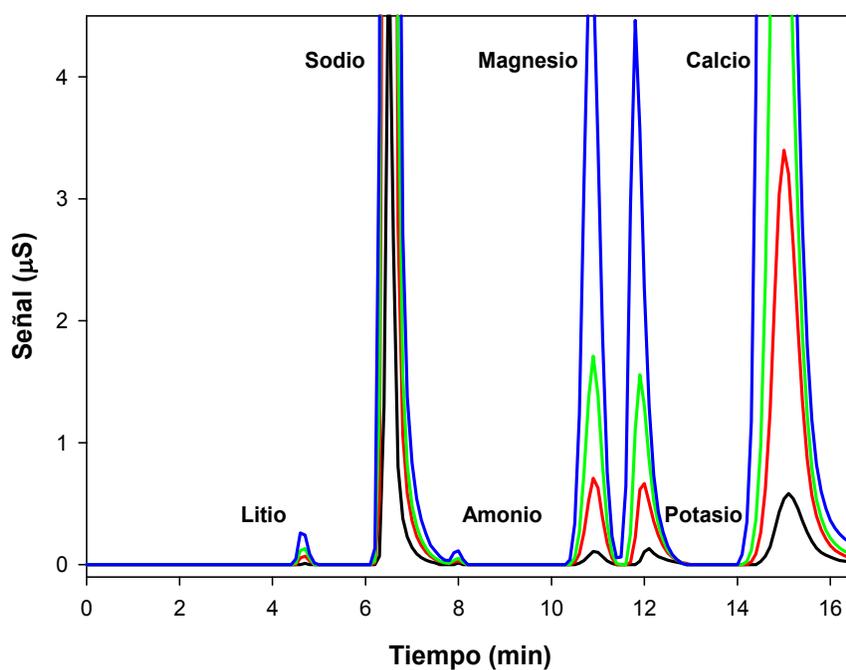


Figura 1.- Cromatogramas superpuestos obtenidos durante el proceso de calibración.

CONCLUSIONES

Las condiciones cromatográficas óptimas obtenidas para un modo isocrático, fueron empleando solución acuosa de ácido metanosulfónico 42 mM, a razón de 1,10 mL.min⁻¹ y 138 mA de corriente del supresor. Considerando que los iones Litio y Amonio son normalmente minoritarios en la determinación de cationes

en agua, se observa que la concentración de AMS es un valor crítico, dentro de márgenes muy estrechos, para una correcta resolución y cuantificación de estos analitos.

Se concluye que los resultados de desempeño de método tales como rango lineal, límite de detección y límite de cuantificación son adecuados para la medición de muestras en matriz agua mediante cromatografía iónica que diariamente se analizan en el Laboratorio Central AySA S.A.

REFERENCIAS

CAA: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_XII.pdf

Génesis de formaciones evaporíticas. Modelos Andinos e Ibéricos. Coordinador: Juan J Pueyo. Capítulo: Parte sexta: Origen del boro y del litio. Pág. 371. ISBN: 84-7875-666-3. 1RA Edición: Sept. - 1991.

Aral, H., Vecchio-Sadus, A. Review: Toxicity of lithium to humans and the environment. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 70 (2008) 349–356.

Bevan J.A. Fundamentos de farmacología. Introducción a los principios de acción de los fármacos. 2DA Edición. México D.F. Editado por HARLA S.A. 1982.