

20  
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

**VALIDACION DEL METODO DEL ELECTRODO ION  
SELECTIVO PARA LA CUANTIFICACION DE CIANUROS  
EN AGUA POTABLE Y AGUA RESIDUAL PARA  
PROCEDIMIENTO OFICIAL NORMALIZADO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

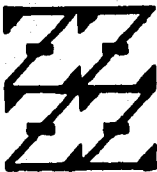
**P R E S E N T A :**

**ALFONSO GARCIA JUAREZ**

**ASESOR:**

**M. en C. LOURDES CASTILLO GRANADA**

**FES  
ZARAGOZA**



**LO MURANO SJE  
DE MURUETA DELEZION**

**MEXICO, D. F.**

**AGOSTO, 1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**A MI MADRE:**

TU QUE VIVES EL PRESENTE... GRACIAS POR DARME LA VIDA.

**A MI PADRE:**

DONDE QUIERA QUE TE ENCUENTRES... GRACIAS POR DARME LA VIDA.

**A MIS HERMANOS:**

AGRADEZCO SU INCONDICIONAL APOYO.

**A MI ESPOSA BEATRIZ:**

POR QUE LA FELICIDAD ES EVIDENTE SIEMPRE SI NO LE PONES ESTORBOS. LOS ESTORBOS MAS GRANDES DE LA FELICIDAD PUEDEN SER LOS APEGOS. LO QUE IMPORTA NO ES NI TU NI YO, SI NO LA RELACION, LIBRE DE EXIGENCIAS, DEL AMOR. HAGAS LO QUE HAGAS NO TENGO MIEDO A QUE ME OFENDAS NI A OFENDERTE. NO TENGO NINGUN DESEO DE IMPRESIONARTE, PREFIERO SER SENCILLAMENTE LO QUE SOY, CON MIS FORMAS, Y DESEO QUE ME ACEPTES ASI, POR QUE ES PRECISAMENTE CON ESTA RELACION COMO TIENE SENTIDO EL MATRIMONIO.

**A MIS HIJOS:**

AGRADEZCO A DIOS POR DARME EL DON DE HABERLOS CONCEBIDO, POR QUE ES UNA MUESTRA CLARA DE LA ESPERANZA QUE TIENE EL SENOR EN USTEDES, PARA QUE ESTE MUNDO SEA MEJOR.

**A MIS AMIGOS:**

DENTRO DE MI SUENA UNA MELODIA CUANDO LLEGA MI AMIGO, Y ES MI MELODIA LA QUE ME HACE FELIZ, Y CUANDO MI AMIGO SE VA, ME QUEDO LLENO DE SU MUSICA.

**A MI ASESORA:**

POR SU GRAN APOYO Y COOPERACION EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

**A LA INSTITUCION:**

LA UNAM Y FES ZARAGOZA.

# I N D I C E

	página
RESUMEN _____	1
I. INTRODUCCIÓN _____	2
II. FUNDAMENTACIÓN DEL TEMA _____	3
A. IÓN CIANURO _____	3
1. Usos _____	3
2. Toxicidad _____	4
3. Tratamiento _____	4
4. Muestreo y almacenamiento _____	5
B. MÉTODOS DE ANÁLISIS _____	7
1. Método volumétrico _____	7
2. Método colorimétrico _____	7
3. Método potenciométrico _____	7
C. POTENCIOMETRÍA _____	8
D. GENERALIDADES DEL ELECTRODO SELECTIVO PARA CIANURO _____	11
1. Respuesta del electrodo _____	11
2. Almacenamiento del electrodo _____	13
3. Interferencias _____	13
4. Límites de detección _____	14
5. Complejación _____	14
6. Reproducibilidad _____	14
7. Vida del electrodo _____	14
8. Efecto de la temperatura _____	15
9. Teoría de operación _____	15
E. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS _____	17
1. Definición de parámetros analíticos _____	17
2. Determinación de parámetros analíticos _____	19
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA _____	21
IV. OBJETIVOS _____	23
V. HIPOTESIS _____	24
VI. MATERIAL Y MÉTODO _____	25
VII. RESULTADOS _____	34
VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS _____	69
IX. CONCLUSIONES _____	71
X. ANEXO _____	72
XI. BIBLIOGRAFÍA _____	89

# RESUMEN

## RESUMEN

Los compuestos de cianuro pueden estar presentes tanto en aguas residuales y potables, en forma de compuestos simples ó complejos, ejerciendo diferentes efectos tóxicos sobre la vida acuática y la salud humana.

Para su cuantificación existen dos métodos oficiales: volumétrico y colorimétrico.

Sin embargo, ambos métodos presentan ciertas limitaciones, que van desde su límite de cuantificación (método volumétrico), hasta la dificultad para adquirir el reactivo controlado como lo es el ácido barbitúrico (método colorimétrico)

Para tener una opción con mayores ventajas sobre los métodos mencionados, en el presente trabajo se realizó la validación del método potenciométrico del electrodo ión selectivo para cianuro y así poder utilizarlo en el análisis de diferentes tipos de agua.

El método consistió en la destilación del cianuro en medio ácido y su posterior recolección en solución alcalina, para después cuantificarlo con el electrodo ión selectivo para cianuro y un medidor de voltaje, utilizando una curva de calibración de concentración conocida.

Al analizar los resultados, obtuvimos un método lineal, exacto y preciso al aplicarlo en el análisis de los dos tipos de agua a las concentraciones trabajadas.

Con respecto a la estabilidad de la muestra se comprobó que ésta es estable a pH mayor de 12.5.

Así mismo se concluye que el método del electrodo ión selectivo para cianuros presenta las siguientes ventajas: es más simple y rápido, genera residuos de laboratorio menos tóxicos y contribuye de manera significativa a reducir el deterioro ambiental generado por los residuos de los métodos volumétrico y colorimétrico.

# INTRODUCCIÓN

## I. INTRODUCCIÓN

En estos tiempos de gran desarrollo industrial, surge paralelamente una constante preocupación por la forma irracional en que el hombre ha afectado el equilibrio dinámico de la naturaleza y con ello, la inexorable degradación de la vida en la tierra, provocando ecosistemas poco viables para que las generaciones futuras puedan coexistir dignamente.

Esta reflexión surge inmediatamente cuando a diario se dan constantes desastres ecológicos como producto de la contaminación de suelo, aire y agua(1).

La necesidad de combatir la contaminación ambiental es uno de los temas mas importantes que se está tratando en la actualidad, en muchos países y en particular en MEXICO se ha venido realizando con la participación del gobierno y el sector industrial.

En materia de calidad del agua es prioritario evaluar y controlar el grado de contaminación de los efluentes industriales, así como el de los cuerpos receptores.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, ha emitido una serie de normas de carácter obligatorio, las cuales especifican los límites máximos permisibles de acuerdo al giro industrial específico (2).

Estas normas se apoyan en métodos de análisis normalizados que en muchos de los casos son obsoletos y generan altos costos de operación. A partir de ésta problemática se han propuesto métodos de análisis alternos actualizados y menos costosos.

Uno de los contaminantes con alto grado de toxicidad para la vida acuática y el ser humano es el cianuro (CN<sup>-</sup>), para realizar ésta evaluación en agua potable y residual la norma mexicana correspondiente (NOM-058-1982), se apoya en dos métodos tradicionales que son:(3,4)

- a) colorimétrico (piridina - ácido barbitúrico) y
- b) volumétrico (titulación con nitrato de plata).

El primer método presenta ciertos inconvenientes tales como el de usar un reactivo controlado como el ácido barbitúrico y otro tóxico como la piridina.

El segundo método presenta la desventaja de que el límite de detección del cianuro se encuentra por arriba de 1 ppm, además de un elevado costo del agente titulante.

De lo anterior se desprende la necesidad de contar con un método alternativo con ciertas ventajas para evaluar éste contaminante. Para ello se realizó una validación del método electrodo ión selectivo y así poder utilizarlo en los laboratorios de análisis de agua como un método confiable.



FUNDAMENTACIÓN  
DEL  
TEMA

## II.- FUNDAMENTACION DEL TEMA

### A. ION CIANURO

Los compuestos de cianuro se clasifican en cianuros SIMPLES Y COMPLEJOS.

Los cianuros simples se representan con la fórmula  $A(CN)_x$ , donde "A" es un álcali (sodio, potasio, amonio) o un metal, y "X", la valencia de "A", representa el número de grupos CN. En las soluciones acuosas de cianuros alcalinos simples, el grupo  $CN^-$  está presente como  $CN^-$  y HCN molecular, en una relación que depende del pH y la constante de disociación para HCN molecular ( $pK_a = 9.2$ )(5).

En las soluciones de cianuros metálicos simples, el grupo CN puede presentarse también en forma de aniones complejos de cianuro metálico, con estabilidad variable. Muchos cianuros metálicos simples son poco solubles en agua o casi insolubles ( $CuCN$ ,  $AgCN$ ,  $Zn(CN)_2$ ), pero forman una variedad de cianuros metálicos complejos, muy solubles, en presencia de cianuros alcalinos. Los cianuros complejos tienen una variedad de fórmulas, se pueden representar por  $A_y M(CN)_x$ . En esta fórmula "A" representa el álcali, "Y" la cantidad, "M" el metal pesado (fierro, cadmio, cinc, cobre, níquel, plata y otros) y "X" el número de grupos CN: "X" es igual a la valencia de "A" tomada "Y" veces, más la del metal pesado. La disociación inicial de cada cianuro complejo soluble alcalino-metálico da lugar a un anión que es el radical  $M(CN)_x$ .(6)

#### 1. Usos.

Uno de los campos principales de aplicación del HCN es en la síntesis de plásticos y fibras artificiales como poliamida y polimetacrilato. Se emplea también en la preparación de agentes quelantes (EDTA, NTA), auxiliares textiles, productos farmacéuticos y colorantes orgánicos. El cianuro sirve para preparar ferricianuros que se utilizan como oxidantes por ejemplo en baños de blanqueo (en el revelado de inversión de películas) o como materias básicas de pigmentos orgánicos (azul de prusia).

Los cianuros alcalinos encuentran aplicación en el tratamiento de minerales de oro y plata (lixiviación con cianuros), endurecimiento de superficies (carbonitración) de acero y en la galvanotécnica (baños de cianuro para cobre, plata, oro, etc.)(7,8).

## 2. Toxicidad.

El cianuro de hidrógeno (HCN), está considerado como uno de los compuestos más venenosos. Se presenta en agua ácidas y neutras como ácido débil fácilmente volátil, y en medio alcalino en forma aniónica  $\text{CN}^-$ . Las soluciones de cianuro por debajo de pH 11.5, ceden HCN al aire, de manera que por ejemplo los baños galvánicos que contienen cianuros deben siempre sobrepasar éste valor (9,10).

Investigaciones toxicológicas realizadas indican que la toxicidad del agua contaminada es causada por el HCN no disociado aún estando presente el ión  $\text{CN}^-$  (11)

Un buen número de métodos analíticos han sido propuestos para evaluar niveles de toxicidad en aguas superficiales cuando exista sospecha de contaminación por cianuros (12, 13, 14, 15, 16).

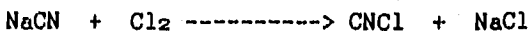
La toxicidad del HCN y de los  $\text{CN}^-$  (este último se transforma en HCN por acción de los ácidos gástricos en el organismo), se basa en la complejación del hierro trivalente de la citocromo-oxidasa (fermento de la respiración de Warburg). Con lo que se impide la reducción de Fe(III) a Fe(II) y la consiguiente oxidación de hierro de citocromo, de manera que la cesión de oxígeno de la sangre al tejido irrigado (oxihemoglobina-hemoglobina) y la respiración intracelular es impedida provocando asfixia celular.

Los complejos de cianuro combinado con metales pesados son tóxicos en diversos grados dependiendo de la concentración de cianuro libre. Las siguientes concentraciones de complejos de cianuro expresadas en mg/l de cianuro libre son tóxicas para peces:  $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4 = 1.0$ ,  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4 = 0.75$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 = 0.3$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 = 30.0$ ;  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  y  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  son no tóxicos (7,8).

## 3. Tratamiento.

Las aguas naturales no contienen cianuros por lo que su presencia indica contaminación de alguna fuente antropogénica por ejemplo, la industria automotriz, acabado de metales, compuestos químicos, petróleo, materiales plásticos, sintéticos y acero.

Desde hace tiempo se ha aceptado la cloración alcalina como tratamiento de los desechos industriales para la eliminación de los compuestos de cianuro.



Esta reacción produce el cloruro de cianógeno, que es un gas altamente tóxico con solubilidad limitada. Su toxicidad puede exceder las concentraciones iguales de HCN, ambos en agua ( $< 0.1$  mg/l). A pH alcalino, el cloruro de cianógeno se hidroliza a ión cianato, el cual tiene una toxicidad menor a 100 ppm (5, 17).



No se conoce una reducción natural de la reacción, que pueda convertir el cianato a cianuro, por otro lado la degradación del cloruro de cianógeno depende del pH y del tiempo. A pH=9, sin un exceso de cloruro presente, el cloruro de cianógeno puede persistir por 24 horas (5, 6, 7).

En general la cloración alcalina de los compuestos de cianuro es rápida pero depende de la constante de disociación, la cual gobierna también la toxicidad. Los complejos de cianuro metálicos tales como níquel, cobalto, plata y oro se disocian lentamente, por lo que la reacción de cloración requiere más tiempo y un exceso significativo de cloro.

#### 4. Muestreo y almacenamiento.

Los cianuros son químicamente muy activos e inestables, el análisis debe efectuarse después del muestreo. Si no es posible realizar el análisis inmediato, se le agrega NaOH en lentejas o solución concentrada de NaOH para elevar el pH de la muestra a 12 o más y guardar en un frasco de polietileno, cerrado y en refrigeración.

Los agentes oxidantes, tales como los cloruros, descomponen la mayoría de los cianuros. Para saber si existen cloruros en la muestra se hace una prueba usando dos gotas de la muestra con dos gotas de reactivo de orto-toluidina en una placa hendida. Un cambio de color de amarillo a naranja indica la necesidad de un tratamiento.

Adicionar unos cuantos cristales de ácido ascórbico, cada cierto tiempo, hasta que dos gotas de la muestra no cambien de color con la prueba de color. Entonces adicionar un exceso de 0.06 gr. de ácido ascórbico por cada litro de muestra. Si es posible, efectuar ésta reducción antes de preservar la muestra con la sosa.

Los sulfuros en la muestra convierten los  $\text{CN}^-$  a  $\text{SCN}^-$  rápidamente en especial a pH elevados.

Debe efectuarse una prueba para saber si los hay en la muestra de ser así colocar una gota de la muestra en un papel filtro con acetato de plomo, previamente humedecido con una solución reguladora de ácido acético pH=4.

El oscurecimiento del papel indica la presencia de sulfuros. Tratar la muestra estabilizada, (o sea a  $\text{pH} > 12$ ) que se requerirá para la determinación de cianuros con nitrato de cadmio en polvo. Se formará un precipitado amarillo de sulfuro de cadmio. Repetir ésta operación hasta que la prueba con acetato de plomo sea negativa. Filtrar a través de un papel filtro y tomar la muestra para su análisis (3, 6).

## B. METODOS DE ANÁLISIS

El HCN es liberado a partir de una muestra acidificada, por destilación y purga con aire. El gas HCN se recoge pasándolo a través de una solución de NaOH. La determinación de cianuro en ésta solución se determina por volumetría, colorimetría ó potenciometría.

Actualmente se encuentran descritos como métodos oficiales normalizados (NOM-AA-58-1982) dos métodos para la cuantificación de cianuros en aguas naturales y residuales; el volumétrico y el colorimétrico.

a) MÉTODO VOLUMÉTRICO.- Se aplica para concentraciones de cianuro mayores de 1 mg/l . Los cianuros en el destilado alcalino del tratamiento preliminar, se titulan con una solución patrón de nitrato de plata para formar el complejo de cianuro soluble,  $Ag(CN^-)_2$  usando como indicador la para-dimetil amino benzal rodamina, la cual cambia de amarillo a un color salmón.

b) MÉTODO COLORIMÉTRICO.- Se aplica para concentraciones de cianuro en límites tan bajos como 20  $\mu\text{g/l}$  (0.02 mg/l). El cianuro proveniente del destilado alcalino, se convierte en cloruro de cianógeno,  $CNCl$ , por la reacción con cloramina-T a  $\text{pH} < 8$  , sin hidrolizarse a cianato. Después que la reacción se termina, el  $CNCl$  produce un color rojo-azul por la reacción con el reactivo ácido barbitúrico-piridina, la absorbancia se lee a 578 nm (3, 6, 9).

c) MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.- Este método se utiliza para determinar la concentración de ión cianuro, en un rango de concentración de 0.01-10 mg/l y se propone como un tercer método alternativo normalizado (6, 19). Se determina potenciométricamente el ión  $CN^-$  del destilado alcalino procedente del tratamiento preliminar, utilizando un electrodo cianuro-selectivo en combinación con un electrodo de referencia de doble empalme y un medidor de pH que tenga una escala de milivolts expandida, o un ionómetro específico.

## C. POTENCIOMETRÍA

En años recientes, los electrodos ión selectivos (EIS) se han convertido en los electrodos más utilizados en la potenciometría analítica.

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la concentración de un analito en una solución, mediante el potencial generado entre dos electrodos.

La medición del potencial de la celda se determina bajo condiciones reversibles, esto implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para que la celda se equilibre, durante todo el transcurso de la determinación (18,19).

Los EIS son instrumentos que usan el potencial establecido a través de una membrana para hacer la medición analítica.

Los métodos potenciométricos comprenden dos tipos principales de análisis: la medición directa de la concentración de un ión activo, y los cambios en la fuerza electromotriz que produce la adición de un titulante.

El campo de la potenciometría analítica está experimentando una constante renovación, lo cual se debe al desarrollo de nuevos tipos de electrodos de selectividad iónica, que están pasando a ocupar su lugar junto con el histórico electrodo de vidrio para pH. La composición de la membrana es diseñada para obtener un potencial debido al ión de interés (20,21,28).

En general los electrodos se pueden clasificar de acuerdo a la química básica que es responsable del potencial. Un metal en equilibrio con una solución de sus iones forma un electrodo CLASE I. El potencial está dado por la ecuación de Nernst, si no hay especies que interfieran. El electrodo CLASE II consiste en un metal en equilibrio con una sal poco soluble del mismo elemento. Ejemplo, un electrodo de calomel y Ag/AgCl. Los electrodos de CLASE III basan su funcionamiento en el potencial desarrollado a través de una membrana que separa la solución interna de la solución que contiene el analito que interesa. El electrodo de vidrio y otros electrodos de ión selectivo se encuentran en ésta categoría.

El electrodo de vidrio está dentro de los llamados ELECTRODOS ION SELECTIVOS, que muestran un potencial proporcional al logaritmo de la actividad de algún ión específico. La construcción de un electrodo de ión selectivo es muy similar a la de un electrodo de vidrio, con una membrana que envuelve una media celda de referencia interna que se debe medir en comparación con una de referencia. El potencial de respuesta,  $E$ , del electrodo está dado por la ecuación de Nernst ya mencionada.

En una celda donde el potencial del electrodo de referencia y el potencial del líquido del electrodo de doble empalme son constantes y solo el ión "i" ejerce influencia sobre el potencial del electrodo ión selectivo, la respuesta se obtiene por: (20,22).

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{const}} + E_{\text{e.i.s}} = E_{\text{const}} + \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

Los electrodos de ión selectivo se pueden clasificar de acuerdo a su modo de operación, en PRIMARIOS, son los que responden directamente a los iones que interesan y SENSIBILIZADOS, son aquellos que responden a algunas otras especies que son, no necesariamente iónicas, mediante la adición de un sensibilizador como por ejemplo una enzima. Los electrodos primarios, se pueden clasificar a su vez, como sigue:

1. Electrodos de membrana cristalina
  - a) membranas homogéneas
  - b) membranas heterogéneas
2. Electrodos de membrana no cristalina
  - a) matriz rígida
  - b) matriz no rígida
    - membrana líquida intercambiadora de especies catiónicas
    - membrana líquida intercambiadora de especies aniónicas
    - membrana líquida neutra

El elemento activo de un electrodo de MEMBRANA CRISTALINA HOMOGÉNEA tiene un material sólido de  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , o una mezcla de  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{Se}$  ó  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgI}$ . La solución interna contiene el ión primario en actividad constante en contacto con un electrodo de referencia, de manera que el potencial del electrodo varía solamente con la actividad de los iones de la solución externa. El electrodo de iones sulfuro tiene como elemento activo una membrana policristalina de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Si la membrana se altera dispersando el  $\text{Ag}_2\text{S}$  u otro sulfuro metálico como  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ , o  $\text{Pb}$ , dando como resultado el correspondiente electrodo selectivo del metal. Estos electrodos transportan carga por el movimiento de los iones plata, pero su potencial está determinado indirectamente por la disponibilidad del ión  $\text{S}^{2-}$  que a su vez, está fijada por la actividad del ión plata o del catión divalente en contacto con la membrana. La solubilidad del sulfuro del metal divalente o del haluro de plata, debe ser superior a la del  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Cualquiera de estos electrodos funciona también para la plata.

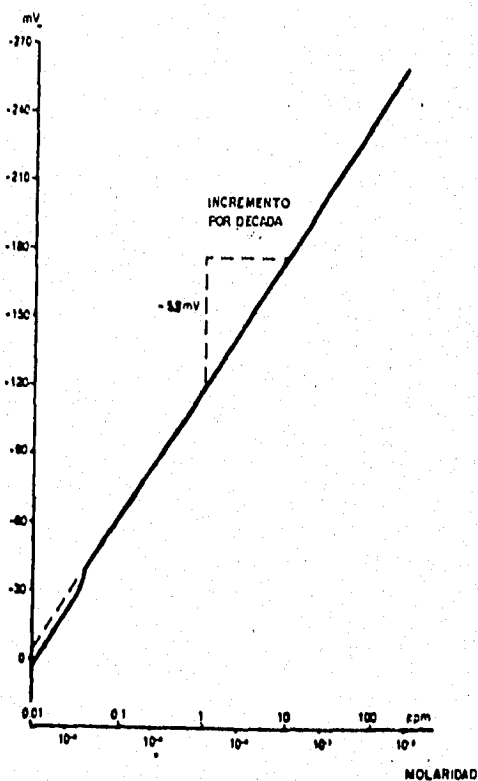


Dentro de éste tipo de electrodos se encuentra el electrodo ión selectivo para cianuros el cual tiene una vida de 1-2 años y 1-3 meses cuando se usan en forma continua a temperaturas elevadas o en sistemas de flujo continuo conteniendo materiales abrasivos. Aunque su temperatura de operación para uso continuo varía entre 0° Y 80°C. Los sensores de éste tipo se comportan de acuerdo a la ecuación de Nernst, siempre y cuando las actividades en solución no se aproximen a la solubilidad del material de la membrana (23, 24, 25).

## D. GENERALIDADES DEL ELECTRODO SELECTIVO PARA CIANURO

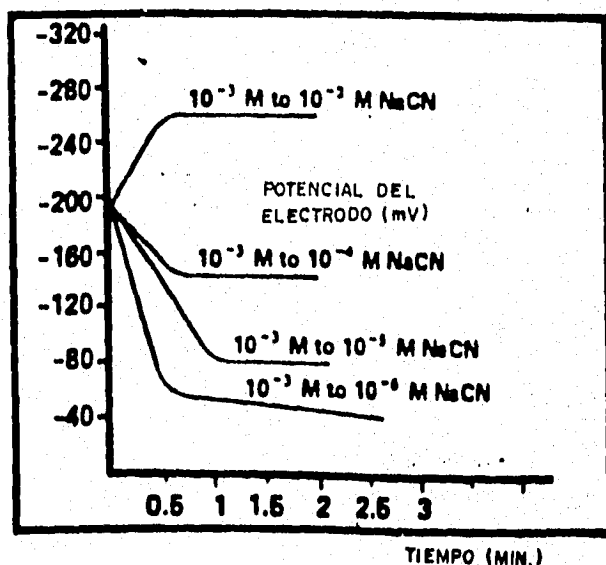
### 1. Respuesta del electrodo.

Se grafica el potencial del electrodo contra la concentración de cianuro en papel semilogaritmico del cual resulta una línea recta con una pendiente de 59 mv. por década (ver gráfica 1). (26)



Gráfica 1  
Curva de calibración típica del electrodo de cianuro, mV vs ppm de CN (26).

El electrodo exhibe buen trabajo de respuesta (99% de respuesta en un minuto ó menos) para concentraciones mayores de  $10^{-5}$  M y para valores bajos el tiempo de respuesta es considerablemente grande ( gráfica 2). Si no se obtiene un potencial de lectura como respuesta al goteo con el electrodo, es necesario pulir la membrana, utilizando una lija de la misma marca que el electrodo.



Gráfica 2  
 Tiempo de respuesta típica del electrodo dependiente de la concentración (26)

## 2. Almacenamiento del electrodo.

Se enjuaga el electrodo, se seca y coloca la capucha protectora sobre la membrana y guardar.

## 3. Interferencias.

El funcionamiento del electrodo no será adecuado si se encuentran presentes iones que forman sales solubles de plata, formando grandes cantidades de sales sobre la superficie de la membrana.

La tabla 1 muestra los valores máximos de concentración, de iones interferentes más comunes expresados como razón de la interferencia de la concentración de ión en moles/litro para muestras con concentración de cianuro en moles/litro. Si el radio excede, existirá un mal funcionamiento en el electrodo, y si el radio es menor al expuesto en la tabla, ni la seguridad de la medición ni la superficie de la membrana serán afectados.

Tabla.1  
VALORES DE IONES INTERFERENTES MAS COMUNES (26)

Interferencias	Razón máxima (moles/litro)
Cl <sup>-</sup>	10 <sup>6</sup>
I <sup>-</sup>	0.1
Br <sup>-</sup>	5 x 10 <sup>3</sup>
S <sup>-</sup>	ausencia

Por ejemplo cuando se desea calcular el nivel máximo de la tolerancia de yoduro en una muestra, cuya concentración de cianuro es de 10<sup>-4</sup>, el radio máximo se encuentra a partir de la tabla 1:

$$[I^-]/[CN^-] = 0.1$$

$$[I^-] = 0.1 \times [CN^-]$$

$$[I^-] = 10^{-5}$$

concentración máxima de yoduro.

La interferencia por mercaptanos en la determinación de cianuros puede ser eliminada por oxidación con peróxido de hidrógeno y por destilación y oxidación (27).

#### 4. Límites de detección.

Aunque el electrodo responde a niveles de cianuro de  $8 \times 10^{-8}$  M a  $10^{-2}$  M, se pueden realizar mediciones por encima de  $10^{-3}$  M solo intermitentemente.

El límite más bajo de detección está determinado por la muy escasa solubilidad de la membrana en agua.

En la línea de la figura 1 se observa la respuesta típica del electrodo, en comparación con la respuesta normal (línea completa), la discrepancia entre las curvas es debida a la respuesta del disolvente con la membrana. Si las mediciones son hechas en la región no lineal (por debajo de  $8 \times 10^{-8}$ ), se recomienda el procedimiento para niveles bajos.

Para niveles bajos debe protegerse el contenedor para que no se pierda el cianuro libre. Puede utilizarse plástico labware, cubrir los vasos de precipitados con parafilm, y permitir un tiempo largo de estabilización antes de las lecturas para asegurar mejores resultados (26, 28).

#### 5. Complejación.

Los iones cianuro forman complejos con iones hidrógeno y un buen número de iones metálicos. El uso de un ajustador de fuerza iónica (AFI) (NaOH 10N) elimina la complejación por hidrógeno.

Un buen número de iones metálicos incluyendo cadmio, cobre, níquel y zinc, complejan fuertemente con el ión cianuro. Estos compuestos pueden ser evitados por la adición de EDTA (18, 20, 21).

#### 6. Reproducibilidad.

La reproducibilidad está limitada por factores tales como la temperatura y variaciones de corriente. Con una calibración cada hora, se puede obtener una reproducibilidad de  $\pm 2\%$ .

#### 7. Vida del electrodo.

Debido a que la membrana es disuelta por el ión cianuro, el tiempo de vida será afectado por el grado de exposición a altos niveles de  $\text{CN}^-$ . Se pueden hacer mediciones alrededor de  $10^{-3}$  M de  $\text{CN}^-$  sólo intermitentemente.

## 8. Efecto de la temperatura.

Así mismo los potenciales del electrodo son afectados por cambios en la temperatura, las muestras y soluciones estándar deben estar dentro de  $\pm 1^\circ\text{C}$  cada una, los cambios de potencial en el electrodo de referencia se hacen más lentos con variaciones en la temperatura, por que depende de la solubilidad de equilibrio del electrodo.

La pendiente del electrodo puede variar con la temperatura, esto es indicado por el factor "S" en la ecuación de NERNST. Valores de este factor para el ión cianuro están dados en la tabla 2

Tabla 2

VALORES DE "S" CON RESPECTO A LA TEMPERATURA (26)

T( $^\circ\text{C}$ )	S
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

Si ocurren cambios en la temperatura, medidor y electrodo pueden ser recalibrados. El electrodo puede ser usado a temperaturas desde  $0^\circ\text{C}$  hasta  $80^\circ\text{C}$ . Para usarse a temperaturas diferentes se recomiendan tiempos por arriba de una hora para alcanzar el equilibrio, el electrodo puede ser usado de forma intermitente a una temperatura de alrededor de  $80^\circ\text{C}$  (26).

## 9. Teoría de operación.

El electrodo de cianuro consiste de una membrana sólida que contiene una mezcla de compuestos inorgánicos de plata dentro del cuerpo epóxico del electrodo como son yoduro de plata y sulfuro de plata, localizados en el extremo del mismo. Cuando la membrana entra en contacto con una solución de cianuro, los iones de plata se disuelven en la superficie de la membrana. Estos iones contenidos en la membrana se mueven hacia la superficie para reemplazar los iones disueltos, dando una diferencia de potencial que depende del nivel de cianuro en la solución. El potencial generado es comparado con un potencial de referencia con un medidor digital de pH/mV o un medidor del ión específico (25, 27, 28).

La reacción que se lleva a cabo es:



La medición del potencial corresponde al nivel del ión CN<sup>-</sup> en la solución, y se describe por la ecuación de NERNST:

$$E = E_0 - S \times \log [A]$$

donde:

E = Potencial del electrodo medido  
E<sub>0</sub> = Potencial de referencia (cte.)  
A = Concentración del ión cianuro en la solución.  
S = Pendiente del electrodo.

La concentración de CN<sup>-</sup> en la solución [A], es la actividad o "CONCENTRACION EFECTIVA" y está relacionada con la concentración del ión cianuro [C], por el coeficiente de actividad iónica (gamma):

$$A = C \cdot \gamma$$

Los coeficientes de actividad iónica son variables y dependen en gran medida de la fuerza iónica total.

La fuerza iónica está definida como:

$$\text{Fuerza iónica} = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$$

donde:

C<sub>i</sub> = Concentración del ión i  
Z<sub>i</sub> = Carga del ión i

Si la fuerza iónica y la constante relativa para la concentración del ión sensible son altas, el coeficiente de actividad es constante y la actividad es directamente proporcional a la concentración.

El ajustador de la fuerza iónica (AFI) es adicionado a todos los estándares y muestras de cianuro, para que la fuerza iónica y la constante relativa sean altas para concentraciones variadas de cianuro. Para el electrodo de cianuro, la sosa es recomendada como AFI. Otras soluciones que se pueden usar, no deben contener iones que pudieran interferir con la respuesta del electrodo selectivo de cianuro (29, 30, 31).

## E. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

La validación de un método analítico, es el proceso por el cual queda establecido por estudios experimentales, que la capacidad de un método satisface los requisitos para la aplicación analítica deseada.

Los parámetros estadísticos a evaluar, para determinar la confiabilidad del método potenciométrico para la cuantificación del ión cianuro en agua potable y residual son los siguientes:

- a). Linealidad del sistema.
- b). Precisión del sistema.
- c). Linealidad del método.
- d). Precisión, (repetibilidad y reproducibilidad).
- e). Exactitud.
- f). Estabilidad de la muestra.

### 1. DEFINICIÓN DE PARÁMETROS:

a) Linealidad del sistema.- Es la relación que se establece mediante un modelo lineal entre una propiedad física, química y/o biológica con la cantidad del analito en cuestión.

b) Linealidad del método.- Es la relación que se establece mediante una recta, entre una propiedad medible (cantidad de analito recuperado) y el valor real de la propiedad (cantidad de analito adicionado).

c) Precisión del sistema.- La precisión del sistema de medición, es el grado de concordancia entre mediciones analíticas individuales obtenidas bajo las mismas condiciones de medición, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea de la solución patrón.

d) Precisión del método.- La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto.

1) Repetibilidad.- Es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas por un mismo analista, usando los mismos aparatos y técnicas.

2) Reproducibilidad.- Es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia entre determinaciones independientes, realizadas por diferentes analistas, en diferentes días en el mismo y/o diferentes equipos. (32, 33, 34).



c) Exactitud.- La exactitud de un método analítico es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el porcentaje obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia.

## 2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS

a) Linealidad del sistema.- Se determina, construyendo una curva de calibración (concentración contra respuesta medida), utilizando cuando menos 5 diluciones preparadas a partir de una misma solución patrón y haciendo análisis por lo menos por duplicado para cada dilución (ver anexo).

Criterio.-

$$r^2 \geq 0.98$$

$$r \geq 0.99$$

$$C.V. \leq 3.0 \%$$

b) Precisión del sistema.- Se determina por el análisis sextuplicado de una misma solución estándar correspondiente al 100% establecido en la linealidad del sistema.

Criterio.-

$$C.V. \leq 3.0 \%$$

c) Linealidad del método.- Se determina a partir de placebos adicionados de cuando menos tres diferentes cantidades de la sustancia de interés (placebos cargados), cada uno de manera independiente, haciendo los análisis por triplicado, deberá llevarse a cabo por un mismo analista en las mismas condiciones de operación.

Las concentraciones de las cantidades adicionadas deben ser las adecuadas para que, utilizando el método propuesto, las concentraciones de las soluciones finales estén dentro del intervalo de la linealidad del sistema, incluyendo siempre la correspondiente al 100%. La amplitud del estudio dependerá del uso y aplicaciones del método.(32, 33, 34).

Criterio.- Cantidad adicionada contra cantidad recuperada:

$$b \leq 0, m \leq 1$$

$$r^2 \geq 0.98$$

$$r \geq 0.99$$

$$\bar{R} = 97 - 103 \%$$

$$C.V. \leq 3.0 \%$$

d) Precisión.- Es el grado de concordancia de mediciones repetidas de una misma propiedad que reflejan la variabilidad de la respuesta. Con el método que se está validando se debe obtener estadísticamente un mismo resultado las veces que se realice la determinación, que puede ser bajo las mismas condiciones (repetibilidad) o bien bajo diferentes condiciones (reproducibilidad).

1) Repetibilidad.- Se determina preparando en cantidad suficiente 6 muestras de cada por ciento seleccionado: una concentración inferior y una superior al 100%. Se expresan los resultados en términos de desviación estándar o del coeficiente de variación.

2) Reproducibilidad.- Se determina de una muestra homogénea del producto cercana al 100% de la concentración teórica analizada cuando menos por dos analistas, en dos días diferentes y por triplicado. Se expresan los resultados en términos de varianza y del coeficiente de variación.

e) Exactitud.- La exactitud de un método analítico es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el por ciento de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la muestra.

Criterio:-

$$R = 97 - 103 \%$$

$$C.V. \leq 3.0 \%$$

f) Estabilidad de la muestra.- Se determina mediante la comparación de los resultados de los análisis iniciales de tres muestras con los obtenidos de las mismas muestras después de permanecer por un tiempo determinado en diferentes condiciones.

Almacenar las muestras analizadas bajo distintas condiciones (por ejemplo: temperatura ambiente, refrigeración, protegidas de la luz, etc.), durante un tiempo preestablecido por el analista dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia. Reanalizarlas bajo las mismas condiciones de operación. La determinación debe ser efectuada por un mismo analista.

Criterio.- La muestra es estable si el intervalo de confianza (IC) para la diferencia de la media de la muestra con respecto a la media del análisis inicial incluye el valor de cero (32, 33, 34).

**PLANTEAMIENTO**  
**DEL**  
**PROBLEMA**

### III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

De acuerdo al conocimiento que se tiene en la determinación de cianuros se pueden detectar ciertos inconvenientes en los métodos normalizados reportados actualmente en la Norma Oficial Mexicana correspondiente, los cuales se mencionan a continuación:

En el caso del método volumétrico se tiene un límite de detección mínimo de 1 mg/l, es decir no posee una gran sensibilidad, además del alto costo de adquisición del agente titulante.

Para el método colorimétrico se tiene como inconveniente la adquisición de uno de los reactivos como es el ácido barbitúrico y las interferencias de diversas especies químicas.

Se ha comprobado que la compra del ácido barbitúrico es estrictamente controlada por el sector salud (S.S.A.), e involucra una serie de trámites administrativos que van desde la requisición hasta la liberación final del reactivo, lo cual dificulta que se disponga de él, de manera rápida en muchos laboratorios.

Con respecto a las interferencias que se pueden presentar se tienen, algunos agentes oxidantes; los sulfuros se destilan con el ion cianuro dando tiocianato, interfiriendo tanto en el método colorimétrico como en el volumétrico. Algunos ácidos grasos pueden formar jabones bajo condiciones alcalinas de titulación, haciendo que el punto final sea difícil de detectar.

Existen también interferencias por parte de aldehídos, estos reaccionan con los cianuros y oxigenan nitrilos además de emplear más tiempo en el análisis.

Es importante contar con algunos nuevos métodos, como la tecnología de los electrodos ión selectivos, que eviten el contacto con sustancias químicas que son altamente tóxicas como en el caso de la piridina y el ácido barbitúrico, además de los residuos de laboratorio que se generan.

Las ventajas principales de la tecnología de electrodos es la variedad de los métodos analíticos disponibles. La elección del método de medición mejora la exactitud y la reproducibilidad de los resultados. La calibración directa es el método de electrodos que se usa comúnmente, el color o la turbiedad de la muestra no afecta la medición (36).

Debido a lo anterior se hace necesaria la validación del método del electrodo selectivo para cianuro y proponerlo como método oficial normalizado ante la Dirección General de Normas.

Este método actualmente es aceptado como método estándar a nivel internacional. Inclusive en México, está incluido en la **NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-041-SSA1-1993, BIENES Y SERVICIOS. AGUA PURIFICADA ENVASADA. ESPECIFICACIONES SANITARIAS (35).**

# OBJETIVOS

#### IV. OBJETIVOS

##### OBJETIVO GENERAL.-

Validar un método alternativo a aquellos que están estipulados en la Norma Oficial Mexicana para la determinación de cianuros en agua potable y residual proponiéndolo como un método adicional a los normalizados.

##### OBJETIVO PARTICULAR.-

Determinar:

- a). Linealidad del sistema.
- b). Precisión del sistema.
- c). Linealidad del método.
- d). Precisión (repetibilidad y reproducibilidad).
- e). Exactitud.
- f). Estabilidad de la muestra.



# HIPOTESIS

## V. HIPOTESIS

Si el método analítico propuesto cumple con los parámetros estadísticos de validación para linealidad y precisión del sistema, linealidad del método precisión, exactitud y estabilidad, podrá utilizarse como un método normalizado alternativo altamente confiable en el análisis de cianuros tanto en agua potable como en agua residual.

**MATERIAL**  
**Y**  
**METODO**

## VI. MATERIAL Y MÉTODO

### A. MATERIAL

#### 1. Reactivos

Hidróxido de sodio, J.T.BAKER.  
Cloruro de magnesio hexahidratado, J.T.BAKER.  
Acido sulfúrico, J.T.BAKER.  
Carbonato de plomo, J.T.BAKER  
Acido sulfámico, J.T.BAKER  
Cianuro de potasio, J.T.BAKER  
Agua desionizada.

#### 2. Material

Bureta de 10 ml, PYREX  
Aparato para destilación de cianuros, WHEATON  
que consta de los siguientes componentes: Matraz balón de  
1000 ml, impactor lavador de gases, tubo respirador  
y condensador.  
Camisa de calentamiento.  
Llave de control de paso.  
Probetas de 500, 100 y 50 ml, PYREX  
Soporte universal.  
Pipetas volumétricas de 100, 50, 10, 5 y 1 ml, PYREX  
Pipetas graduadas de 1 ml, PYREX  
Tapones de hule.  
Reostato, STACO ENERGY PRODUCTS CO.  
Vaso de precipitados, PYREX  
Agitador magnético y barra agitadora recubierta de TFE.

#### 3. Instrumentos.

Balanza analítica METTLER, modelo HK 160 (0.0001g).  
Medidor de pH (Orion 701A).  
Electrodo selectivo para cianuro, Orion modelo 94-06.  
Electrodo de referencia de doble empalme Orion modelo  
90-02.

#### 4. Soluciones.

Hidróxido de sodio 1N.- Disolver 40 g de NaOH en agua  
desionizada y aforar a 1 litro.

Cloruro de magnesio .- Disolver 510 g de cloruro de  
magnesio hexahidratado en agua y aforar a 1 litro.

Acido sulfúrico 1:1.- Agregar 500 ml de ácido sulfúrico  
concentrado a 400 ml de agua desionizada, enfriar y  
aforar a 1 litro.

Hidróxido de sodio 10N (AFI).- Disolver 400 g de NaOH en agua desionizada y aforar a 1 litro.

Solución concentrada de ión cianuro (1000 ppm).-Disolver 1.6g de NaOH y 2.51 gr. de KCN en 1000 ml de agua desionizada. Precaución, evite el contacto con el KCN debido a que es muy tóxico.

Diluyente de hidróxido de sodio.- Disolver 1.6 g de NaOH y aforar a 1 litro con agua desionizada.

Solución patrón de cianuro (10.0 ppm).- Disolver un volumen calculado aproximadamente 10 ml de solución concentrada de KCN, aforar a 1000 ml con diluyente de NaOH, mezclar bien.

Solución patrón de cianuro (1.0 ppm).- Disolver 100 ml de solución patrón de cianuro (10 ppm) a 100 ml con diluyente de NaOH. Preparar cada vez que se vaya a usar.

Solución de nitrato de potasio .- Disolver 100 g de KNO<sub>3</sub> en agua y aforar a 1 litro. Ajustar el pH a 12 con KOH. Esta es la solución externa para el electrodo de referencia de doble empalme.

## B. MÉTODO GENERAL PROPUESTO

La metodología empleada involucra una destilación de la muestra en medio ácido y capturando el HCN generado en medio alcalino con extracción de aire (vacío) durante 1 hora, una vez alcanzado el reflujo (figura 1).

Después del tiempo mencionado suspender el calentamiento continuando la aplicación del vacío durante 15 minutos.

El destilado absorbido se coloca en un matraz aforado de 250 ml. y se afora con solución de dilución de NaOH hasta la marca (diagrama 1).

Posteriormente transferir 100 ml. del destilado obtenido en un vaso de precipitados de 250 ml, agregar 1 ml de AFI, sumergir los electrodos y registrar la lectura obtenida en milivolts.

Calcular la concentración de cianuro interpolando en la curva de milivolts contra concentración de cianuro (diagrama 2).

El número de muestras a destilar está en función de los parámetros a evaluar, es decir, según los lineamientos de cada uno de los mencionados anteriormente, tanto para agua potable como residual.

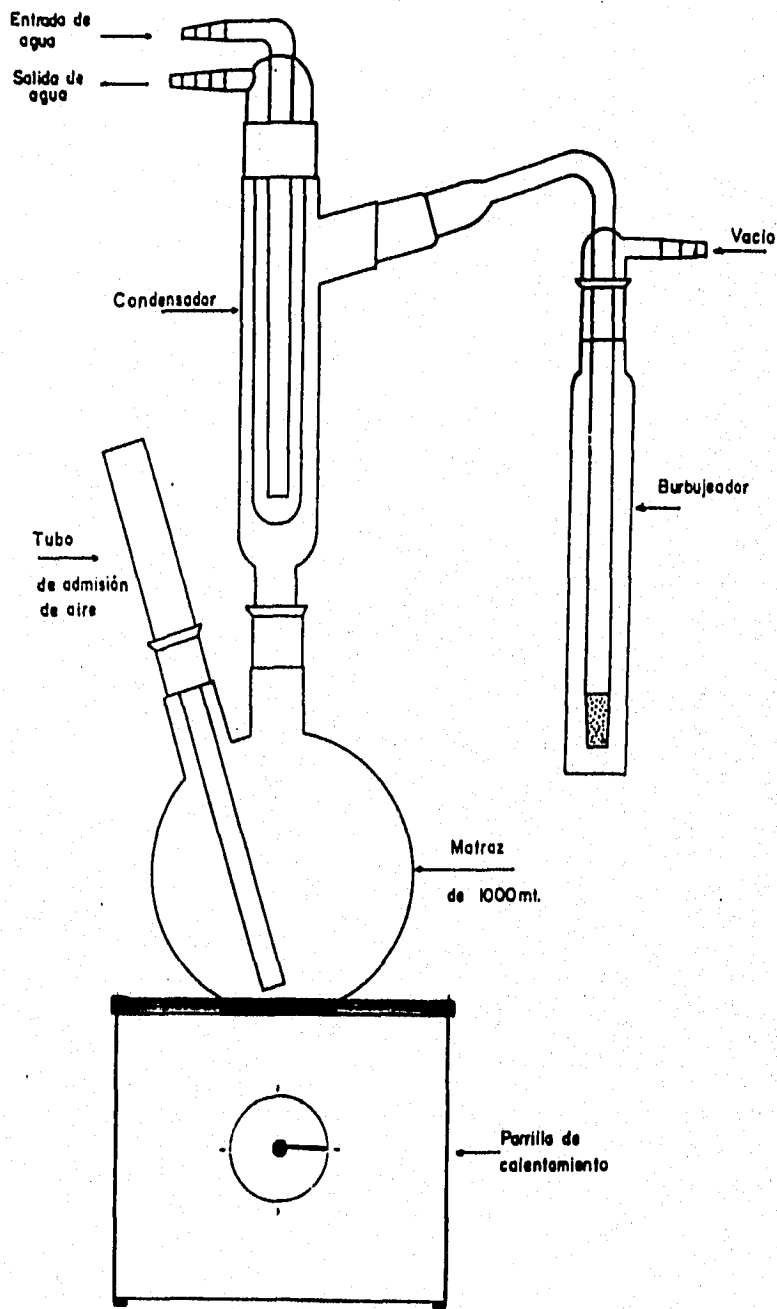
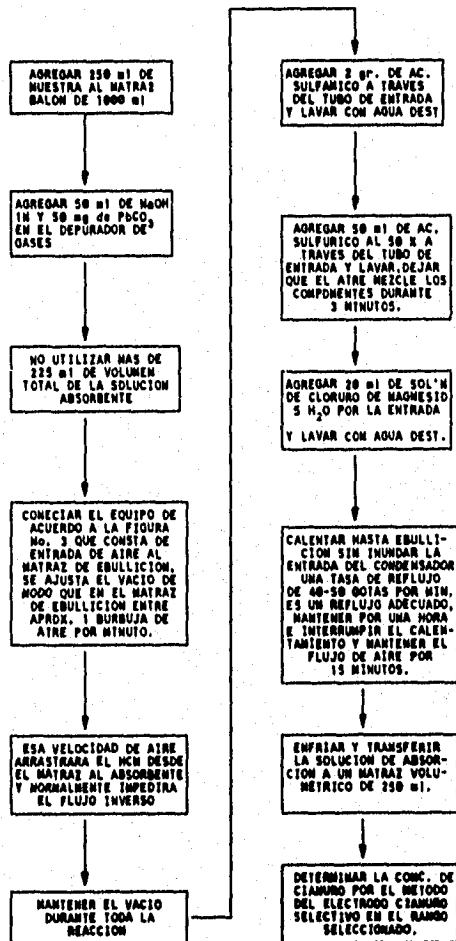


Fig.1 Aparato para destilación de cianuro (25)

# DIAGRAMA I

## METODOLOGIA PROPUESTA

### 1.- DESTILACION DE LA MUESTRA

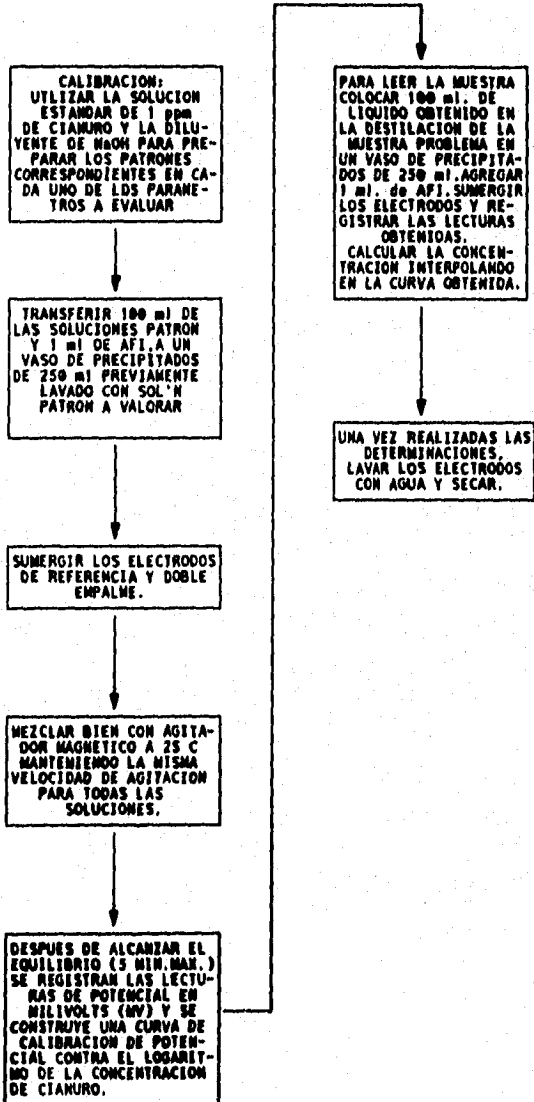




# DIAGRAMA II

## METODOLOGIA PROPUESTA

### 2.- PROCEDIMIENTO DEL ELECTRODO ION CIANURO-SELECTIVO



Calcúlese la concentración como se explica a continuación:

### 3. CALCULOS

$$\text{mgCN}^-/\text{l} = \frac{(A \cdot B)}{C}$$

Donde:

- A = mg/l de CN<sup>-</sup> obtenidos con la gráfica.
- B = volumen total de la solución de absorción tras la dilución en ml.
- C = volumen de la muestra original utilizada en la destilación, en ml.

## 1. LINEALIDAD DEL SISTEMA

Se determinó construyendo una curva de calibración (a partir de una solución concentrada de cianuro valorada) de concentración contra milivoltios, utilizando las siguientes concentraciones:

Para agua potable: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, ppm de cianuro

Para agua residual: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, ppm de cianuro

De las soluciones anteriores se tomaron alícuotas de 100 ml más 1 ml. de AFI, se realiza directamente el procedimiento del electrodo selectivo para cianuro. El análisis de cada dilución se hizo por triplicado.

## 2. PRECISIÓN DEL SISTEMA

Se determinó por el análisis sextuplicado de una solución de 0.05 ppm y de 1.0 ppm de cianuro, tanto para agua potable como para agua residual respectivamente. Se tomaron alícuotas de 100 ml y se les realizó directamente el procedimiento del electrodo selectivo para cianuro.

## 3. LINEALIDAD DEL METODO

Se determinó a partir de adiciones de cinco diferentes concentraciones de cianuro a una muestra de agua potable y residual, que van de 40, 60, 80, 100, y 120% (tomando como el 100% la concentración de 0.05 ppm para agua potable y 1.0 ppm para agua residual), cada una de manera independiente. Los análisis se realizaron por quintuplicado.

## 4. EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100%

Se determinó a partir de seis muestras tanto de agua potable como residual, adicionando de manera independiente 0.05 ppm y 1.0 ppm de cianuro respectivamente (correspondiente al 100%), utilizando el método general para la obtención del cianuro. El análisis se realizó bajo las mismas condiciones de operación y por el mismo analista.

## 5. PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

Se determinó a partir de una muestra homogénea de cianuro cercana al 100% (0.05 ppm y 1.0 ppm agua potable y residual respectivamente) y se analizó por dos analistas, en dos días diferentes y por triplicado.

## 6. ESTABILIDAD DE LA MUESTRA

La variable a evaluar fué la estabilidad de la muestra a tres diferentes pH = 7.0, 10.0 y 12.5, almacenando las muestras a 4°C durante 15 días.

Se determinó mediante el análisis por triplicado de tres patrones de 1.0 ppm de cianuro para cada pH de agua residual, y tres patrones de 0.5 ppm de cianuro para cada pH de agua potable, de manera independiente. Ajustándose los pH mencionados con hidróxido de sodio y ácido acético diluidos.

Después del tiempo programado se reanalizaron Las muestras bajo las mismas condiciones de operación, utilizándose una solución patrón de cianuro recientemente preparada y valorada.

# RESULTADOS

## VII. RESULTADOS

### A) AGUA RESIDUAL

#### 1. LINEALIDAD DEL SISTEMA

Tabla No.3.- Linealidad del sistema para CN empleando el método del electrodo ión selectivo.

CONC (ppm)	LOG(CONC.)	MILIVOLTS (mV)			PROMEDIO (mV)
0.2	-0.6989	118.9	118.5	118.7	118.70
0.4	-0.3979	135.8	135.6	135.9	135.77
0.6	-0.2218	145.5	145.3	145.2	145.33
0.8	-0.0989	153.9	154.1	153.8	153.93
1.0	0.0000	160.1	159.9	160.2	160.06
1.2	0.0791	164.9	165.1	165.0	165.00

$$\Sigma X = -4.0092$$

$$\Sigma Y = 2636.4$$

$$\Sigma X^2 = 2.1348$$

$$\Sigma Y^2 = 390557$$

$$\Sigma XY = -513.2$$

Coefficiente de correlación

$$r = \sqrt{\frac{[(10)(-513.2416) - (-4.0092)(2636.4)]^2}{[(10)(2.1348) - (-4.0092)^2][79436.88]}} = 0.9991$$

Coefficiente de determinación

$$r^2 = 0.9983$$

Pendiente:

$$m = \frac{(3)(6)(-513.2416) - (-4.0092)(2636.4)}{(3)(6)(2.1348) - (4.0092)^2} = 59.5639$$

Ordenada:

$$b = \frac{(2633) - [(60.5038)(-4.0092)]}{18} = 159.7335$$

Criterio de aceptación:

$$r \geq 0.99$$

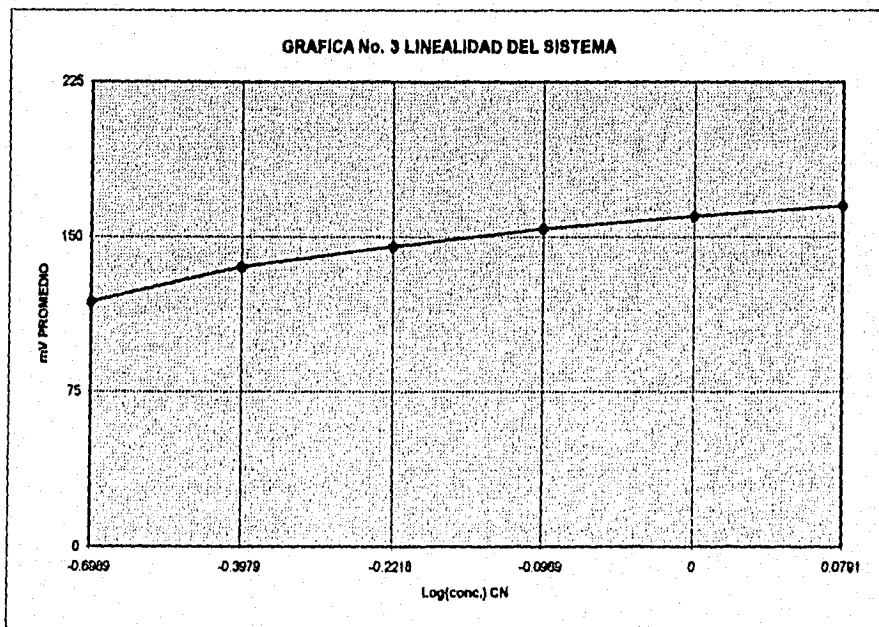
$$r^2 \geq 0.98$$

Resultado obtenido:

$$r = 0.9991$$

$$r^2 = 0.9983$$

## RESULTADOS DE AGUA RESIDUAL





## 2. PRECISIÓN DEL SISTEMA

Tabla No.4.- Milivolts obtenidos de seis muestras de una solución estándar de CN al 100%

CONCENTRACIÓN	MILIVOLTS
1.0	159.9
1.0	160.2
1.0	160.0
1.0	160.1
1.0	159.8
1.0	160.0

$$\Sigma Y = 960.0$$

$$\Sigma Y^2 = 153600$$

$$\bar{Y} = 160.0$$

Desviación estándar

$$DE = \frac{\sqrt{(6)(153600.1) - (960.0)^2}}{(6)(6-1)} = 0.1414$$

Coefficiente de variación:

$$CV = \frac{0.1414}{160.0} * 100 = 0.0883\%$$

Criterio de aceptación:

$$C.V. \leq 1.5 \%$$

Resultado obtenido:

$$C.V. = 0.0883 \%$$

### 3. LINEALIDAD DEL MÉTODO

Tabla No.5.- Linealidad del método.  
Cantidades recuperadas de cianuro en agua residual.

CANTIDAD ADICIONADA (ppm)	CANTIDAD RECUPERADA (ppm)	% RECOBRO	PROMEDIO DE CANTIDAD RECUPERADA
0.4	0.3964	99.1123	0.3952
0.4	0.3933	98.3489	
0.4	0.3949	98.7298	
0.4	0.3949	98.7298	
0.4	0.3964	99.1123	
0.6	0.5926	98.7730	0.5935
0.6	0.5972	99.5396	
0.6	0.5949	99.1556	
0.6	0.5926	98.7730	
0.6	0.5903	98.3919	
0.8	0.7919	98.9953	0.7938
0.8	0.7950	99.3787	
0.8	0.7981	99.7636	
0.8	0.7950	99.3787	
0.8	0.7889	98.9953	
1.0	0.9910	99.1000	0.9933
1.0	0.9948	97.4800	
1.0	0.9948	99.4800	
1.0	0.9987	99.8700	
1.0	0.9871	98.7100	
1.2	1.1930	99.4221	1.1912
1.2	1.1976	99.8072	
1.2	1.1884	99.0385	
1.2	1.1838	98.6564	
1.2	1.1930	99.4221	

$$\Sigma X=20.0$$

$$\Sigma Y=19.8346$$

$$\Sigma X^2=18.0$$

$$\Sigma Y^2=17.720$$

$$\Sigma XY=17.859$$

$$\sigma_x=0.2886$$

Pendiente:

$$m = \frac{(5)(5)(17.8594) - (20.0)(19.8346)}{(5)(5)(18) - (20.0)^2} = 0.99586$$

Ordenada al origen:

$$b = \frac{(19.8346) - (0.99586)(20.0)}{25} = -3.304 \times 10^{-3}$$

Coefficiente de Correlación:

$$r = \sqrt{\frac{(25)(17.8594) - (20.0)(19.8346)^2}{[(25)(18.0) - (20.0)^2][393.4113]}} = 0.9992$$

Coefficiente de determinación:

$$r^2 = 0.9998$$

Cálculos para el coeficiente de variación:

$$\Sigma R = 2478.48$$

$$\Sigma R^2 = 245719$$

$$R = 99.1393$$

$$DE = 0.43567$$

$$CV = \frac{0.435677}{99.1393} * 100 = 0.43938\%$$

Contraste de hipótesis para la pendiente:

$$H_0 : m = 1$$

$$H_a : m \neq 1$$

Error típico:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{(17.859) - (-0.06545) - (17.9244)}{25}} = 3.3641 * 10^{-3}$$

Error típico modificado:

$$\hat{S}_{y/x} = 3.3641 * 10^{-3} * \sqrt{\frac{25}{25-1}} = 3.5355 * 10^{-3}$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{calc.} = \frac{(0.99586 - 1.0) (0.2826) \sqrt{(25-1.0)}}{3.5355 * 10^{-3}} = -1.6555$$

Decisión estadística:

$$t_{\text{calc.}} = -1.6555$$

$$t_{\alpha/2} = 2.0687$$

$$t_{\alpha/2} = -2.0687$$

$-2.0687 < -1.6555 < 2.0687$  . Por lo tanto se acepta  $H_0$ . la pendiente es igual a uno.

Contraste de hipótesis para la ordenada:

$$H_0 : b = 0$$

$$H_a : b \neq 0$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{-3.304 \cdot 10^{-3} - 0.00}{(3.5355 \cdot 10^{-3}) \left[ \frac{18}{(25)(2)} \right]^{1/2}} = -1.5575$$

Decisión estadística:

$$t_{\text{calc.}} = -1.5575$$

$$t_{(n-2; 0.975)}$$

$$t_{\alpha/2} = 2.0687$$

$$t_{\alpha/2} = -2.0687$$

$-2.0687 < -1.5575 < 2.0687$  . Por lo tanto se acepta  $H_0$ . la ordenada es igual a cero.

Intervalo de confianza:

$$t_{(n-2, 0.975)} = 2.0687$$

a) Intervalo de confianza para la pendiente:

$$I.C. (m) = 0.99586 \pm (2.0687) \frac{3.5355 \cdot 10^{-3}}{0.2886\sqrt{24}}$$

$$IC(m) = 0.99586 \pm 5.1730 \cdot 10^{-3}$$

$$IC(m) = 0.99068 \text{ a } 1.00103$$

b) Intervalo de confianza para la ordenada:

$$I.C. (b) = -3.304 \cdot 10^{-3} \pm (2.0687) (3.5355 \cdot 10^{-3}) \sqrt{\left(\frac{18}{(25)(2)}\right)}$$

$$IC(b) = -3.304 \cdot 10^{-3} \pm 4.3883 \cdot 10^{-3}$$

$$IC(b) = -7.6923 \cdot 10^{-3} \text{ a } 1.0843 \cdot 10^{-3}$$

Criterio de aceptación:

$$m \cong 1$$

$$b \cong 0.0$$

$$r > 0.99$$

$$r^2 > 0.98$$

$$C.V. \leq 3.0$$

$$R = 97 - 103\%$$

Resultados obtenidos:

$$m = 0.99586$$

$$b = -3.304 \times 10^{-3}$$

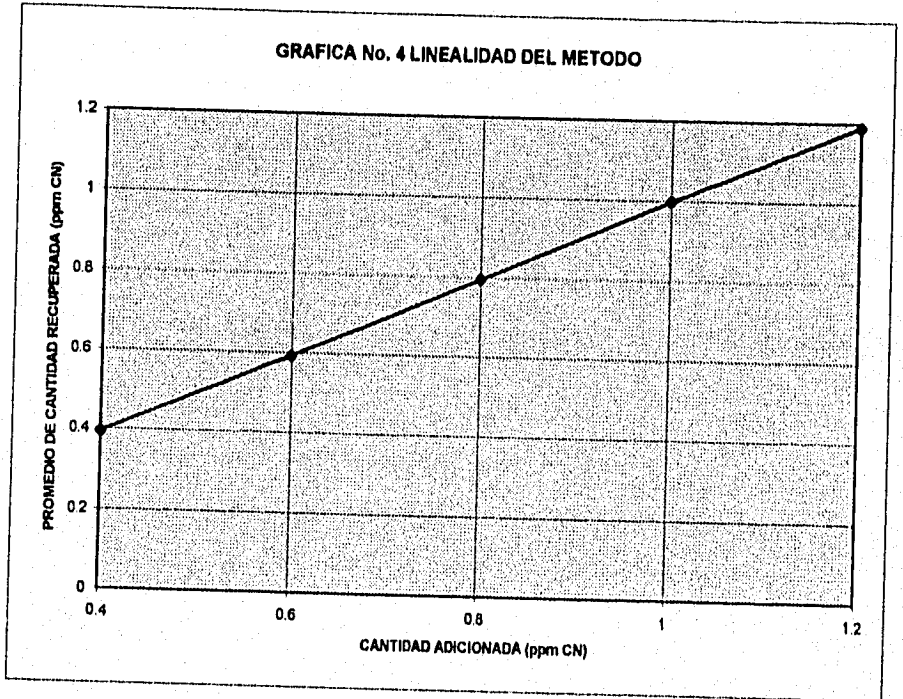
$$r^2 = 0.9998$$

$$r = 0.9999$$

$$C.V. = 0.4394 \%$$

$$\bar{R} = 99.1393$$

## RESULTADOS DE AGUA RESIDUAL



4. EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100 %

Tabla No.6.- Porcentaje de recobro de cianuro en agua residual, cantidades adicionadas.

CANTIDAD ADICIONADA (ppm)	CANTIDAD RECUPERADA (ppm)	% RECOBRO
1.0	0.9910	99.1000
1.0	0.9948	99.4800
1.0	0.9948	99.4800
1.0	0.9871	98.7100
1.0	0.9910	99.1000
1.0	0.9987	99.8700

$$\Sigma R = 595.7400$$

$$\Sigma R^2 = 59151.8418$$

$$\bar{R} = 99.2900$$

Desviación estándar:

$$DE = \frac{\sqrt{(6)(59151.8418) - (595.7400)^2}}{(6)(6-1)} = 0.4042$$

Coefficiente de variación:

$$CV = \frac{0.4042}{99.2900} * 100 = 0.4071\%$$

Contraste de hipótesis:

$$H_0: \mu = 100\%$$

$$H_a: \mu \neq 100\%$$



Estadígrafo de contraste:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{99.2900 - 100}{\left[ \frac{0.4042}{\sqrt{6}} \right]} = -4.3030$$

Decisión estadística:

$$t_{\text{tab}}(n-1; 0.975) = 2.5706$$

$$t_{\text{cal.}} = -4.3030$$

Por lo tanto se acepta  $H_0$ , ya que  $t_{\text{cal.}}$  es menor que  $t_{\text{tab}}$

Intervalo de confianza para el % de recobro:

$$\text{I.C.} = 99.2900 \pm 2.5706 * \frac{0.4042}{(6^{1/2})}$$

$$\text{I.C.} = 99.2900 \pm 0.4224$$

$$\text{I.C.} = 98.8675\% \text{ a } 99.7124\%$$

Criterio de aceptación:

Por lo tanto el método es exacto, es decir existe una concordancia de los resultados obtenidos en el análisis experimental con respecto al valor de referencia.

$CV \leq 3.0\%$  , y  $R = 99.2900\%$  . El método es repetible por un mismo analista, entre determinaciones independientes.

### 5. PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

Tabla No.7.- Porcentaje de recobro de CN obtenido por dos analistas en dos días diferentes.

	ANALISTA		
	1	2	
D I A	1	99.1012	99.8703
		99.4850	99.1012
		98.7188	99.4850
	2	98.7188	99.8703
		99.1012	99.8703
		99.1012	99.4850

$$\Sigma y_i = 594.2262$$

$$\Sigma y_{i(m)} = 597.6821$$

$$\Sigma y_{i(n)} = 1191.9083$$

$$\Sigma \Sigma y_{ij}^2 = 355164.7041$$

$$(\Sigma y_{i..})^2 = 710328.6694$$

$$\Sigma \Sigma \Sigma y_{ijk}^2 = 118389.0204$$

Suma de cuadrados del analista, efecto del factor analista:

$$SCa = \frac{710328.6694}{(2)(3)} - \frac{(1191.9083)^2}{(2)(2)(3)} = 0.9953$$

Suma de cuadrados del día anidado en el analista:

$$SCd = \frac{355164.7041}{(3)} - \frac{710328.6694}{(2)(3)} = 0.12314$$

Suma de cuadrados del error puro:

$$SCe = 118389.0204 - \frac{355164.7041}{3} = 0.7857$$

Tabla No.8.- Análisis de varianza (ANAEVA)

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>
ANALISTA	gla. = 1	SCa = 0.9953	MCa = 0.9953	Fa = 16.18	18.51
DIA	gld. = 2	SCd = 0.12314	MCd = 0.06157	Fd = 0.6269	4.46
ERROR	gle. = 8	SCe = 0.7857	MCE = 0.09821		

Decisión estadística:

Fa menor que F<sub>tab.</sub> El método analítico es reproducible por los analistas.

Fd menor que F<sub>tab.</sub> El método analítico es reproducible en distintos días por un mismo analista.

6. ESTABILIDAD DE LA MUESTRA (Agua residual)

1. Después de almacenar las muestras durante 15 días a 4°C, y a diferentes pH se obtuvieron los siguientes resultados:

CONCENTRACION INICIAL DE CN <sup>-</sup>	CONCENTRACION DE CN <sup>-</sup> DESPUES DE 15 DIAS		
	pH = 7.0	pH = 10.0	pH = 12.5
100.2571	90.3204	93.8803	99.8703
99.8703	89.6248	93.1573	99.1012
99.8703	89.9719	93.5181	99.4850

2. Cálculos preliminares para el intervalo de confianza:

MEDIA	99.9992	89.9723	93.5185	99.4855
VARIANZA	0.049871	0.120965	0.130682	0.147879

Varianzas ponderadas:

$$Sp_1^2 = \frac{2(0.049871) + 2(0.120965)}{2(2+1)} = 0.05694$$

$$Sp_2^2 = \frac{2(0.049871) + 2(0.1306825)}{2(2+1)} = 0.06018$$

$$Sp_3^2 = \frac{2(0.049871) + 2(0.147879)}{2(2+1)} = 0.06591$$

3. Cálculos finales para el intervalo de confianza:

Para pH = 7.0

$$IC = (89.9723 - 99.9992) \pm 2.86 * [(0.05694 * 2/3)^{1/2}]$$

$$IC = -10.0269 \pm 0.5572$$

$$IC = -9.4697 \text{ a } -10.5841$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 7.0 ya que en el IC no está incluido el valor de cero.

Para pH = 10.0

$$IC = (93.5185 - 99.9992) \pm [2.86][((0.08018 * 2/3)^{1/2})]$$

$$IC = -6.4807 \pm 0.5728$$

$$IC = -5.9079 \text{ a } -7.0537$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 10.0 ya que en el IC no está incluido el valor de cero.

Para pH = 12.5

$$IC = (99.4855 - 99.9992) \pm [2.86][((0.06591 * 2/3)^{1/2})]$$

$$IC = -0.5137 \pm 0.5995$$

$$IC = 0.0858 \text{ a } -1.1132$$

Criterio: La muestra es estable a pH = 12.5 ya que en el IC está incluido el valor de cero.

4.- Cálculos preliminares para el factor (I).

Para pH = 7.0

$$I_1 = \frac{90.3204}{100.2571} \times 100 = 90.0887 \%$$

$$I_2 = \frac{89.6248}{99.8703} \times 100 = 89.7411 \%$$

$$I_3 = \frac{89.9719}{99.8703} \times 100 = 90.0887 \%$$

$$\bar{I} = (90.0887 + 89.7411 + 90.0887) / 3 = 89.2728 \%$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 7.0 puesto que la media no se encuentra entre 97 - 102 % .

Para pH = 10.0

$$I_4 = \frac{93.8803}{100.2571} \times 100 = 93.6395 \%$$

$$I_5 = \frac{93.1573}{99.8703} \times 100 = 93.2782 \%$$

$$I_6 = \frac{93.5181}{99.8703} \times 100 = 93.6395 \%$$

$$\bar{I} = (93.6395 + 93.2782 + 93.6395) / 3 = 93.5190 \%$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 10.0 puesto que la media no se encuentra entre 97 - 102 % .

Para pH = 12.5

$$I_7 = \frac{99.8703}{100.2571} \times 100 = 99.6141 \%$$

$$I_8 = \frac{99.1012}{99.8703} \times 100 = 99.2299 \%$$

$$I_9 = \frac{99.4850}{99.8703} \times 100 = 99.6141 \%$$

$$\bar{I} = (99.6141 + 99.2299 + 99.6141) / 3 = 99.4860 \%$$

Criterio: La muestra es estable a pH = 12.5 puesto que la media se encuentra entre 97 - 102 % .

B) AGUA POTABLE

1. LINEALIDAD DEL SISTEMA

Tabla. No.9.- Linealidad del sistema para CN empleando el método del electrodo ión selectivo.

CONC (ppm)	LOG(CONC.)	MILIVOLTS (mV)			PROMEDIO (mV)
0.01	-2.0000	39.8	39.8	39.9	39.83
0.02	-1.6989	57.7	57.9	58.1	57.90
0.03	-1.5228	68.1	68.2	67.9	68.06
0.04	-1.3979	76.7	76.5	76.6	76.60
0.05	-1.301	81.2	81.2	81.3	81.23
0.06	-1.2218	86.3	85.9	86.0	86.06

$$\Sigma X = -23.761$$

$$\Sigma Y = 970.9$$

$$\Sigma X^2 = 38.555$$

$$\Sigma Y^2 = 66115.$$

$$\Sigma XY = -1483.$$

Coefficiente de correlación

$$r = \sqrt{\frac{[(18)(-1483.3458) - (-23.7618)(970.9)]^2}{[(15)(38.5557) - (-23.7618)^2][(49092.14)]}} = 0.9996$$

$$r = 0.9996$$

Coefficiente de determinación

$$r^2 = 0.9992$$

Pendiente:

$$m = \frac{(3)(5)(-1483.3458) - (-23.7618)(970.9)}{(3)(5)(38.5557) - (-23.7618)^2} = 59.8093$$

Ordenada:

$$b = \frac{(970.9) - [(59.8093)(-23.7618)]}{18} = 159.4718$$

Criterio de aceptación:

$$r \geq 0.99$$

$$r^2 \geq 0.98$$

Resultado obtenido:

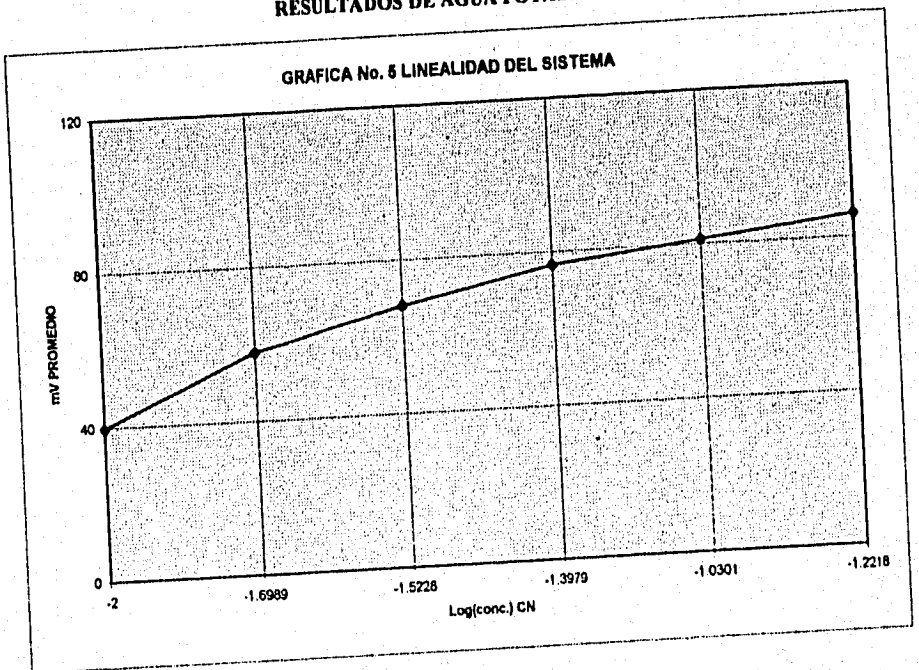
$$r = 0.9996$$

$$r^2 = 0.9992$$



# RESULTADOS DE AGUA POTABLE

## GRAFICA No. 5 LINEALIDAD DEL SISTEMA



## 2. PRECISION DEL SISTEMA

Tabla No.10.- Milivolts obtenidos de seis muestras de una solución estándar de CN al 100%

CONCENTRACIÓN	MILIVOLTS
0.05	81.9
0.05	81.3
0.05	81.6
0.05	81.7
0.05	81.6
0.05	81.3

$$\Sigma Y = 489.4$$

$$\Sigma Y^2 = 39919.$$

$$\bar{Y} = 81.5666$$

Desviación estándar:

$$DE = \sqrt{\frac{(6)(39919.0) - (489.4)^2}{(6)(6-1)}} = 0.2338$$

Coefficiente de variación:

$$CV = \frac{0.2338}{81.5666} * 100 = 0.2866\%$$

Criterio de aceptación:

$$CV \leq 1.5 \%$$

Resultado obtenido:

$$CV = 0.2836 \%$$

### 3. LINEALIDAD DEL MÉTODO

Tabla No.11.- Linealidad del método.  
Cantidades recuperadas de cianuro en agua potable

CANTIDAD ADICIONADA (ppm)	CANTIDAD RECUPERADA (ppm)	% RECOBRO	PROMEDIO DE CANTIDAD RECUPERADA
0.02	0.01981	99.0585	0.0198
0.02	0.01973	98.6763	
0.02	0.01988	99.4421	
0.02	0.01973	98.6763	
0.02	0.01981	99.0585	
0.03	0.02950	98.3354	0.0297
0.03	0.02961	98.7163	
0.03	0.02972	99.0986	
0.03	0.02984	99.4824	
0.03	0.02972	99.4824	
0.04	0.03942	98.5545	0.0388
0.04	0.0357	98.9362	
0.04	0.03942	98.5545	
0.04	0.03972	99.3194	
0.04	0.03972	99.3144	
0.05	0.04952	99.0403	0.0490
0.05	0.0471	99.4239	
0.05	0.04932	98.6582	
0.05	0.04990	99.8089	
0.05	0.04913	98.2776	
0.06	0.05892	98.2141	0.0594
0.06	0.05915	98.5944	
0.06	0.05961	99.3596	
0.06	0.05984	99.7444	
0.06	0.05938	98.9763	

$$\Sigma X = 1.0$$

$$\Sigma Y = 0.9896$$

$$\Sigma X^2 = 0.045$$

$$\Sigma Y^2 = 0.0440$$

$$\Sigma XY = 0.0445$$

$$\sigma_x = 0.0141$$

Pendiente:

$$m = \frac{(5)(5)(0.0445) - (1.0)(0.9896)}{(5)(5) - (1.0)^2} = 0.9901$$

Ordenada al origen:

$$b = \frac{(0.9896) - (0.9901)(1.0)}{(5)(5)} = -1.84 \times 10^{-5}$$

Coefficiente de Correlación:

$$r = \sqrt{\frac{(25)(0.0445) - (1.0)(0.9896)^2}{[(25)(0.045) - (1.0)^2][(25)(0.0440) - (0.9896)^2]}} = 0.9998$$

$$r = 0.9998$$

Coefficiente de determinación:

$$r^2 = 0.9996$$

Cálculos para el coeficiente de variación:

$$\Sigma R = 2474.80$$

$$\Sigma R^2 = 244992$$

$$R = 98.9923$$

$$DE = 0.4542$$

$$CV = \frac{0.4542}{98.9923} * 100 = 0.4588\%$$

Contraste de hipótesis para la pendiente:

$$H_0 : m = 1$$

$$H_a : m \neq 1$$

Error típico:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{(0.0440) - (-1.84 * 10^{-5})(0.9896) - (0.0440)^2}{25}} = 5.7536 * 10^{-4}$$

Error típico modificado:

$$S_{y/x} = 5.7536 * 10^{-4} * \sqrt{\frac{25}{25-2}} = 5.8722 * 10^{-4}$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(0.9901 - 1.0)(0.0141)\sqrt{(25-1.0)}}{5.8722 * 10^{-4}} = -1.1631$$

Decisión estadística:

$$t_{\text{calc.}} = -1.1631$$

$$t_{\alpha/2} = 2.0687$$

$$t_{\alpha/2} = -2.0687$$

$-2.0687 < -1.1631 < 2.0687$  . Por lo tanto se acepta  $H_0$ . la pendiente es igual a uno.

Contraste de hipótesis para la ordenada:

$$H_0 : b = 0$$

$$H_a : b \neq 0$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{-1.84 \cdot 10^{-5} - 0.00}{(5.8722 \cdot 10^{-4}) \left[ \frac{0.045}{(25)(5 \cdot 10^{-3})} \right]^{1/2}} = -0.0522$$

Decisión estadística:

$$t_{\text{calc.}} = -0.0522$$

$$t_{\alpha/2} = 2.0687$$

$$t_{\alpha/2} = -2.0687$$

$-2.0687 < -0.0522 < 2.0687$ . Por lo tanto se acepta  $H_0$  la ordenada es igual a cero.

Intervalo de confianza:

a) pendiente:

$$IC(m) = m \pm t_{(n-2; 0.975)} S_m$$

$$IC(m) = 0.9901 \pm [2.687][[(5.8722 \times 10^{-4}) / (0.0141)(24^{1/2})]]$$

$$IC(m) = 0.9901 \pm 0.0175$$

$$IC(m) = 0.9726 \text{ a } 1.0076$$

b) ordenada:

$$IC(b) = b \pm t_{(n-2; 0.975)} S_b$$

$$IC(b) = -1.84 \times 10^{-5} \pm [2.0687][[(0.045) / (25)(5 \times 10^{-3})]]$$

$$IC(b) = -1.84 \times 10^{-5} \pm 9.4671 \times 10^{-4}$$

$$I.C. (b) = -5.52 \times 10^{-4} \pm [2.0687][[6.9786 \times 10^{-4}]]$$

$$I.C. (b) = 8.916 \times 10^{-4} \text{ a } -1.9956 \times 10^{-3}$$

Criterio de aceptación:

$$m \approx 1$$

$$b \approx 0.0$$

$$r^2 \geq 0.98$$

$$r \geq 0.99$$

$$C.V. \leq 3.0 \%$$

$$\bar{R} = 97 - 103\%$$

Resultado obtenido:

$$m = 0.9901$$

$$b = -1.84 \times 10^{-5}$$

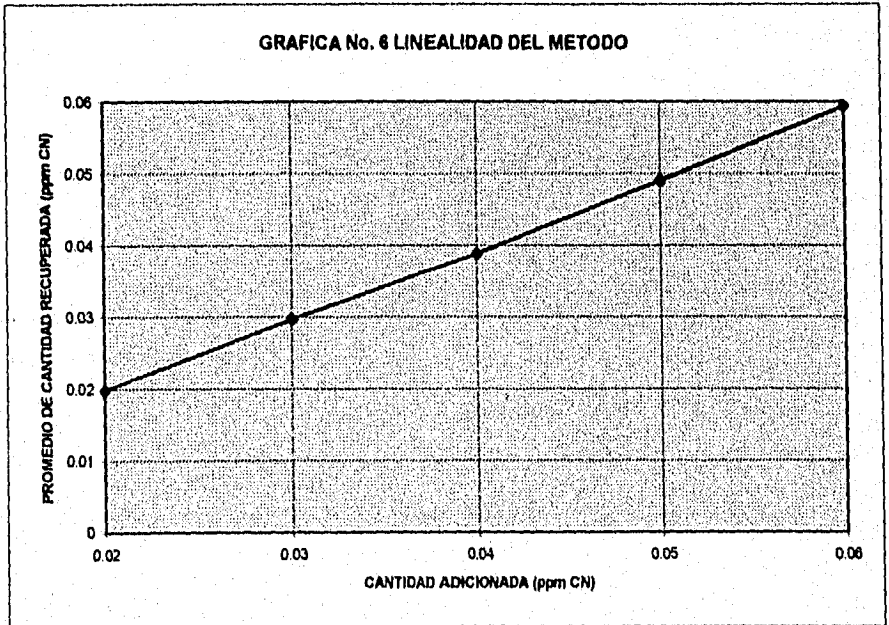
$$r^2 = 0.9996$$

$$r = 0.9998$$

$$C.V. = 0.4589 \%$$

$$\bar{R} = 98.9923$$

## RESULTADOS DE AGUA POTABLE





#### 4. EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100 %

Tabla No.12.- Porcentaje de recobro de cianuro en agua potable, cantidades adicionadas.

CANTIDAD ADICIONADA (ppm)	CANTIDAD RECUPERADA (ppm)	% RECOBRO
0.05	0.0495	99.0403
0.05	0.0497	99.4239
0.05	0.0491	98.2776
0.05	0.0499	99.8089
0.05	0.0493	98.6582
0.05	0.0497	99.4239

$$\Sigma R = 594.6328$$

$$\Sigma R^2 = 58932.9484$$

$$\bar{R} = 99.1054$$

Desviación estándar:

$$DE = \sqrt{\frac{(6)(58932.9484) - (594.6328)^2}{(6)(6-1)}} = 0.5634$$

Coefficiente de variación:

$$CV = \frac{0.5634}{99.1054} * 100 = 0.5685\%$$

Contraste de hipótesis:

$$H_0: \mu = 100$$

$$H_a: \mu \neq 100$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{calc.} = \frac{99.1054 - 100}{\left( \frac{0.5634}{\sqrt{6}} \right)} = -3.8895$$

Decisión estadística:

$$t_{tab}(n-1; 0.975) = 2.570$$

$$t_{cal.} = -3.8895$$

Criterio de aceptación: Se acepta  $H_0$ , ya que:  $t_{calc.} < t_{tab.}$

Por lo tanto el método es exacto, es decir existe una concordancia de los resultados obtenidos en el análisis experimental con respecto al valor de referencia. CV  $\leq$  3.0%, y  $\bar{R} = 99.1054\%$ . El método es repetible por un mismo analista, entre determinaciones independientes.

### 5. PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

Tabla No.13.- Porcentaje de recobro de CN obtenido por dos analistas en dos días diferentes.

		ANALISTA	
		1	2
D I A	1	98.6542	99.8089
		99.0403	99.4239
		98.2776	98.6582
	2	99.8089	99.8089
		99.8089	98.2776
		98.2776	99.0403

$$\Sigma y_i = 593.8675$$

$$\Sigma y_{i(n)} = 595.0178$$

$$\Sigma y_{i(m)} = 1189.8853$$

$$\Sigma \Sigma y_{ij}^2 = 353961.3185$$

$$(\Sigma y_{i..})^2 = 707915.8255$$

$$\Sigma \Sigma \Sigma y_{ijk}^2 = 117791.8916$$

Suma de cuadrados del analista, efecto del factor analista:

$$SCa = \frac{707915.8255}{(2)(3)} - \frac{(1189.8853)^2}{(2)(2)(3)} = 0.3853$$

Suma de cuadrados del día anidado en el analista:

$$SCd = \frac{353961.3185}{(3)} - \frac{707915.8255}{(2)(3)} = 1.1353$$

Suma de cuadrados del error puro:

$$SCe = 117791.8916 - \frac{353961.3185}{3} = -195.2142$$

Tabla No.14.- Análisis de varianza (ANADEVA)

FUENTE DE VARIACIÓN	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS	F <sub>calc.</sub>	F <sub>0.05</sub>
ANALISTA	gla. = 1	SCa = 0.3853	MCa = 0.3853	Fa = 0.6788	18.51
DIA	gld. = 2	SCd = 1.1353	MCd = 0.5676	Fd = -0.023	6.09
ERROR	gle. = 8	SCe = -195.21	MCe = -24.4012		

Decisión estadística:

Fa menor que F<sub>0.05</sub> El método analítico es reproducible por los analistas.

Fd menor que F<sub>0.05</sub> El método analítico es reproducible en distintos días por un mismo analista.

6. ESTABILIDAD DE LA MUESTRA (Agua potable)

1. Después de almacenar las muestras durante 15 días a 4°C, y a diferentes pHs se obtuvieron los siguientes resultados:

CONCENTRACIÓN INICIAL DE CN <sup>-</sup>	CONCENTRACIÓN DE CN <sup>-</sup> DESPUÉS DE 15 DIAS		
	pH = 7.0	pH = 10.0	pH = 12.5
99.8089	90.2656	93.1005	99.4239
99.8089	89.6248	93.4611	99.4239
100.1955	89.9719	93.8230	99.8089

2. Cálculos preliminares para el intervalo de confianza:

MEDIA	99.9377	90.6156	93.4615	99.5522
VARIANZA	0.04982	0.122675	0.130502	0.049408

Varianzas ponderadas:

$$Sp_1^2 = \frac{2(0.049820) + 2(0.122675)}{2(2+1)} = 0.057498$$

$$Sp_2^2 = \frac{2(0.049820) + 2(0.130502)}{2(2+1)} = 0.06010$$

$$Sp_3^2 = \frac{2(0.049820) + 2(0.049408)}{2(2+1)} = 0.033076$$

3. Cálculos finales para el intervalo de confianza:

Para pH = 7.0

$$I.C. = (90.6156 - 99.9377) \pm 2.86 * [(0.057498 * 2/3)^{1/2}]$$

$$I.C. = -9.3221 \pm 0.5599$$

$$I.C. = -8.7621 \text{ a } -9.8820$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 7.0 ya que en el I.C. no está incluido el valor de cero.

Para pH = 10.0

$$I.C. = (93.4615 - 99.9377) \pm [2.86][(\ 0.06010 \times 2/3 )^{1/2}]$$

$$I.C. = -6.4762 \pm 0.5724$$

$$I.C. = -5.9037 \text{ a } -7.0486$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 10.0 ya que en el I.C. no está incluido el valor de cero.

Para pH = 12.5

$$I.C. = (99.5522 - 99.9377) \pm [2.86][(\ 0.03307 \times 2/3 )^{1/2}]$$

$$I.C. = -0.3855 \pm 0.4246$$

$$I.C. = 0.0392 \text{ a } -0.8101$$

Criterio: La muestra es estable a pH = 12.5 ya que en el I.C. está incluido el valor de cero.

4.- Cálculos preliminares para el factor (I).

Para pH = 7.0

$$I_1 = \frac{90.2656}{99.8089} \times 100 = 90.4384 \%$$

$$I_2 = \frac{90.6152}{99.8089} \times 100 = 90.7886 \%$$

$$I_3 = \frac{90.6661}{100.1955} \times 100 = 90.4891 \%$$

$$\bar{I} = (90.4384 + 90.7886 + 90.4891) / 3 = 90.5720 \%$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 7.0 puesto que la media no se encuentra entre 97 - 102 % .

Para pH = 10.0

$$I_4 = \frac{93.1005}{99.8089} \times 100 = 93.2787 \%$$

$$I_5 = \frac{93.4611}{99.8089} \times 100 = 93.6400 \%$$

$$I_6 = \frac{93.8230}{100.1955} \times 100 = 93.6399 \%$$

$$\bar{I} = (93.2787 + 93.6400 + 93.6399) / 3 = 93.5195 \%$$

Criterio: La muestra no es estable a pH = 10.0 puesto que la media no se encuentra entre 97 - 102 % .

Para pH = 12.5

$$I_7 = \frac{99.4239}{99.8089} \times 100 = 99.6142 \%$$

$$I_8 = \frac{99.4239}{99.8089} \times 100 = 99.6142 \%$$

$$I_9 = \frac{99.8089}{100.1955} \times 100 = 99.6141 \%$$

$$\bar{I} = (99.6142 + 99.6142 + 99.6141) / 3 = 99.6158 \%$$

Criterio: La muestra es estable a pH = 12.5 puesto que la media se encuentra entre 97 - 102 % .

TABLA GENERAL DE RESULTADOS

PARÁMETRO	RESULTADOS		LÍMITES
	AGUA RESIDUAL	AGUA POTABLE	
LINEALIDAD DEL SISTEMA	$r = 0.9991$ $r^2 = 0.9983$	$r = 0.9996$ $r^2 = 0.9992$	$r \geq 0.99$ $r^2 \geq 0.98$
PRECISIÓN DEL SISTEMA	CV = 0.0883%	CV = 0.2866%	CV $\leq$ 1.5 %
LINEALIDAD DEL METODO	$m = 0.9958$ $b = -0.0033$ $r = 0.9999$ $r^2 = 0.9998$ CV = 0.4394% $\bar{R} = 99.1393\%$	$m = 0.9901$ $b = -0.000018$ $r = 0.9998$ $r^2 = 0.9996$ CV = 0.4589 % $\bar{R} = 98.9923 \%$	$m \approx 1.0$ $b \approx 0.0$ $r \geq 0.99$ $r^2 \geq 0.98$ CV $\leq$ 3.0 % $\bar{R} = 97 - 103\%$
EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100%	CV = 0.4071% R = 99.2900%	CV = 0.5685% R = 99.1054 %	CV $\leq$ 3.0 % R = 97 - 103%
PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)	Fa = 16.18 Fd = 0.6269	Fa = 0.6768 Fd = -0.023	Fo.oe = 18.51 Fo.oe = 4.46
ESTABILIDAD DE LA MUESTRA	pH = 7 $\bar{I} = 89.2728 \%$	pH = 7 $\bar{I} = 90.5720 \%$	97-102 %
	pH = 10 $\bar{I} = 93.5190 \%$	pH = 10 $\bar{I} = 93.5195 \%$	97 - 102 %
	pH = 12 $\bar{I} = 99.4860 \%$	pH = 12 $\bar{I} = 99.6158 \%$	97 - 102 %



DISCUSIÓN  
DE  
RESULTADOS

## VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos al validar la linealidad del sistema, para la cuantificación de cianuros en agua residual (AR) y agua potable (AP), muestran que el sistema resultó ser lineal a las concentraciones utilizadas, es decir se obtuvo una  $r = 0.9991$  (AR) y  $r = 0.9996$  (AP), así como  $r^2 = 0.9983$  y  $r^2 = 0.9992$  respectivamente lo cual cumple con el criterio de aceptación establecido que es el siguiente:  $r \geq 0.99$   $r^2 \geq 0.98$ . Lo anterior indica que la respuesta del electrodo es proporcional a la concentración empleada del ión  $CN^-$ .

El sistema resultó ser preciso ya que se obtuvo un coeficiente de variación menor a 1.5%, para ambos tipos de agua: CV = 0.0883% (AR) y CV = 0.2866% (AP). Este resultado indica la concordancia entre los resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente.

Puesto que el sistema resultó ser lineal y preciso, se procedió a la validación del método para ello se utilizaron cantidades adicionadas, en éste caso, una muestra de agua residual y otra de agua potable, con una concentración conocida de cianuro, por lo que para las diferentes determinaciones se consideró la concentración inicial presente en las mismas.

Estadísticamente se obtuvo un CV = 0.4394%, una  $r = 0.9999$  y una  $r^2 = 0.9998$  para AR, y un CV = 0.4589%, una  $r = 0.9998$  y una  $r^2 = 0.9997$  para AP. Como el criterio de aceptación es CV  $\leq$  3.0%,  $r \geq 0.99$ ,  $r^2 \geq 0.98$ ; Se observa que el método es lineal.

Con esto se asegura que la influencia de las variables como son analista, reactivos y equipo, no influyen en la medición de los milivoltts y en consecuencia del cianuro.

Así mismo la evaluación de la exactitud y repetibilidad al 100% para ambos tipos de agua, da como resultado un CV = 0.4071% (AR) y R media = 99.2900% y CV = 0.5685% (AP) así como R media = 99.1054%.

Como el criterio de aceptación es: CV  $\leq$  3.0% y R media = 97 - 103% se concluye que el método es exacto, es decir existe una concordancia de los resultados obtenidos en el análisis experimental con respecto al valor de referencia. Finalmente también se concluye que el método es repetible por un mismo analista entre determinaciones independientes.

El resultado obtenido al evaluar la precisión del método (reproducibilidad) fué de  $F_a = 16.18$  y  $F_d = 0.6269$  para agua residual además de  $F_a = 0.6768$  y  $F_d = -0.023$  para agua potable y de acuerdo con la decisión estadística que establece:  $F_{calc} < F_{0.05}$  es el método analítico es reproducible por dos analistas y si  $F_d < F_{0.05}$  el método analítico es reproducible en distintos días por un mismo analista.

Entonces se concluye que el método analítico es reproducible por dos analistas y en distintos días por un mismo analista, lo cual garantiza que bajo condiciones de análisis, se obtienen resultados confiables, aún cuando no se puedan controlar variables tales como pureza de reactivos empleados, material utilizado y analista o día de la determinación.

Con respecto a la estabilidad de la muestra se observa de una manera clara, que a  $pH = 12.5$ , durante 15 días y a  $4^\circ C$ , las muestras de agua residual y potable son estables, puesto que al realizar el manejo estadístico de los datos, cumple con los criterios establecidos para éste parámetro: es decir el valor de cero se encuentra en el intervalo de confianza a éste  $pH$ . Así mismo la media del porcentaje recuperado se encuentra entre 97 - 102% (99.4860 y 99.6158 % respectivamente).

# CONCLUSIONES

## IX. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio de validación para el método de cuantificación de cianuro en agua potable y residual por medio del electrodo ión selectivo, demuestran que éste es lineal, exacto y preciso (repetible y reproducible).

Con respecto a la estabilidad de la muestra queda demostrado que ésta es estable a  $\text{pH}=12.5$ .

Por lo que se concluye que el efecto de las variables físicas, químicas e instrumentales sobre el método, no afectan la capacidad del mismo para proporcionar resultados confiables. Es decir aún cuando no se puedan controlar variables tales como; reactivos empleados, material utilizado, equipo, analista y/o día del análisis se obtienen resultados consistentes.

Se puede concluir también que las mediciones con el electrodo ión selectivo (EIS) para cianuro son más simples y rápidas que otras técnicas analíticas. El tiempo de análisis es típicamente menor de cinco minutos. Un medidor de lectura directa que muestra la concentración en unidades adecuadas; es el sistema de medición de EIS más rápido y fácil.

Por todo lo anterior el método puede ser empleado con un alto grado de confiabilidad como método oficial normalizado en los laboratorios que trabajan con normas oficiales mexicanas en la determinación de cianuros en agua potable y residual (NOM y NMX).

Se recomienda determinar los límites de detección del electrodo, dentro de las condiciones particulares de trabajo de cada laboratorio.

# ANEXO

## X. ANEXO

La siguiente información se obtuvo de la referencia denominada VALIDACIÓN DE METODOS ANALÍTICOS (33).

### 1. LINEALIDAD DEL SISTEMA: CÁLCULOS

1.- Tabular los resultados con base al siguiente formato:

CONCENTRACIÓN (X)	PROPIEDAD MEDIDA (Y)
X1	Y11, Y12, ... ,Y1n
X2	Y21, Y22, ... ,Y2n
.	.
.	.
.	.
Xt	Yt1, Yt2, Ytn

t = Número de diluciones.

n = Número de replicaciones (propiedad medida) de cada dilución de la solución patrón.

NOTA: Para proceder a los siguientes cálculos es necesario que el número de replicaciones por dilución, sean equivalentes.

2.- Cálculos preliminares para el coeficiente de correlación y coeficiente de determinación:

$$\Sigma X = n(X_1 + X_2 + \dots + X_t)$$

$$\Sigma Y = Y_{11} + Y_{12} + \dots + Y_{1n} + Y_{21} + Y_{22} + \dots + Y_{2n} + \dots + Y_{t1} + \dots + Y_{t2} + \dots + Y_{tn}$$

$$\Sigma X^2 = n(X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_t^2)$$

$$\Sigma Y^2 = Y_{11}^2 + Y_{12}^2 + \dots + Y_{1n}^2 + Y_{21}^2 + Y_{22}^2 + \dots + Y_{2n}^2 + \dots + Y_{t1}^2 + Y_{t2}^2 + \dots +$$

$$\Sigma XY = X_1(Y_{11} + Y_{12} + Y_{1n}) + X_2(Y_{21} + Y_{22} + \dots + Y_{2n}) + \dots + X_t(Y_{t1} + Y_{t2} + \dots +$$

3.- Cálculos finales para el coeficiente de correlación y coeficiente de determinación:

$$r = \sqrt{\frac{(nt(\Sigma XY) - (\Sigma X)(\Sigma Y))^2}{nt(\Sigma X^2) - (\Sigma X)^2 \cdot nt(\Sigma Y^2) - (\Sigma Y)^2}}$$

$$r^2 = \frac{(nt(\Sigma XY) - (\Sigma X)(\Sigma Y))^2}{nt(\Sigma X^2) - (\Sigma X)^2 \cdot nt(\Sigma Y^2) - (\Sigma Y)^2}$$

4.- Cálculos preliminares para el coeficiente de variación:

4.1.- Calcular para cada punto de la linealidad del sistema el siguiente factor:

$$F = \frac{\text{Propiedad medida (Y)}}{\text{Concentración de la dilución de la solución patrón (X)}}$$

$$F_{11} = \frac{Y_{11}}{X_1}$$

$$F_{12} = \frac{Y_{12}}{X_1}$$

$$F_{1n} = \frac{Y_{1n}}{X_1}$$

$$F_{t1} = \frac{Y_{t1}}{X_t}$$

$$F_{t2} = \frac{Y_{t2}}{X_t}$$

$$F_{tn} = \frac{Y_{tn}}{X_t}$$



4.2.- Calcular la suma de factores, la suma de cuadrados de factores y la media del factor:

$$\Sigma F = F_{11} + F_{12} + F_{1n} + \dots + f_{t1} + f_{t2} + f_{tn}$$

$$\Sigma F^2 = F_{11}^2 + F_{12}^2 + F_{1n}^2 + \dots + f_{t1}^2 + f_{t2}^2 + f_{tn}^2$$

$$F = \frac{\Sigma F}{N}$$

donde: N = número de puntos de la linealidad del sistema.

5.- Cálculos finales para el coeficiente de variación:

$$DE = \sqrt{\frac{N(\Sigma F^2) - (\Sigma F)^2}{N(N-1)}}$$

$$CV = \frac{DE}{F} * 100$$

6.- PENDIENTE:

$$m = \frac{nt(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{nt(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

7.- ORDENADA:

$$b = \frac{(\Sigma y) - (m)(\Sigma x)}{nt}$$

## 2. PRECISIÓN DEL SISTEMA: CÁLCULOS

1.- Tabular los resultados.

Y1, Y2, Y3, ... YN

2.- Cálculos preliminares:

$$\Sigma Y = Y1 + Y2 + Y3 + \dots + Yn$$

$$\Sigma Y^2 = Y1^2 + Y2^2 + Y3^2 + \dots + Yn^2$$

$$Y = \frac{\Sigma Y}{N}$$

$$DE = \sqrt{\frac{N(\Sigma Y^2) - (\Sigma Y)^2}{N(N-1)}}$$

3.- Cálculos finales para el coeficiente de variación:

$$CV = \frac{DE}{Y} * 100$$

### 3. LINEALIDAD DEL METODO: CÁLCULOS

A).- Cantidad adicionada - Cantidad recuperada

1.- Tabular los resultados con base al siguiente formato:

CANTIDAD ADICIONADA (X)	CANTIDAD RECUPERADA (Y)
X11, X12, ..., X1n X21, X22, ..., X2n	Y11, Y12, ..., Y1n Y21, Y22, ..., Y2n
Xt1, Xt2, ..., Xtn	Yt1, Yt2, ..., Ytn

t = Número de cantidades adicionadas

n = Número de replicaciones (cantidad recuperada) por cada cantidad adicionada.

NOTA: Para proceder a los siguientes cálculos, es necesario que el número de cantidades recuperadas (replicaciones) de cada cantidad adicionada, sean equivalentes.

2.- Cálculos preliminares:

$$\Sigma X = X11 + X12 + \dots + X1n + X21 + X22 + \dots + X2n + \dots + Xt1 + Xt2 + \dots + Xtn$$

$$\Sigma Y = Y11 + Y12 + \dots + Y1n + Y21 + Y22 + \dots + Y2n + \dots + Yt1 + Yt2 + \dots + Ytn$$

$$\Sigma X^2 = X11^2 + X12^2 + \dots + X1n^2 + X21^2 + X22^2 + \dots + X2n^2 + \dots + Xt1^2 + Xt2^2 + \dots +$$

$$\Sigma Y^2 = Y11^2 + Y12^2 + \dots + Y1n^2 + Y21^2 + Y22^2 + \dots + Y2n^2 + \dots + Yt1^2 + Yt2^2 + \dots +$$

$$Ytn^2$$

$$\Sigma XY = X11 \cdot Y11 + \dots + X1n \cdot Y1n + X21 \cdot Y21 + X22 \cdot Y22 + \dots + X2n \cdot Y2n + \dots +$$

$$Xt2 \cdot Yt2 + \dots + Xtn \cdot Ytn$$

3.- Cálculos finales:

PENDIENTE:

$$m = \frac{nt(\sum XY) - (\sum X) - (\sum Y)}{nt(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

ORDENADA:

$$b = \frac{\sum Y - m(\sum X)}{nt}$$

COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN:

$$r^2 = \frac{(nt(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y))^2}{(nt(\sum X^2) - (\sum X)^2)(nt(\sum Y^2) - (\sum Y)^2)}$$

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN:

$$r = \sqrt{r^2}$$

B).- Por ciento Recuperado.

Calcular el por ciento recuperado (R) para cada cantidad recuperada con la siguiente ecuación:

$$R = (Y/N) * 100$$

1.- Tabular los resultados:

$$R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$$

2.- Cálculos preliminares:

$$\sum R = R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$$

$$\sum R^2 = R_1^2, R_2^2, R_3^2, \dots, R_n^2$$

$$DE = \sqrt{\frac{N(\sum R^2) - (\sum R)^2}{N(N-1)}}$$

$$R = \frac{\sum R}{N}$$

3.- Calculos finales:

$$CV = (DE/\bar{R}) \times 100$$

Criterio.-

$$m \cong 1$$

$$b \cong 0$$

$$r \geq 0.99$$

$$r^2 \geq 0.98$$

$$C.V. \leq 3.0 \%$$

$$\bar{R} = 97.0 - 103.0 \%$$

Contraste de hipótesis para la pendiente:

$$H_0 : m = 1.0$$

$$H_a : m \neq 1.0$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{calc.} = \frac{(m-m_0) s_x (n-1.0)^{1/2}}{s_{y/x}}$$

Error típico:

$$s_{y/x} = \frac{\sqrt{(\sum y^2) - b(\sum y) - m(\sum xy)}}{n}$$

Error típico modificado:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{n}{n-2}} (s_{y/x})$$

Contraste de hipótesis para la ordenada:

Ho : b = 0.0

Ha : b ≠ 0.0

Estadígrafo de contraste:

$$t_{calc} = \frac{b-0.0}{S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2}}}$$

CRITERIO:

-Decisión estadística:

Si  $t(0.025, n-2) < t_{calc} < t(0.975, n-2)$

se acepta Ho.

Intervalo de confianza:

a) ORDENADA:

$$b \pm t_{\alpha/2} \cdot S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

b) PENDIENTE:

$$m \pm t_{\alpha/2} \cdot \frac{S_{y/x}}{S_x (n-1.0)^{1/2}}$$

#### 4. PRECISIÓN (reproducibilidad): CÁLCULOS

El siguiente procedimiento únicamente es aplicable cuando se utilicen dos días, dos analistas y tres determinaciones.

1. Tabular los resultados con base en el siguiente formato:

DÍA	ANALISTA	
	1	2
1	Y111	Y211
	Y112	Y212
	Y113	Y213
2	Y121	Y221
	Y122	Y222
	Y123	Y223

2. Cálculos preliminares:

$$\Sigma y = y_{111} + y_{112} + y_{113} + y_{121} + \dots + y_{223}$$

$$\Sigma y^2 = y_{111}^2 + y_{112}^2 + y_{113}^2 + y_{121}^2 + \dots + y_{223}^2$$

$$y = \frac{\Sigma y}{N}$$

$$DE = \sqrt{\frac{N(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2}{N(N-1)}}$$

N = número total de determinaciones (en este caso específico N = 12 )

3. Cálculos finales:

$$CV = (DE/Y) \times 100$$

El modelo estadístico para el estudio de la reproducibilidad es el siguiente modelo cruzado:

$$Y_{ijk} = \mu + A_i + B_j + AB_{ij} + E_k(ij)$$

donde:

$Y_{ijk}$  = al recobro experimental asociado al k-ésimo placebo adicionado en el j-ésimo día para el i-ésimo analista.

$\mu$  = a la media general.

$A_i$  = efecto del i-ésimo analista sobre el recobro experimental  $i=1...a$ .

$B_j$  = efecto del j-ésimo día sobre el recobro experimental  $j=1...b$ .

$AB_{ij}$  = efecto de la interacción i-ésimo analista, j-ésimo día sobre el recobro experimental.

$E_k(ij)$  = error experimental  $k=1...r$ . (2)(3)

Una prueba estadística adicional para la prueba de precisión es la siguiente:

1).- Calcular la suma de las combinaciones analista-día ( $Y_{1j}$ ):

$$Y_{11} = Y_{111} + Y_{112} + Y_{113}$$

$$Y_{12} = Y_{121} + Y_{122} + Y_{123}$$

$$Y_{21} = Y_{211} + Y_{212} + Y_{213}$$

$$Y_{22} = Y_{221} + Y_{222} + Y_{223}$$

2).- Calcular la suma para cada analista ( $Y_{i..}$ ):

$$Y_{1..} = Y_{111} + Y_{112} + Y_{113} + Y_{121} + Y_{122} + Y_{123}$$

$$Y_{2..} = Y_{211} + Y_{212} + Y_{213} + Y_{221} + Y_{222} + Y_{223}$$



3).- Calcular la suma total (Y...):

$$Y... = Y_{1..} + Y_{2..}$$

4).- Calcular la suma del cuadrado de cada analista de cada día:

$$\sum Y_{ij}^2 = (Y_{11.})^2 + (Y_{12.})^2 + (Y_{21.})^2 + (Y_{22.})^2 \dots$$

5).- Calcular la sumas del cuadrado de cada analista en los dos días:

$$(\sum Y_{i..})^2 = (Y_{1..})^2 + (Y_{2..})^2 \dots$$

6).- Calcular la suma de cada dato elevado al cuadrado:

$$\sum \sum (Y_{ijk})^2 = (Y_{111})^2 + (Y_{112})^2 + (Y_{113})^2 + \dots + (Y_{221})^2 + (Y_{222})^2 + (Y_{223})^2$$

7).- Calcular la suma de cuadrados del analista (SCa), efecto del factor analista, con la siguiente fórmula:

$$SCa = \frac{\sum Y_{i..}^2}{dr} - \frac{Y^2 \dots}{adr}$$

8).- Calcular la suma de cuadrados del día y el analista (SCd), con la siguiente fórmula:

$$SCa = \frac{\sum \sum Y_{ij.}^2}{r} - \frac{\sum Y_{i..}^2}{dr}$$

9).- Calcular la suma de cuadrados del error (SCe) con la siguiente fórmula:

$$SCe = \sum \sum y_{ij}^2 - \frac{\sum y_{ij}^2}{r}$$

10).- Con los datos anteriores construir la tabla de análisis de varianza (ANADEVA)

Fuente de var.	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Fcalc	Ftab(F0.05)
Analista	gla= a-1	ECa	MCa= ECa/gla	Fa= MCa/MCd	Fgla/gld
Día	gld= (d-1)a	ECd	MCD= ECd/gld	Fd= MCD/MCa	Fgld/gle
Error	gle= (n-1)ad	ECe	MCE= ECe/gle	-----	-----

**CRITERIO:**

Si Fa es menor que Ftab, el método analítico es reproducible por los analistas.

Si Fa es mayor que Ftab, el método analítico no es reproducible por los analistas.

Si Fd es menor que Ftab, el método analítico es reproducible en distintos días por un mismo analista.

Si Fd es mayor que Ftab, el método analítico no es reproducible en distintos días por un mismo analista.

## 5. EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100%: CÁLCULOS

1. Tabular los resultados del porcentaje recuperado (R) con base al siguiente formato:

$$R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$$

2. Cálculos preliminares:

$$\Sigma R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_n$$

$$\Sigma R^2 = R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 + \dots + R_n^2$$

$$\bar{R} = \frac{\Sigma R}{N}$$

$$DE = \sqrt{\frac{N(\Sigma R^2) - (\Sigma R)^2}{N(N-1)}}$$

3. Cálculos finales:

Coefficiente de variación

$$CV = (DE / \bar{R}) \times 100$$

Hipótesis a contrastar:

$$H_0(\mu=100)$$

$$H_0(\mu \neq 100)$$

Estadístico de contraste:

$$t_{\text{calc}} = \frac{(\bar{R}-100)}{(DE/\sqrt{N})}$$

Decisión estadística:

Si  $t(0.025, n-1) < t_{\text{calc}} < t(0.975, n-1)$

El método se considera exacto.

Intervalo de confianza para la media:

$$\bar{R} \pm t(0.975, n-1) DE/(N)^{1/2}$$

## 6. ESTABILIDAD DE LA MUESTRA: CÁLCULOS

1. Tabular los resultados en base al siguiente formato y calcular los resultados indicados:

INICIAL	CONDICIÓN/TIEMPO		
	1	2	m
Y1	Y4	Y7	Yn-2
Y2	Y5	Y8	Yn-1
Y3	Y6	Y9	Yn

2. Cálculos preliminares para el intervalo de confianza:

MEDIA	$\bar{Y}_0$	$\bar{Y}_1$	$\bar{Y}_2$	$\bar{Y}_M$
VARIANZA	$S_0^2$	$S_1^2$	$S_2^2$	$S_m^2$

Varianza ponderada:

$$Sp1^2 = \frac{2S_0^2 + 2S_1^2}{2(c + 1)}$$

$$Sp2^2 = \frac{2S_0^2 + 2S_2^2}{2(c + 1)}$$

$$Spm^2 = \frac{2S_0^2 + 2S_m^2}{2(c + 1)}$$

3. Cálculos finales para el intervalo de confianza:

Para cada condición x tiempo:

$$IC = (Y_i - Y_0) \pm t_{\alpha} \cdot \sqrt{(Sp_i^2) \cdot \left(\frac{2}{3}\right)}$$

donde:

$t_{\alpha}$  = Valor de la t de Dunnett con "c" comparaciones y  $2(c+1)$  grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.

4. Cálculos preliminares para el coeficiente de variación:  
Para cada condición/tiempo/muestra, calcular el factor (I) con la siguiente fórmula:

$$I = \frac{(\text{análisis muestra/condición/tiempo})_i}{(\text{análisis inicial})_i}$$

$$I_1 = \frac{Y_4}{Y_1} \times 100 \quad I_2 = \frac{Y_5}{Y_2} \times 100 \quad I_3 = \frac{Y_6}{Y_3} \times 100$$

$$I_4 = \frac{Y_7}{Y_1} \times 100 \quad I_5 = \frac{Y_8}{Y_2} \times 100 \quad I_6 = \frac{Y_9}{Y_3} \times 100$$

$$I_7 = \frac{Y_{n-2}}{Y_1} \times 100 \quad I_8 = \frac{Y_{n-1}}{Y_2} \times 100 \quad I_9 = \frac{Y_n}{Y_3} \times 100$$

Para cada condición/tiempo calcular la media del factor (I) con la siguiente fórmula:

$$I = \frac{\Sigma I(\text{condición/tiempo})}{n}$$

Donde:

N = número de muestras por cada condición/tiempo

$$I_1 = \frac{I_1 + I_2 + I_3}{3}$$

$$I_2 = \frac{I_4 + I_5 + I_6}{3}$$

$$I_3 = \frac{I_7 + I_8 + I_9}{3}$$

La media del factor (I) para cada condición/tiempo deberá cumplir con los siguientes criterios:

METODO

VALOR DE  $\bar{I}$

Químico, espectrofotométrico  
y potenciométrico

97% - 103%

# BIBLIOGRAFÍA



## XI. BIBLIOGRAFÍA

1. Hernández J.M. "Manejo de los residuos peligrosos en México", Ecología Industrial, Muni-comunicaciones, S.A. de C.V., México 1994; p. 1-31.
2. Diario Oficial de la Federación, "Ley General del equilibrio ecológico y protección al ambiente, México, 1988.
3. Diario Oficial de la Federación, NMX-AA-058 "Análisis de agua determinación de cianuros, Método colorimétrico y Método volumétrico". Dirección General de Normas. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial; p. 1-14.
4. Diario Oficial de la Federación, 18 de octubre de 1993 NOM-CCA-031/ECOL-1993. "Establece los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal"; p. 1-7.
5. Norma Oficial Mexicana. NOM-AA-58 "Análisis de aguas. Determinación de cianuros. Método colorimétrico". Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. 1978; p 1-12.
6. APHA, AWWA, WPCF, "Standars Methods for the examination of water and wastewater", 18th edition, USA 1992; p. 4-23 - 4-48.
7. American Society for testing and material. Annual Book of ASTM Standars. Vol. 11.02. D2036-87. Philadelphia, 1989; p. 98-114.
8. Merck 1990, Instructivo de uso para la determinación de cianuro; Aquaquant 14417,14429, Microquant 14798, Spectroquant 14800; Merck, E. Frankfurter Str., D-6100 Darmstadt, Postfach 4119; p. 1-4
9. Minear R.A., "Water analysis", Ed. Academic Press, USA 1982; p. 43-44.
10. Camp, R.T. and Robert M.L., "Water and its impurities", Ed. Hutchinson and Ross Inc., USA. 1974; p. 104-120.
11. Doudoroff, P. "Some experiments on the toxicity of complex cyanide to fish". Sewage and industrial wastes, (1956), 28 (8); 1020.
12. Schneieder, C.R. and Freund H. "Determination of low levels hidrocyanic acid", Analytical Chemistry, (1962), 34:69.

13. Claeys, R. and Freud, H. "Chromatographic separation of HCN", *Environmental Science & Technology*, vol. 2,(6), 1968; p. 458.
14. Montgomery, H.A.C. "Determination of free hydrogen cyanide in river water", *Analyst*, vol. 94, 1969; p. 284.
15. Nelson, K.H. and Lysyj, L. "Analysis of water for molecular hydrogen cyanide", *Journal of the Water Pollution Control Federation*, vol 43, (5), 1971; p. 284.
16. Kruse, J.M. and Thibault, L.E. "Determination of free cyanide in ferro and ferricyanides". *Analytical Chemistry*, vol. 45, 1973; p. 2260.
17. Zillich, J.A. "Toxicity of combined chlorine residuals to fresh water fish", *Journal of the Water Pollution Control Federation*, vol. 44, (2), February 1972; p. 212.
18. Gary, D. and James, E. "Instrumental Analysis", ed. Allen and Bacon Inc., USA, 1989; p. 13-44.
19. D.Miogley and K.Torance; "Potentiometric water analysis", Ed. John Wiley & Sons. USA, 1978; p. 298-312.
20. Laitiven A. and Harris E.V. "Análisis químico", Ed. Reverté, S.A., España 1982; p. 253-271.
21. Ewing G.W. "Instrumental methods of chemical analysis". Ed. Mc Graw Hill Book Company. 5a. edición. USA 1985; p. 274-288.
22. Vassos B.H. and Ewing G.W. "Electroquímica analítica". Ed. Limusa, México 1987; p. 67-68.
23. Willard H. "Instrumental methods of analysis". Ed. Wadsworth Publishing Company, 7a. Ed., USA, (1988);p. 682-690.
24. Braun R.D. "Introduction to chemical analysis". Ed. Mc Graw Hill Book Company. 2a. Ed. USA, 1985; p. 262-272.
25. EPA (Environmental Protection Agency) test methods, technical addition to methods for chemical analysis of water and wastes. (EPA-600/4-79-020), Method 335; p. 335.1-335.3-3.
26. Orion Research Inc. "Cyanide ion electrode instruction manual", Cambridge, Mass., 1990; p. 1-22.
27. Bernal J.L., Pardo R. and Rodríguez J.M., "Determination of cyanide in the presence of mercaptans with a selective electrode". *Analytical Chemical Act* 20, 1980; p. 367-370.

28. Klaratoth and Erno Pungor, "Determination of cyanides with ion selective membrane electrodes". Analytical Chemical Act 51, 1970; p. 221-230.

29. Clysters H., Adams F. and Verbeek F. "Potentiometric determinations with the silver sulfide membrane electrode, part I, Determination of cyanide. Analytical Chemical Act 83, 1976; p. 27-28.

30. Gratzl M., Rakias F., Horvai G., Toth K. and Pungor E. "Effect of the pH on the response of the cyanide ion selective electrode". Analytical Chemical Act 102, m1978; p. 85-90.

31. Mascini M. "Influence of the pH on the response of a cyanide ion selective membrane electrode". Analytical Chemical Acta, 45:3, 1973; p. 614-615.

32. Taylor, J.K. "Validation of analytical methods", Analytical Chemical Act 55 (6), 1983; p. 600-608A.

33. Secretaria de Salubridad y Asistencia. Validación de métodos analíticos; Comité de elaboración de guías oficiales de validación de la Dirección General de control de insumos para la salud, México, 1990; p. 1-72.

34. Alcantara A.P. "Validación de métodos analíticos." Curso impartido en los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial, México, 1993; p. 1-30.

35. Diario Oficial de la Federación, viernes 24 de marzo de 1995. NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias; p. 29-32

36. Analytical Technology Inc., Catálogo de Productos de Laboratorio y Análisis de Campo, Boston Mass., 1995; p. 5-7.