	<b>MÉTODO ANALÍTICO DE CROMATOGRAFÍA IÓNICA PARA LA DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO DISUELTOS ISO 14911:1998(E).</b>	
	Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá	
	Código: D-7.2-31	Versión: 11
	Revisó: Sub. Planeación y O.T.	Aprobó: Sub. Planeación y O.T.
	Fecha: 24 de Noviembre de 2023	Fecha: 24 de Noviembre de 2023
Resolución: 300-03-10-23-2554-2023		Páginas: 1 de 13

## 1. DESCRIPCIÓN

Es un método altamente sensible para la determinación cuantitativa de sodio y potasio, es muy recomendado para las matrices acuosas relativamente limpias (no marinas ni residuales) donde el contenido de sólidos y de materia orgánica suspendida y disuelta sea baja.

## 2. ALCANCE

Este método analítico se aplica para la determinación cromatográfica de cationes ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) en aguas potables, superficiales, subterráneas y lluvias, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal para ambos analitos concentraciones entre 0.4 mg/L y 20 mg/L.

## 3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

### 3.1 Principio

Las aguas naturales utilizadas para el consumo humano pueden ser aguas de lluvia, pozos, ríos y lagos, que pueden contener diversas clases de sólidos en suspensión en distintas proporciones. En las aguas subterráneas, la procedencia de estos sólidos está relacionada con la disolución de los estratos minerales por las aguas y los procesos de lixiviación de rocas de distinta composición. Cambios en la composición del agua pueden observarse, por línea vertical, en las capas acuosas subterráneas en las que podemos encontrar sales de calcio, sodio, potasio, magnesio, hierro, entre otras. El sodio es el elemento más abundante de los elementos alcalinos, hallándose sus compuestos extensamente distribuidos en la naturaleza; este constituye 26 g/Kg de la corteza terrestre ocupando el sexto lugar entre los elementos más abundantes. Los niveles de sodio en aguas subterráneas varían mucho, pero normalmente fluctúan entre 6 y 500 mg/L dependiendo del área geográfica. Los niveles más altos pueden estar relacionados con suelos salinos. En las aguas superficiales, la concentración de sodio puede ser menor que 1 mg/L o exceder de 300 mg/L. El potasio, sin embargo, en aguas potables rara vez alcanza los 20 mg/L, pero en salmueras puede contener más de 100 mg/L (Organización Panamericana de la Salud. 1988). El sodio está en el agua en mayor concentración que el potasio. La presencia de sodio y potasio no es perjudicial para la salud, a menos que alcancen concentraciones muy elevadas, habiéndose encontrado

correlación entre concentraciones altas de sodio y enfermedades coronarias, hipertensión y enfermedades renales y hepáticas. En el agua dulce, los niveles más altos de sodio se encuentran en los ríos de tierras bajas y en el agua subterránea, mientras que en tierras altas, tendrán un contenido de este elemento relativamente bajo. Los niveles de sodio y potasio más elevados son los que están relacionados con el agua subterránea en aquellos lugares donde hay abundancia de depósito de mineral de estos compuestos o donde ha habido contaminación por filtración salina. El agua subterránea es una de las principales fuentes de abastecimiento de la región de Urabá, ello significa que la población utiliza mucho este recurso.

En las últimas décadas, la cromatografía iónica se ha convertido en uno de los métodos más importantes para el análisis de trazas de aniones y cationes. Técnica absolutamente imprescindible en el análisis de aguas y medio ambiente, se basa en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes se separan debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (conductimétrico, amperométrico, UV...) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas donde la posición de los máximos nos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área nos indica que cantidad existente de dicho ión (carácter cuantitativo).

La cromatografía iónica es una variante de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), en la que los analitos (específicamente iones) son separados en sitios aniónicos o catiónicos en la fase estacionaria por competencia y afinidad de dichos iones por sitios de intercambio entre los iones presentes en una fase móvil y los iones del analito, dependiendo de la fuerza iónica del buffer (fase móvil). A su vez, la fase móvil determina la migración de los iones dependiendo del tipo y concentración de la misma. Por lo regular, y debido a las ventajas que proporciona, el detector empleado para la cromatografía iónica es un conductímetro, pues todos los iones tienen la característica de ser conductores. El conductímetro, con su alta sensibilidad, responde a los cambios de concentración de los analitos. El principio de este detector es la medición de la conductancia de la fase móvil, antes y durante la elución del ion analito. La respuesta del detector depende de la concentración del analito, grado de ionización de la fase móvil y analito y de las conductancias equivalentes.

El alcance de esta metodología dentro del laboratorio de aguas se aplica a aguas potables, subterráneas, superficiales y lluvias.

### 3.2 Interferencias

Los sólidos suspendidos pueden taponar las tuberías y ductos del equipo además de presentar señales no deseadas en el cromatograma. Las altas concentraciones de cloruros generalmente suelen estar en forma de NaCl y otras sales que pueden distorsionar la señal.

## 4. TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO

La muestra se recolecta sólo en envases de plástico para evitar la reacción de materia orgánica con el vidrio, se filtra a 0.45 micras para eliminar los sólidos suspendidos y preservar la columna, se envasa en un recipiente plástico libre de UV, si no se va analizar inmediatamente se lleva a pH  $3 \pm 0.5$  con  $\text{HNO}_3$  1 molar (o se ajusta a 2 mmol/L con  $\text{HNO}_3$ ) y se refrigera a 4°C, el tiempo de análisis no debe exceder 30 días.

## 5. MATERIAL Y EQUIPOS

- Cromatógrafo iónico.
- Computador.
- Software.
- Autosampler.
- Detector de conductividad.
- Columna.
- Precolumna.
- Loop 100  $\mu\text{L}$ .
- Vidriería volumétrica (todo el material es previamente lavado en su orden: agua de la llave, jabón especial para laboratorio, agua de la llave, agua desionizada).
- Papel higiénico para laboratorio.
- Balanza analítica.
- Magnetos, agitador magnético, bomba de vacío y pera.

## 6. REACTIVOS

- Agua destilada o de osmosis inversa de conductividad menor a 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- KCl secado en estufa por dos horas a 105°C.
- Ácido nítrico.
- NaCl secado en estufa por dos horas a 105°C.
- Ácido dipicolínico.

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-31	Versión: 11	Página: 3 de 13

- Acetonitrilo.

## PREPARACIÓN DE REACTIVOS

**Agua desionizada y degasificada:** Tomar cantidades de agua desionizada ya sea del equipo de osmosis inversa o del destilador, filtrarla a 0.45 micras y degasificarla por agitación controlada magnética y extracción al vacío, esto toma alrededor de 5 minutos por cada 500 mL.

**Solución eluente de ácido dipicolínico:** pesar 117 mg de ácido dipicolínico, llevarlo a un balón volumétrico de 1000 mL con 700 mL de agua desionizada y degasificada, agregar 0.12 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, disolver y llevar al aforo con el mismo tipo de agua.

**Solución stock de sodio (1000 mg/L):** Pesar 2.541 gramos de NaCl y llevarlos a 1000 mL con balón volumétrico, se debe refrigerar a 4°C en frasco oscuro. Ajustar a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub>. Estable por 4 meses.

**Solución stock de potasio (1000 mg/L):** Pesar 1.907 gramos de KCl y llevarlos a 1000 mL con balón volumétrico, se debe refrigerar a 4°C en frasco oscuro. Ajustar a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub>. Estable por 4 meses.

**Solución madre sodio (100 mg/L):** Tomar 50 mL de la solución stock sodio y llevarlos a 500 mL en un balón aforado. Ajustar a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub>.

**Solución madre potasio (100 mg/L):** Tomar 50 mL de la solución stock potasio y llevarlos a 500 mL en un balón aforado. Ajustar a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub>.

**Solución madre combinada de sodio y potasio (100 mg/L):** Tomar 50 mL de la solución stock sodio y 50 mL de la solución madre de potasio, llevarlos a 500 mL en un balón aforado. Ajustar a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub>.

## 7. PROCEDIMIENTO

- Encender primero el computador y dar inicio al software al software correspondiente al cromatógrafo iónico.
- Encender uno a uno el cromatógrafo y el autosampler verificando en la ventana de “configuration” su respectivo estado “ok”.
- Verificar el estado del cromatógrafo, válvulas, conexiones, filtros, bombas, autosampler, aguja de inyección, velocidad de flujo del eluente y la respectiva columna a trabajar. Para ello se debe tener la literatura, el procedimiento y el manual al alcance.
- Empezar con el startharware en “equilibration” seleccionando el programa de interés “Determinación De Sodio Y Potasio” hasta que presente estabilidad en la línea base. En la ventana “determination series” se programan las corridas

que se desean realizar, para ello es indispensable que el usuario conozca y maneje el software por medio de su respectivo manual.

- Si se considera que la muestra necesita dilución, esta se debe realizar en un balón volumétrico.
- Inyectar la muestra asegurándose que corrió lo suficiente por el loop como para limpiar residuos de la muestra anterior.
- Durante todo el tiempo de trabajo se debe vigilar la presión del sistema, ya sea por fugas o por obstrucciones.
- El conocimiento y experiencia en cromatografía es indispensable para un buen desempeño en el análisis.
- Volumen de muestra: 100 µL.
- Intervalo de trabajo 0-20 mg/L.
- Velocidad de flujo eluyente: 0.9 mL/min.
- Rango de pH de trabajo de la columna: 2-7.
- Presión máxima: 20 atm.
- Rango de conductividad de trabajo: 0 a 15.000 µS/cm.

A continuación se dará una descripción detallada de la configuración del método a utilizar.

Method parameters	
Method name	Determinación De Sodio Y Potasio
Method saving date	2013-03-01 09:19:24 UTC-5
Method version	23
Method group	Main group
Method status	original
Method saved by (full name)	Daniel Andrés Flórez Alvarado
Method saved by (short name)	DANIEL
Start parameters	
Cations	
Hardware assignment	
Data source	Conductivity detector 1 (Cromatografo Ionico)
Channel	Conductivity
Injection valve	Injector (Cromatografo Ionico)
Column	C 4 250 2
Pump	Pump (Cromatografo Ionico)
Data acquisition	
Recording time	15 min

<b>Cromatografo Ionico</b>	
Device type	881.0030 Compact IC pro - Anion MCS
Pump	
Flow	0,8 mL/min
Pmin	0,00 MPa
Pmax	20,00 MPa
Eluent	DPA
Active	yes
Injector	
Injector	Fill
Active	yes
Degasser	
Degasser	on
Active	yes
Peristaltic MSM	
Peristaltic MSM	off
Rate	3
Solution 1	not defined
Solution 2	not defined
Active	yes
MCS	
MCS	on
Active	yes
Conductivity detector 1	
Temperature coefficient	2,3 %/°C
Warning limit	9999 µS/cm
Active	yes

<b>Cambiador de Muestras</b>	
Device type	883.0010 Compact Autosampler
Peristaltic	
Peristaltic	off
Rate	1
Solution 1	not defined
Solution 2	not defined
Active	yes

**Properties calibration**

Calibration method ..... External standard  
Calibration mode ..... Replace  
Function type ..... Response = f(concentration)  
Add point of origin to calibration curve ..... off  
Blank correction for inline calibration ..... off

**Monitoring**

Validity of calibration  
Unlimited ..... on  
Same day ..... off  
Days ..... off  
Message  
Message by e-mail ..... off  
Acoustic signal ..... off  
Action  
Record message ..... on  
Display message ..... off

**Components****Cations**

Name	Time [min]	Window [%]	Reference
Sodio	9	8	none
Potasio	12,7	10	none

Void time ..... Manual ..... 1,6 min

**Identification**

Reference components ..... Height  
Other components ..... Time  
Track retention times ..... off

**Standards**

Concentration unit ..... ppm

Name	1	2	3	4
Sodio	0	4	10	20
Potasio	0	4	10	20

**Calibration****Cations**

Component	Response	Curve type	Weighting
Sodio	Area	Linear	1
Potasio	Area	Linear	1

## Integration

### Cations

Sensitivity	50
Smoothing	30
Minimum height	0,08 $\mu\text{S/cm}$
Minimum area	0,001 $(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$
Integration start	4,5 min
Polarity	-
Negative peaks	off
Drift compensation	off
Ignore overflow	off
Subtract blank	off
Savitzky-Golay	off
Activate events	off

## Time program

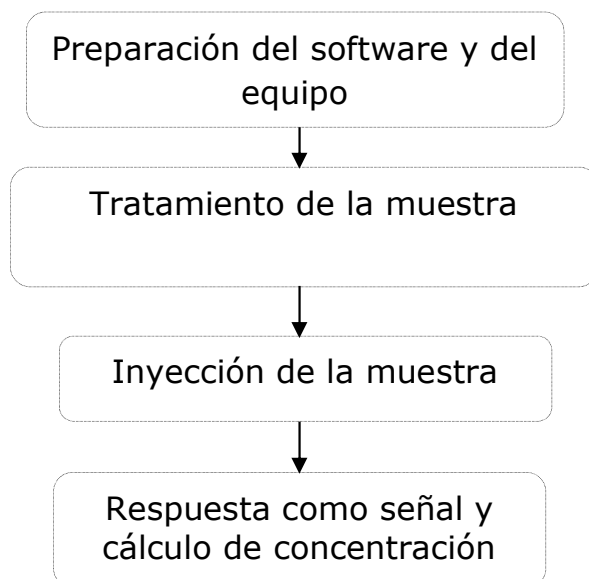
### Main program

Time	Device Module	Command Parameter	Comment	No.
	Cambiador de Muestras Rack	Move Sample position		9
	Cambiador de Muestras Tower	Lift Work position		2
0,0	Cromatografo Ionico Injector	Fill		1
0,0	Cambiador de Muestras Peristaltic	On/Off On, Rate=8		8
0,5	Cambiador de Muestras Peristaltic	On/Off Off		4
0,5	Cations	Start data acquisition		7
0,5	Cromatografo Ionico Injector	Inject		6
	Cambiador de Muestras Tower	Lift Shift position		5



Result definitions			
Pharmacopoeia			
Pharmacopoeia			USP
Decimal places of the results			
Retention time	2	Full width at half maximum	2
Height	3	Height ratio	3
Area	3	Area ratio	3
Capacity factor	3	Resolution	3
Theoretical plates	0	Theoretical plates per meter	0
Gauss factor	3	Asymmetry	3
Concentration	3	Concentration ratio	3
Standard concentration	3	Peak start	2
Peak end	2	a(0,044)	2
b(0,044)	2	a(0,05)	2
b(0,05)	2	a(0,10)	2
b(0,10)	2	a(0,134)	2
b(0,134)	2	a(0,324)	2
b(0,324)	2	a(0,50)	2
b(0,50)	2	a(0,61)	2
b(0,61)	2	Base width	2
Hva	2	Hvb	2
P/V ratio A	2	P/V ratio B	2
k(0)	6	k(1)	6
k(2)	6	k(3)	6
Correlation coefficient	6	Percentage standard deviation	3
Mean X	3	Mean Y	3
Standard deviation X	3	Residual standard deviation Y	3
Recovery	3	Spiking recovery	3

### ALGORITMO



## 8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-31	Versión: 11	Página: 9 de 13

Se interpolan los datos en la curva de calibración para obtener los resultados.

La curva de calibración debe ir de 0 a 20 mg/L de sodio y potasio debido al volumen del loop, para ello se realiza patrones con la solución madre combinada.

Desarrollo de la curva a partir de la solución madre combinada de 100 mg/L, los patrones son llevados a un volumen final de 100 mL. Todos los patrones se ajustan a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub> 1 molar, cuando se usan soluciones certificadas este paso puede ser omitido debido a la conservación ácida del potasio, estos patrones son estables por una semana. El blanco también se debe ajustar a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub> 1 molar y se prepara diario. Si se hacen diluciones a las muestras, verificar que esta quede ajustada a 2 mmol/L con HNO<sub>3</sub> 1 molar.

**Tabla 1.** Preparación de la curva de calibración.

Estándares (mg/L)	Volumen en mL de madre combinada de 100 mg/L
0	0
Límite de cuantificación (MRL)	Volumen correspondiente al MRL
2	2
4	4
10	10
20	20

## 9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Se realiza monitoreo cada 12±2 muestras con un patrón de 1 mg/L y otro de 15 mg/L al inicio y final del lote respectivamente a partir de la solución madre combinada o preferiblemente material certificado y se corre una muestra por duplicado, RPD≤20%. Se deben montar blancos periódicamente. Se debe realizar curva nueva cada vez que se acabe el eluyente, pero si los patrones de control se mantienen dentro de los criterios de aceptación se puede extender el tiempo de calibración. Cada vez que se realice curva nueva se hace una prueba de porcentaje de recuperación por duplicado. El porcentaje de error máximo aceptable para los patrones es del 15% para el de 1 mg/L y del 10% para el de 15 mg/L. El intervalo de aceptación del porcentaje de recuperación es de 80-120%.

La captura de datos de estos análisis cromatográficos se realizará en el software correspondiente al cromatografo iónico, el cual permite obtener todos los detalles de los procedimientos analíticos.

En la casilla “Info 2” se registrará la conductividad de cada muestra pura o diluida a inyectar.

## 10. MANTENIMIENTO

El mantenimiento del sistema de análisis va de la mano del manual del equipo, debe realizarse conforme las descripciones dadas. Los cambios de filtros y mangueras son debido a taponamientos o acumulación de residuos.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- ISO 14911:1998(E) Water quality – Determination of dissolved Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> using ion chromatography – Method for water and waste water.
- Certificate for IC column, metrosep C4-250/4.0, metrohm.
- Tutorial MagicNet 8.102.2403, metrohm.
- Manual 881 compact IC pro 8.881.8007EN, metrohm.
- Manual 863 compact autosampler 8.863.8001EN, metrohm.

## 12. CONTROL DE CAMBIOS

Fecha	Resolución	Versión	Detalle
11/03/2013	300-03-10-23-0296	01	Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-70: MÉTODO ANALÍTICO DE CROMATOGRAFÍA IÓNICA PARA LA DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO DISUELTOS SM 4110 C.
11/10/2013	300-03-10-23-1727	02	Se efectuaron los siguientes cambios: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se cambio la referencia del Standard Methods por la norma ISO 14911:1998(E) Water quality – Determination of dissolved Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> using ion chromatography – Method for water and waste water.</li> <li>• Se modificó la forma en que se conservan las muestras eliminando la acidificación con HNO<sub>3</sub> por refrigeración a 4°C.</li> <li>• También se cambió la concentración del patrón de control de 10 mg/L a 5 mg/L.</li> <li>• La captura de datos de estos análisis cromatográficos se realizará en el software correspondiente al cromatografo iónico, el cual permite obtener todos los detalles de los procedimientos analíticos.</li> </ul>
10/04/2014	300-03-10-23-0523	03	Se añade un punto más en la curva de trabajo (2 mg/L) como resultado de actualizaciones analíticas periódicas que ayudan al control del método; se anota que llevará la evidencia de la transferencia de la información en las verificaciones por medio del "database" del software, en la ventana de "information" y subventana "determination comment" donde se escribirá "OK" a los datos de los análisis verificados y transferidos; a la balanza analítica se le omite la marca, el agua de trabajo se deja en términos básicos.

04/05/2016	300-03-10-23-0486	04	Se incluye: Presenta estabilidad hasta un mes si se lleva a 2 mmol/L con HNO <sub>3</sub> .
09/06/2016	300-03-10-23-0649	05	Se incluye: se lleva a pH 3±0.5 con HNO <sub>3</sub> 1 molar y se refrigera a 4°C, el tiempo de análisis no debe exceder 30 días. Agua destilada o de osmosis inversa de conductividad menor a 10 uS/cm. Todos los patrones se deben llevar a pH 2.5 si es necesario con HNO <sub>3</sub> 1 molar, cuando se usan soluciones certificadas este paso puede ser omitido debido a la conservación ácida del potasio, estos patrones son estables por una semana. El blanco también se debe acidular a pH 2.5 con HNO <sub>3</sub> 1 molar y se prepara diario. Si se hacen diluciones a las muestras, verificar que esta quede en el rango de pH 3±0.5 con HNO <sub>3</sub> 1 molar Se agregó a la curva el punto correspondiente al LC. Se incluye acetonitrilo en los reactivos. Se realiza monitoreo cada 12±2 muestras con un patrón de 1 mg/L y otro de 15 mg/L al inicio y final del lote respectivamente a partir de la solución madre combinada o preferiblemente material certificado y se corre una muestra por duplicado. Se deben montar blancos periódicamente. Se especifica el porcentaje de recuperación por duplicado. El porcentaje de error máximo aceptable para los patrones es del 15% para el de 1 mg/L y del 10% para el de 15 mg/L. El intervalo de aceptación del porcentaje de recuperación es de 80-120%.
05/10/2016	300-03-10-23-1303	06	Se actualiza el logo corporativo. Se refuerza la trazabilidad de los datos reportados escribiendo: "además para reforzar la trazabilidad de los datos reportados se escribirá la palabra "verificado" en la casilla "Info 1" seguido con el nombre de un analista testigo". Se cambia el uso del coeficiente de variación por el RPD.
15/08/2018	300-03-10-23-1436	07	En la sección SEGUIMIENTO Y CONTROL se ajusta: "Se debe realizar curva nueva cada vez que se acabe el eluyente, pero si los patrones de control se mantienen dentro de los criterios de aceptación se puede extender el tiempo de calibración". Esto obedece a resultados experimentales según validación del método. En la sección PROCEDIMIENTO se especifica el "Rango de conductividad de trabajo: 0 a 15.000 µS/cm, de acuerdo a las especificaciones de fábrica del equipo. En la sección SEGUIMIENTO Y CONTROL se indica que "En la casilla "Info 2" se registrará la conductividad de cada muestra pura o diluida a inyectar".
21/09/2018	300-03-10-23-1604	08	En la sección de SEGUIMIENTO Y CONTROL se remueve el proceso de verificación de datos transferidos. Situación cubierta por lo expuesto en el documento D-5.6-01 TRAZABILIDAD DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS.
27/05/2019	300-03-10-23-0615	09	Se corrige el nombre del método quitando el SM 4110 C y reemplazando por ISO 14911:1998(E).
19/11/2019	300-03-10-23-1429	10	Se adiciona dentro de la estructura del método la sección 2 – ALCANCE, así: "Este método analítico se aplica para la determinación cromatográfica de cationes (Na <sup>+</sup> y K <sup>+</sup> ) en aguas potables, superficiales, subterráneas y lluvias, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal para ambos analitos concentraciones entre 0.4 mg/L y 20 mg/L". Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-70 a D-7.2-31 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	11	Se ajusta la subdirección SPOT como la asignada al laboratorio.

Última línea-----última línea-----última línea

