

00524
155



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE XANTATO
AMILICO DE POTASIO, DESARROLLO Y VALIDACION.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIÓLOGO

P R E S E N T A :

JUAN MANUEL RODRIGUEZ QUIJANO



MEXICO, D. F.



**EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



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).

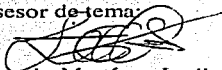
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente	Profa. MARÍA DEL SOCORRO ALPÍZAR RAMOS
Vocal	Profa. ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN
Secretario	Prof. LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES
1er Suplente	Profa. HONORIA FUENTES SIXTOS
2do Suplente	Prof. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

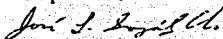
Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA)
Instituto de Geografía, UNAM.

Asesor de tema:



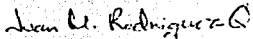
M. en C. Gerardo Martínez Jardines

Supervisor técnico:



Dr. José Luz González Chávez

Sustentante:



Juan Manuel Rodríguez Quijano



Agradecimientos

A Dios, que me ha permitido realizar mis metas.

A la UNAM y a la Facultad de Química.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, Instituto de Geografía, UNAM.

A la organización Alemana GTZ-México, por medio de su representante el Dr. Bertrán Nagel.

A CONACYT proyecto J27848T, a DGAPA-PAPITT (UNAM) proyecto IN206399 y al Consorcio Minero Benito Juárez-Peña Colorada.

A Ginny por las recomendaciones y apoyo brindado durante la realización del presente trabajo.

Al Dr. José Luz González Chávez por su tiempo, recomendaciones y el apoyo incondicional prestado durante la realización del presente trabajo.

Al M. en C. Gerardo Martínez Jardines por haberme brindado su confianza, paciencia y su valioso tiempo durante el desarrollo de este trabajo.

A la Dr. Agueda Ceniceros Gómez por su tiempo y sus acertadas recomendaciones durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Joachim Busch por el apoyo prestado para la realización del presente trabajo.

A todos los miembros de LAFQA.

A todos los miembros del jurado evaluador por su tiempo y las atinadas recomendaciones para el presente trabajo.

Dedicatorias

A mis padres, que siempre me apoyaron e inculcaron los deseos de superación que hoy me llevan a alcanzar esta meta.

A mi mejor amigo, por que sin la confianza que puso en mi, sin sus platicas de aliento, sin sus regaños de amigo y sin todo el apoyo que me brindo, mi carrera y el presente trabajo nunca se hubieran culminado. Muchas gracias, Gerardo.

A Mariana, por que es quien me hace seguir adelante.

A Lupe, por todo el apoyo brindado durante todo este tiempo.

A todos y cada uno de mis amigos por que son parte de este trabajo.

A mis hermanos, por su apoyo y por confiar en mi.

A toda mi familia, que estuvo al tanto de mi formación y siempre confiaron en mi.

A todos los miembros del laboratorio de control de calidad de Schwabe México, por esas palabras de aliento para ver el presente trabajo terminado.

ÍNDICE

1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Antecedentes	3
3.1 Xantatos	3
3.1.1 Generalidades	3
3.1.2 Usos	5
3.1.3 Toxicidad	6
3.2 Técnicas de análisis de xantatos	8
3.2.1 Vía húmeda	8
3.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	9
3.2.3 Electroquímica	9
3.2.4 Espectroscopía de masas	10
3.2.5 Electroforesis capilar	11
3.2.6 Espectroscopía de UV/Vis	11
3.3 Generalidades de espectroscopía de UV-Vis	12
3.3.1 Análisis cualitativo	13
3.3.2 Análisis cuantitativo	14
3.3.3 Ley de Lambert-Beer	14
3.3.4 Instrumentación básica de un espectrofotómetro	16
3.4 Antecedentes de validación	17
3.4.1 Selectividad/especificidad	19
3.4.2 Límite de detección	19
3.4.3 Límite de cuantificación	20
3.4.4 Linealidad	20

3.4.5 Intervalo lineal	20
3.4.6 Intervalo de trabajo	21
3.4.7 Exactitud	21
3.4.8 Precisión	21
3.4.8.1 Repetibilidad	22
3.4.8.2 Precisión intermedia	22
3.4.8.3 Reproducibilidad	23
3.4.9 Robustez	23
3.4.10 Recobro (reactividad cruzada)	23
4. Objetivos	24
5. Parte experimental	25
5.1 Reactivos y equipos	25
5.2 Soluciones	25
5.3 Desarrollo del método	26
5.3.1 Purificación del xantato amflico de potasio	26
5.3.2 Caracterización del producto	26
5.3.3 Determinación de la pureza del xantato amflico de potasio	27
5.3.4 Verificación de desempeño del equipo	27
5.3.5 Intervalo lineal	28
5.3.6 Límite de detección	28
5.3.7 Límite de cuantificación	29
5.3.8 Intervalo de trabajo	29
5.4 Validación	30
5.4.1 Precisión	30
5.4.2 Exactitud	30
5.4.3 Especificidad (interferencias)	31

f

6. Resultados y discusión	32
6.1 Desarrollo del método	32
6.1.1 Purificación del xantato amílico de potasio	32
6.1.2 Caracterización del producto	32
6.1.2.1 Espectroscopía de UV/Visible	32
6.1.2.2 Espectroscopía de infrarrojo	33
6.1.3 Determinación de la pureza del xantato amílico de potasio	34
6.1.4 Verificación de desempeño del equipo	36
6.1.5 Intervalo lineal	38
6.1.6 Límite de detección	41
6.1.7 Límite de cuantificación	42
6.1.8 Intervalo de trabajo	42
6.2 Validación	43
6.2.1 Precisión	43
6.2.2 Exactitud	45
6.2.2.1 Recobro	46
6.2.3 Especificidad (interferencias)	47
7. Conclusiones	49
8. Bibliografía	51

1 RESUMEN

En esta tesis se describe el desarrollo y validación de una metodología por espectroscopía de UV-Vis para el análisis de xantato amílico de potasio en disoluciones acuosas. Realizando los estudios necesarios se encontró que el xantato presenta su máximo de absorción a 301 nm, característico para el ion xantato.

Para la implementación de dicho método fue necesario contar con un estándar de xantato amílico de potasio. Debido a que en el mercado no existe dicho estándar la primera etapa de este trabajo consistió en preparar dicho material. La preparación de dicho material fue a partir de xantato grado industrial, el cual fue purificado mediante un proceso de recristalización por par de disolventes; posteriormente se evaluó su pureza mediante una titulación iodométrica, la pureza obtenida fue de 97.8%.

Durante el desarrollo y la validación del método los parámetros evaluados arrojaron los siguientes resultados: intervalo lineal de 0.08 a 45.0 ppm con un coeficiente de correlación r^2 de 0.9997, límite de detección de 0.0241 ppm, límite de cuantificación de 0.121 ppm, intervalo de trabajo de 0.1 a 0.7 ppm, precisión del método para un punto intermedio del intervalo de trabajo ≤ 2.62 %, exactitud del método calculada como % de recobro para una concentración de 0.1 ppm es de 97.8% y para una concentración de 0.4 ppm es de 98.5 %. Por último se evaluó experimentalmente la posible interferencia de Fe a una concentración de 1, 2 y 3 ppm, encontrándose que a 1 ppm no hay ningún efecto; sin embargo, a concentraciones mayores sí se observa un efecto en la respuesta.

2 INTRODUCCIÓN

Esta tesis forma parte de un proyecto de la industria minera, cuyo objetivo es el estudio y control de efluentes empleados en el proceso de flotación. Tal es el caso de los xantatos ampliamente usados en la minería y que desafortunadamente representan riesgos ambientales.

Los xantatos son sales metálicas de los ácidos ditiocarbónicos. Su principal uso es como agentes colectores en los procesos de flotación de minerales sulfurados.

Durante dicho proceso el xantato se une a los minerales sulfurados; sin embargo dicha unión no es completamente eficiente. Cuando se mezcla el xantato con la pulpa de flotación una parte es adsorbida por el mineral y pasa a formar parte de la fase sólida; mientras que la otra sección queda en solución. Los xantatos que quedan en solución son los que finalmente se encuentran en los efluentes generados durante el proceso, siendo éstos la parte de mayor problema e interés desde el punto de vista ambiental.

Diversos estudios reportan toxicidad de estos compuesto hacia los peces y otros tipos de vida acuática, también se reportan investigaciones acerca de la toxicidad de los productos de descomposición de los xantatos. Debido a esto, es necesario contar con métodos analíticos que permitan su cuantificación de manera exacta y precisa.

El propósito de esta tesis es desarrollar y validar una metodología por espectroscopía de UV-Vis, que sirva como alternativa en el monitoreo de xantato amfílico de potasio en efluentes generados en los procesos de flotación a concentraciones mayores a 0.2 ppm, valor que representa grandes riesgos para la biota donde los jales son depositados.

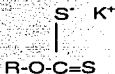
3 ANTECEDENTES

3.1 Xantatos

3.1.1 Generalidades

Los xantatos son sales de los O-ésteres de los ácidos ditiocarbónicos con una cadena CO-alquílica o arílica y una CS⁻ con un ion metálico. La información sobre los xantatos es limitada en extensión y disponibilidad, como ha sido observada por muchos investigadores, los cuales han contribuido en este fondo común de conocimientos (Jasim and Tjalve, 1986).

Las sales de metales alcalinos de monoalquil ésteres de los ácidos ditiocarbónicos, presentan la siguiente fórmula estructural.



En el caso del xantato amílico de potasio.

R= mezcla de grupos alquilo formados por:



Los xantatos son sustancias cristalinas con un olor característico, debido a la ínfima presencia de mercaptanos. El nombre xantato tiene un origen griego, proviene de la palabra "xanthos" que significa amarillo, ya que las tonalidades de las diferentes especies varían desde el blanco hasta el amarillo; este último es el más común.

Los xantatos son comúnmente usados en la minería en el proceso de flotación para el enriquecimiento de metales. También son utilizados para aumentar la viscosidad en el proceso de fabricación de rayón y en la vulcanización de caucho (Jasim and Tjalve, 1986).

Como compuestos heteropolares que contienen azufre, los xantatos forman complejos hidrofóbicos con los metales pesados (Block and Glynn, 1992), por otra parte se degradan a sulfuro de carbono y su alcohol correspondiente en condiciones ácidas (Jasim and Tjalve, 1986, Andersen et al., 1989).

Cuando los xantatos solubles están presentes en un ambiente rico en especies oxidantes como iones metálicos (por ejemplo, Fe (III) o Cu (II)), u oxígeno), el xantato pierde electrones y pasa a dixantogenato (Weiss, 1985).

El xantato se vende en forma comercial como: polvo, pellet o en solución. La pureza del producto sólido varía del 60% al 90%, dependiendo del estándar del fabricante y de las condiciones de empaque y almacenamiento. Las impurezas proceden de las sustancias que no reaccionaron durante la preparación del xantato, de su oxidación por el aire o dióxido de carbono y de su reacción de hidrólisis debido a la humedad del ambiente.

Cuando se almacenan durante tiempos prolongados, los xantatos se oxidan y producen alguno o varios de los siguientes compuestos: sulfuros, sulfitos, sulfatos y dixantogenatos (Harris, 1987).

De acuerdo a Harris (1987), en 1980 se consumieron en todo el mundo 52000 ton. de xantato. Mientras que Hu *et al.* (1991) indica que en la flotación se utilizaron más de 11000 ton. métricas, de las cuales el 40% correspondió a xantato isopropílico de sodio, 35% al etílico de sodio, 15% al secbutílico y el 10% al amfílico de potasio.

En México, en 1995 se importaron 20 972 ton. de xantato amfílico de potasio (SECOFI 1996) y se produjeron en el país 3 500 toneladas.

3.1.2 Usos

Los xantatos durante muchos años permanecieron como una curiosidad de laboratorio ya que no tenían ninguna aplicación, siendo alrededor de 1900, cuando son utilizados en la industria hulera para la vulcanización del caucho, dándoseles un uso médico y además se comenzaron a emplear en la agricultura, debido a sus propiedades fungicidas e insecticidas muy eficientes (Davis et al, 1976).

Para los años veinte se descubren las propiedades de los xantatos como agentes colectores en procesos de flotación dentro de la industria minera (Keller, 1925).

Para 1971 se encontró una nueva aplicación de los xantatos. En la agricultura se descubrió que el disulfuro de carbono es un inhibidor potente de la nitrificación (Powlson y Jenkinson, 1971; Ashworth et al, 1977). Debido a esto, es posible reducir la contaminación por nitrato en aguas subterráneas como consecuencia de la nitrificación autotrófica en lugares de agricultura intensa.

En 1984 se publica el uso de un derivado de xantato (triciclodecán-9-il-xantogenato (D609)), como anticancerígeno y antiviral (Saur et al, 1984; Artmann et al, 1985).

En años pasados se descubrió que los xantatos tienen aplicaciones distintas, una de éstas es en la fabricación del rayón, como intermediario en forma de xantato de celulosa (Jasim y Tjalve, 1986).

Recientemente se publicaron estudios realizados con sales de potasio de diversos xantatos, que presentan la capacidad de inhibir actividades enzimáticas de los citocromos P-450 (Yanev et al, 1999).

3.1.3 Toxicidad

Debido a su cinética de degradación y a la presencia del oxígeno del medio ambiente, así como el medio acuoso que brinda la presa de jales, los xantatos se hidrolizan y descomponen desprendiendo cantidades considerables de CS_2 , siendo éste altamente tóxico, así como otros subproductos formados en la descomposición de éstos.

Los xantatos son generalmente tóxicos para la vida acuática debido a su fuerte potencial iónico, como sal soluble, los xantatos forman complejos con los iones metálicos, como pueden ser cadmio, plomo y cromo presentes en el agua, estos compuestos pueden ser transferidos a través de las agallas de los peces aún en mayor cantidad que el mismo ion metálico, lo cual facilita el movimiento de metales en membranas biológicas, aumentando su biodisponibilidad (Block, 1986 y 1991, Tare 1992).

En los estudios realizados sobre los efectos de los xantatos de potasio en medios acuáticos, se encontró que la concentración umbral (a la cual se empiezan a notar los efectos tóxicos) es de 0.2 mg/L para el xantato isoamílico. Los efectos que se presentan en los peces por una intoxicación crónica son alteraciones en los tejidos, ya que ocurren reacciones de óxido-reducción, y por cambios patológicos en hígado, riñón, estómago y sistema nervioso central (Dominguez, 1997).

Algunos de los estudios fueron realizados con la especie trucha arcoiris, con dos diferentes xantatos, dando como resultado las siguientes DL50.

Cuadro 3.1. Comparación de la dosis letal media entre dos diferentes xantatos para la trucha arcoiris.

Compuesto	DL ₅₀ mg/L
Xantato etílico de sodio	0.17
Xantato amilico de potasio	1.0

(Fuerstenau, 1980).

Para los animales de sangre caliente el xantato amilico de potasio en exposiciones agudas se considera poco tóxico (DL₅₀ oral rata 400 – 700 mg/Kg peso) (Sax, 1992).

En diferentes estudios que se han realizado para conocer los efectos de los xantatos en los medios acuáticos, se ha encontrado que causan: una considerable reducción en el contenido de clorofila de las algas, del plancton, de la concentración de oxígeno del agua y de las poblaciones del fitoplancton, siendo clasificados como contaminantes dañinos para los microorganismos (Xu, 1991). Además, también afectan a las plantas acuáticas disminuyendo la cantidad de hojas y la longitud de la raíz.

3.2 Técnicas de análisis de xantatos

En la literatura consultada se encontraron las siguientes técnicas para el estudio y análisis de los xantatos.

- ✓ Vía húmeda (titulación)
- ✓ Cromatografía líquida de alta resolución
- ✓ Electroquímica
- ✓ Espectrometría de masas
- ✓ Electroforesis capilar
- ✓ Espectroscopía por UV-Vis

3.2.1 Vía húmeda

La titulación fue una de las primeras técnicas analíticas utilizadas para la cuantificación de xantatos, esta técnica se basa en la descomposición del xantato en medio ácido, el procedimiento consiste en agregar una cantidad conocida de ácido a una muestra de xantato. Posteriormente se titula el exceso de ácido con una base de concentración conocida y por diferencia se calcula la concentración de xantato (Berger, 1952).

También se encuentra reportado un método de titulación fotométrica para diversos xantatos, está basado en la formación de complejos de transferencia de carga, utilizando cloranil como acomplejante y cuantificado en una longitud de onda de 415 nm (Verma et al, 1999).

Además, se encuentran reportados otros métodos como son: titulación con detección potenciométrica del punto final (Maurice, 1956) y utilizando sus propiedades óxido-reductoras se pueden realizar titulaciones redox, como por ejemplo, utilizar yodo para producir el dixantógeno correspondiente (Krishnan y Ramachandran, 1970).

Estos métodos pueden ser utilizados para la determinación de xantatos en matrices muy bien definidas y con altas concentraciones, ya que en matrices complejas y concentraciones muy pequeñas (sub-ppm) su uso es muy restringido,

debido a su baja especificidad. Cabe mencionar que las propiedades óxido reductoras son utilizadas también para la determinación de su pureza.

3.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Uno de los primeros métodos desarrollados para el análisis de xantatos con un sistema de HPLC fue reportado por Hasty (1976, 1977). En este método los xantatos eran analizados en forma indirecta, ya que se determinaba el dixantogenato tras la oxidación del xantato con yodo, este método utilizaba un detector UV. El límite de detección reportado para el etilidixantogenato es de 0.32 ppm.

Posteriormente se desarrollaron nuevas técnicas, las cuales consisten en lo siguiente; cromatografía de fase reversa en la cual la fase móvil reportada es metanol-agua (Zhou, 1988; Zhou, et al, 1989). Para la separación y determinación de xantatos en mezclas de soluciones residuales de flotación, los mismos investigadores desarrollaron una técnica basada en HPLC de fase normal (Zhou et al, 1990). En esta técnica el xantato es determinado en forma indirecta por la formación del dixantogenato por la oxidación con yodo, seguido de una extracción con hexano. El límite de detección reportado por este método para el octilxantato de potasio es de 9.76 ppm.

3.2.3 Electroquímica

Dentro de los métodos electroquímicos reportados se encuentran una gran variedad de ellos, enfocados a las diferentes variantes que presenta la polarografía. Por mencionar algunos citaremos los más comunes.

Uno de los primeros métodos reportados en la literatura, es el análisis de xantatos por polarografía clásica, en el cual se utilizó NaOH/KCl en presencia de eosina para la determinación de etil e isoamilxantato. Con este método se trabajó en un intervalo de concentración de 8 a 400 ppm para el etilxantato de potasio y de 10.1 a 505 ppm para el isoamilxantato de potasio (Sun y Holzmann, 1957).

Otro método reportado es el análisis de xantatos por polarografía diferencial de pulsos de barrido rápido (Bond y Sztajer, 1976). En este método se determinó xantato propílico de potasio, utilizando Et_4NClO_4 0.1 M en acetona como electrolito soporte, el intervalo de concentración en donde se verifica una respuesta lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración es 0.10-1740 ppm.

Otro de los métodos reportados consiste en polarografía diferencial de pulsos, con el cual se trabajó en un intervalo de 1.60 a 320 ppm, para la determinación de xantato etílico de potasio en disolución acuosa (Leppinen y Vahtila, 1986).

De los estudios realizados recientemente se encontró un método por voltamperometría de redisolución catódica con xantato amílico de potasio, utilizando NaOH 0.05 M como electrolito soporte. Este método da como concentración mínima detectable 4.79 ppb con un tiempo de depósito de 350 s (Zamora, 2001).

3.2.4 Espectroscopía de masas

Una de las nuevas técnicas usadas en los últimos años para el análisis de xantatos, consiste en la ionización por bombardeo atómico rápido con iones negativos (Fourie y Kruger, 1993). Esta técnica permite elucidar estructuras de algunos xantatos.

Otro método utilizando esta técnica permite el análisis de una mezcla de xantatos, utilizando una fase gaseosa en la cual es posible alcanzar un límite de detección del orden de subfemtomol (Shi et al, 1998).

Desgraciadamente no se encuentra información de estudios realizados en matrices complejas, además de que este tipo de técnicas son muy costosas y sofisticadas, por lo cual resulta muy difícil su implementación.

3.2.5 Electroforesis capilar

La electroforesis capilar resulta ser una técnica relativamente nueva en el estudio de agentes de flotación, este método ha sido utilizado en el estudio de xantatos (principalmente etilxantato) en matrices acuosas de una mina de estaño (Hissner et al, 1999). Este método utiliza una técnica especial de inyección con detección por UV, los límites de detección para la técnica de inyección hidrodinámica fueron de 400 a 1500 ppb, los cuales disminuyeron al modificar la técnica de inyección (inyección electrocinética) de 10 a 40 ppb. Una de las ventajas más marcadas de este método es que la muestra no necesita alguna preparación especial. Además que dicho método presenta una buena precisión.

3.2.6 Espectroscopía UV/Vis

Una de las técnicas más antiguamente usadas fue la espectroscopía UV/Vis, ya que de acuerdo a la opinión de varios autores como Millican (1979 y 1983), Fuerstenau (1976, 1980 y 1990), Iwasaki (1958 y 1960) y Domínguez (1997), entre otros, es muy sensible y su manejo es muy sencillo.

Los primeros métodos de análisis de xantatos reportados por espectroscopía UV/Vis (Iwasaki, 1958 y 1960), fueron usados para el estudio de cinéticas de degradación de xantato etílico de potasio en medio ácido. Unos años más tarde se empezó a usar esta técnica para el estudio y comportamiento de xantatos en solución (Pomianowski and Leja 1963).

Otro artículo encontrado de años siguientes utiliza esta técnica para el estudio de la estabilidad del ion amilxantato en función del pH, utilizando esta información para crear modelos y compararlo con el ion etilxantato (Donato, 1987).

3.3 Generalidades de espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurre en átomos, moléculas y otras especies químicas. Esta absorción o emisión se encuentra asociada a los cambios de estados energéticos que la caracterizan, la espectroscopía puede utilizarse con fines tanto de identificación, como de cuantificación.

A la energía radiante se le puede considerar como una onda que viaja a la velocidad de la luz y tiene como características propias una frecuencia (ν), una longitud de onda (λ) y los efectos que produce sobre la materia.

En la naturaleza existen diferentes ondas electromagnéticas que en conjunto constituyen una enorme gama de energía radiante conocida como espectro electromagnético. Éste incluye desde rayos cósmicos con longitudes de onda tan pequeñas como 10^{-9} nanómetros (nm) hasta las ondas de radio con longitudes superiores a los 1000 Km.

La radiación Ultravioleta-Visible (UV/vis) es una manifestación de una pequeña porción del espectro electromagnético cuyo intervalo de longitud de onda va de 10 a 780 nm. A la vez esta porción se divide en ultravioleta lejano (10-200 nm), ultravioleta cercano (200-400nm) y visible (400-800 nm).

Origen del espectro de absorción.

La energía electrónica asociada con la radiación de un fotón se expresa en la ecuación:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

donde: E=energía [ergios]

h= constante de Planck [$6.62 \cdot 10^{-27}$ ergios/seg.]

ν = frecuencia [ciclos/seg.]

c= velocidad de la luz [$3 \cdot 10^{10}$ cm/seg.]

λ = longitud de onda [cm]

Cuando la radiación pasa a través de una sustancia semitransparente, la radiación se transmite parcialmente. La resultante es reflejada o absorbida, esto dependerá del tipo de sustancia y de la longitud de onda. En esta técnica la radiación absorbida es la de mayor interés. Desafortunadamente no existe un método de medición directa de la radiación absorbida, por lo que se recurre a métodos indirectos, como la medición de la radiación que no fue absorbida por una muestra al hacerle incidir un haz de luz, siendo la absorbancia la diferencia entre la luz que incide y la luz que se trasmite. Si la intensidad de la luz absorbida que se obtiene de la luz transmitida se graficara como una función de la longitud de onda, se obtendría el espectro de absorción de la sustancia. Esta absorción selectiva es la base de aplicación de la espectroscopía para el análisis cualitativo y cuantitativo.

3.3.1 Análisis cualitativo

La absorción de un fotón por una molécula da como resultado un incremento en su energía. Este incremento es exactamente igual a la energía del fotón $\Delta E = h\nu$. Cuando un electrón de una molécula que inicialmente se encuentra en estado basal E_0 interacciona con la luz, su contenido energético se eleva a estados superiores o excitados E_1 , el cual al regresar a su estado basal libera el exceso de energía conocido como quantum. Algunos experimentos demuestran que los cambios de energía producidos por la absorción de luz no son continuos sino que suceden en paquetes de energía discretos llamados quantum. El quantum es característico de cada especie absorbente.

Así, la energía de un fotón corresponde precisamente a la diferencia entre dos estados de energía característicos de la molécula. Es decir, se requiere una cantidad de energía específica para subir de nivel, por lo tanto la longitud de onda de máxima absorción (aquella donde ocurre la transición electrónica) en el caso de radiaciones en la región Ultravioleta Visible, se puede correlacionar con los tipos de enlace de la especie absorbente en estudio, pues son los electrones de enlace los que absorben este tipo de energía.

Con base en lo anterior, los métodos espectroscópicos que utilizan la radiación ultravioleta-visible como energía excitante, proporcionan datos que predicen insaturaciones, sistemas conjugados o grupos funcionales, lo que los hace selectivos para el análisis cualitativo de compuestos cuyos enlaces producen absorción. Estos enlaces pertenecen a los compuestos con heteroátomos que tienen electrones de antienlace de O, N, S y P, metales de transición y grupos funcionales con enlaces π conjugados denominados "grupos cromóforos" como es el caso del xantato amílico de potasio.

3.3.2 Análisis cuantitativo

La radiación incidente puede ser absorbida por la muestra; puede igualmente reflejarse en la superficie del contenedor de la muestra (celda) o esparcirse si hay partículas dispersantes en la muestra o ralladuras en las paredes de la celda. La cantidad de radiación transmitida por la muestra es aquella que no se absorbe, refleja o dispersa. De tal forma que si por las características de la celda y de la solución, no se presentan los fenómenos de dispersión ni de refracción de la radiación, la cantidad de energía transmitida es función únicamente de la cantidad de energía absorbida por las moléculas de interés.

El análisis cuantitativo en la espectroscopía, se basa en las leyes de la absorción de la energía radiante.

3.3.3 Ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer señala que una onda (radiación) proveniente de un haz de luz monocromática va a ser absorbida por una muestra que esté a una concentración constante, la potencia que tenga esta onda al salir de la muestra dependerá de la cantidad de moléculas que encuentre a su paso y que sean capaces de absorberla. Lo anterior se cumple siempre y cuando la longitud de onda de esta radiación incidente sea constante, al igual que la distancia que atraviese (espesor de la celda). A la relación que existe entre la potencia con la

que entra la radiación (P_0) y la potencia transmitida (o no absorbida, P), se le conoce como transmitancia

$$T = \frac{P}{P_0}$$

La combinación del espesor de la celda y la concentración se representa matemáticamente en la ley de Beer. Esta ley describe que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración c y al espesor de la celda b . Esta relación se expresa por

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{Ley de Beer}$$

En la que a es una constante de proporcionalidad denominada coeficiente de absortividad. La magnitud de a dependerá de las unidades utilizadas para b y c . Comúnmente b se expresa en centímetros, y c en gramos por litro. Entonces el coeficiente de absortividad tiene unidades de $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Cuando la concentración se expresa en mol por litro, y la longitud de la celda en centímetros, el coeficiente de absortividad se denomina; coeficiente de absortividad molar y se representa con el símbolo característico ϵ . Así pues, cuando b se da en centímetros y c en moles por litros.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

En la que ϵ tiene unidades de $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

La absortividad a (coeficiente de absortividad) es una característica propia de cada sustancia que depende de ciertas condiciones definidas de longitud de onda, disolvente, temperatura y otros parámetros. En esencia, la absortividad es una medida de la fuerza de absorción de una sustancia dada a una longitud de onda específica.

$$\text{Absorbancia} = \log T^{-1} = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \log \frac{P_0}{P} = a * b * c$$

donde **a** = absortividad

b = espesor de la celda

c = concentración

P₀ = luz incidente

P = luz transmitida

De la ecuación de Lambert y Beer se puede concluir que conociendo el trayecto óptico, el coeficiente de absortividad y midiendo la absorbancia o el % de transmitancia de la muestra se puede conocer la concentración.

3.3.4 Instrumentación básica de un espectrofotómetro

Entre los componentes esenciales de un espectrofotómetro se incluyen; una fuente de radiación, monocromador, compartimiento de celdas, detector, amplificador y lector. Los últimos tres integran el sistema fotométrico.

La luz que proviene de la fuente entra al monocromador aislando una banda espectral para continuar hacia la muestra. Dependiendo del grado de interacción, proceso de absorción; parte de la radiación es transmitida al detector donde se genera una señal eléctrica proporcional al nivel óptico. Esta señal será amplificada y registrada por un lector apropiado.

Las tres fuentes de radiación más utilizadas son la lámpara de tungsteno (su radiación es útil en la región visible e infrarrojo cercano), la de deuterio (para la región de ultravioleta 200-400 nm) y la de arco de xenón (provee una radiación continua de alta intensidad en toda la región de UV-Vis). Desafortunadamente esta última tiende a ser inestable y por lo tanto es menos confiable.

La parte fundamental de la que depende la calidad de un espectrofotómetro es el monocromador. El monocromador acepta la luz proveniente de la fuente, la dispersa de acuerdo a la longitud de onda con ayuda de rejillas de difracción y selectivamente la deja pasar a través de una abertura estrecha (slit), este haz de luz de longitud de onda específica es el que llega a la muestra. Puesto que a las rejillas de difracción se les considera el corazón del monocromador, éstas se describen a continuación: Una rejilla se asemeja a un espejo rallado con líneas finas paralelas, cuando un haz de luz choca con la superficie sucede la flexión, para cada longitud de onda hay un ángulo de refracción, dependiendo del número de líneas por milímetro de superficie de la rejilla, será la resolución del aparato, así que, a mayor número de líneas por milímetro se obtendrá mejor resolución pues el aparato tendrá mayor capacidad de seleccionar longitud de onda (1000-300 ranuras por milímetro).

Con respecto al detector, éste debe convertir el poder óptico en una señal eléctrica y con un mínimo de nivel de ruido; esto debe hacerse uniformemente sobre un amplio intervalo espectral con una respuesta lineal. El detector más común es el fotomultiplicador.

Existen dos tipos de espectrofotómetros de UV-Vis; de un sólo haz y de doble haz. Este último se caracteriza por dividir el haz de luz en dos, uno dirigido a la muestra y el otro dirigido a la referencia, lo que lo hace un instrumento más confiable pues compensa los cambios en la fuente y el detector.

3.4 Antecedentes de validación

La validación de un método de prueba, es el proceso mediante el cual se establecen los parámetros característicos o características de desempeño y las limitaciones de un método, además de la identificación de factores que pudieran afectar estos parámetros y su grado de influencia. Este enfoque es aplicable cuando se requiere que el método sea aplicado en la resolución de un problema

específico. En general se debe dar respuesta a las siguientes preguntas. ¿Qué analitos pueden ser determinados, en qué matrices, en la presencia de cuáles interferentes? ¿Dentro de estas condiciones, qué niveles de precisión y exactitud son alcanzables? (Eurachem Guide, 1998).

La validación, también se define como el proceso para verificar que un método es adecuado al propósito para el que se requiere, por ejemplo para resolver un problema analítico particular (Eurachem Guide, 1998).

Se deben validar los métodos de prueba cuando:

- ❖ Se desarrolla un nuevo método
- ❖ Se incorporan al método mejoras o se extiende su alcance a nuevos problemas
- ❖ Existen cambios en el tiempo detectados por controles de calidad
- ❖ El método se usa en un laboratorio diferente, con diferentes analistas o diferentes equipos
- ❖ Se requiera la comparación de un nuevo método contra uno estándar

En el desarrollo de nuevos métodos, la validación será la más completa posible e incluirá un plan de validación que puede ser paralelo o complementario al plan de desarrollo del método.

En la determinación de parámetros característicos del método, no existe un procedimiento específico para llevar a cabo una validación.

Dependiendo de los alcances requeridos de la misma, se incluirán o no y analizarán a diferentes grados de profundidad los parámetros característicos, teniendo en mente que hay que eficientizar tiempo y costos.

3.4.1 Selectividad/especificidad

Selectividad.

Es la capacidad de un método para determinar exacta y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en la matriz de la muestra bajo las condiciones especificadas de la prueba (NATA Tech Note# 13).

Es la capacidad para valorar inequívocamente el analito en la presencia de componentes que puedan suponerse están presentes. Típicamente esto puede incluir impurezas, productos de degradación, la propia matriz, etc., (ICH-Q2A, 1995).

Especificidad.

Capacidad del método para medir sólo aquello que se intenta medir (AOAC-PVMC).

3.4.2 Límite de detección (LD)

Algunas definiciones encontradas en la literatura son:

El contenido mínimo que puede ser medido o detectado con seguridad estadística razonable (AOAC-PVMC).

Concentración mínima de analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada bajo las mismas condiciones establecidas en la prueba (NATA Tech. Note #13).

El límite de detección, expresado en concentración CL, o la cantidad qL, se obtiene de la medición más pequeña XL, que puede ser detectada con certeza razonable en un determinado procedimiento analítico. El valor de XL se obtiene de la ecuación:

$$XL=Xbl+KSbl$$

Xbl es la media de los valores del blanco, Sbl es la desviación estándar del blanco y K es un factor numérico elegido conforme al nivel de confianza deseado (IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985).

Es la cantidad mínima de analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificado como un valor exacto (ICH-Q2A, 1995).

3.4.3 Límite de cuantificación (LC)

Algunas definiciones encontradas en la literatura son:

Contenido igual o mayor que el punto de mínima concentración de la curva de calibración (AOAC-PVMC).

El LC es un parámetro característico que expresa la capacidad de un método de medición para cuantificar adecuadamente un analito.

La capacidad para cuantificar se expresa generalmente en términos de la señal o del valor (verdadero) del analito que arrojará estimaciones con una RSD específica comúnmente de 10% .

Así: $LC = KQ\sigma_Q$.

Donde: LC= límite de cuantificación, σ_Q = desviación estándar de ese punto, y KQ= es el multiplicador cuyo recíproco equivale al RSD seleccionado. El valor estándar de la IUPAC es 10 (IUPAC "Orange" Book).

Es la cantidad mínima de analito en una muestra que puede ser determinada con una precisión y exactitud confiable. El límite de cuantificación es un parámetro de un método cuantitativo para niveles bajos del compuesto en las matrices problema (ICH-Q2A, 1995).

3.4.4 Linealidad

Es la capacidad para obtener resultados de prueba que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra (ICH-Q2A, 1995).

3.4.5 Intervalo lineal

El intervalo lineal, es el intervalo de concentraciones de analito sobre el cual el método arroja resultados proporcionales a la concentración del analito (AOAC-PVMC).

3.4.6 Intervalo de trabajo

Intervalo de trabajo, es la serie de valores del mesurado para los cuales el error de medición del instrumento se encuentra dentro de los límites especificados (IUPAC "Orange" Book).

3.4.7 Exactitud

Algunas definiciones encontradas en la literatura son:

Grado de aproximación entre los resultados de prueba y los valores de referencia aceptados. Se evalúa por medio del sesgo.

"Una cantidad que se refiere a las diferencias entre la media de una serie de resultados o de un resultado individual que se acepta como verdadero o correcto para la cantidad que se mide" (IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985).

La exactitud de un procedimiento analítico, se expresa como la cercanía de un valor determinado contra un valor aceptado como verdadero o de referencia (ICH-Q2A, 1995).

3.4.8 Precisión

Algunas definiciones encontradas en la literatura son:

Grado de aproximación entre resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas (ISO 3534-1).

Una medición de la reproducibilidad de las mediciones en una serie de datos, esto es, de la dispersión de la serie con respecto a su valor central (IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985).

La precisión de un procedimiento analítico expresa la cercanía de concordancia (grado de dispersión) entre una serie de mediciones obtenidas de múltiples muestreos de una misma muestra homogénea bajo las condiciones prescritas.

La precisión puede ser considerada para tres niveles: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.

La precisión de un procedimiento analítico es usualmente expresada como la varianza, desviación estándar o coeficiente de variación de una serie de mediciones.

3.4.8.1 Repetibilidad

Precisión bajo condiciones de repetibilidad: Condiciones donde los resultados de prueba independientes se obtuvieron con el mismo método, sobre materiales de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo analista, usando el mismo equipo, dentro de intervalos de tiempo cortos (ISO 3534-1).

La repetibilidad puede establecerse para los resultados de prueba o para el instrumento de medición, expresada en desviación estándar, varianza o coeficiente de variación. Es conveniente construir los intervalos de confianza cuyos límites, establecen los criterios de aceptación- rechazo.

La repetibilidad expresa la precisión bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo. Es también llamada precisión intra-ensayo.

3.4.8.2 Precisión intermedia

Expresa la variación dentro del laboratorio: diferente día, diferente analista, diferente equipo.

3.4.8.3 Reproducibilidad

Expresa la precisión entre laboratorios (estudios usualmente de colaboración aplicados a la estandarización de metodología) (ICH-Q2A, 1995).

3.4.9 Robustez

Se establece por pruebas inter-laboratorio para estudiar el comportamiento de un proceso analítico cuando se introducen pequeños cambios en las condiciones ambientales y/o operativas, similares a las que podrían presentarse en ambientes de prueba diferentes. Las pruebas de robustez permiten obtener información sobre los efectos de cambios mínimos de manera rápida y sistemática (AOAC-PVMC).

La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad para mantenerse inafectado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y provee una indicación de su confiabilidad bajo uso normal (ICH Q2A,CPMP/ICH/381/95).

3.4.10 Recobro (reactividad cruzada)

Reactividad cruzada: respuesta (del método) hacia componentes análogos, metabolitos u otros componentes indeseados que pueden estar presentes en la matriz (AOAC-PVMC).

Recobro: La fracción de analito añadido a una muestra (muestra fortificada o "spiked") antes del análisis, el porcentaje de recobro entre muestra fortificada y no fortificada se calcula:

$$\%R = [(CF-CU)/CA] * 100$$

CF= concentración del analito en la muestra fortificada.

CU= concentración del analito en la muestra no fortificada.

CA= concentración del analito añadida (Valor medido, no determinado por el método) en la muestra fortificada (AOAC-PVMC).

4 OBJETIVOS

- 4.1 Desarrollar una técnica analítica que nos permita monitorear la concentración de xantato amílico de potasio residual generado durante procesos de flotación en un intervalo de concentración de 0.2 ppm a 0.4 ppm.
- 4.2 Elaborar un estándar de referencia de xantato amílico de potasio de pureza aceptable para el desarrollo experimental planteado.
- 4.3 A partir de la validación del método desarrollado, demostrar que cumple con los parámetros propuestos, los cuales se mencionan en seguida:
 - ❖ Intervalo lineal.
 - ❖ Límite de detección.
 - ❖ Límite de cuantificación.
 - ❖ Intervalo de trabajo.
 - ❖ Especificidad (interferencias).
 - ❖ Precisión medida como repetibilidad.
 - ❖ Exactitud medida como repetibilidad y como por ciento de recobro.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos y equipos

- Acetona, reactivo A.C.S. 99.6 % de Mallinckrodt
- Éter isopropílico, reactivo A.C.S. 99.6 % de Mallinckrodt
- Xantato amilico de potasio, reactivo industrial de Alkemin
- Agua desionizada
- Agua de proceso (agua del grifo del complejo minero)
- Dicromato de potasio, reactivo analítico 99.9% J.T. Baker
- Ácido sulfúrico, reactivo analítico 99.7 % Merck
- Tiosulfato de sodio, reactivo analítico 99.9 % Merck
- Sulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), reactivo analítico 99.9% J.T.Baker
- Yodato de potasio, reactivo analítico 99.9% Merck
- Yoduro de potasio, reactivo analítico 99.8 % Merck
- Yodo resublimado, reactivo analítico QP J.T. Baker
- Espectrofotómetro UV/Visible modelo CARY E 3 de Varían
- Espectrofotómetro de Infrarrojo modelo Impact 410 de Nicolet
- Potenciómetro modelo 720 de Beckman
- Electrodo de platino
- Electrodo de plata/cloruro de plata

5.2 Soluciones

- Solución de 4 ppm de xantato amilico de potasio
- Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N
- Solución de ácido sulfúrico 2 N
- Solución de ácido sulfúrico 0.005 M
- Solución de yodo 0.1 N
- Solución de dicromato de potasio 60.06 ppm
- Solución stock de xantato amilico de potasio 100 ppm

5.3 Desarrollo del método

5.3.1 Purificación de xantato amílico de potasio

Ésta se llevó a cabo por medio de una doble recrystalización por par de disolventes, utilizando acetona y éter isopropílico.

Se colocó en vaso de precipitados un peso conocido de xantato grado industrial en una relación 10:100 p/v en acetona. Posteriormente se calentó suavemente para favorecer la solubilidad del xantato, una vez disuelto se realizó una filtración rápida en caliente. Para favorecer la precipitación del xantato, al filtrado obtenido se le agregó éter isopropílico en la misma proporción en la que se agregó la acetona. Una vez precipitado el xantato se realizó una filtración al vacío, realizando 3 lavados con 15 mL de cloroformo.

5.3.2 Caracterización del producto

Una vez obtenido el producto (sólido cristalino amarillo) se caracterizó por medio de las siguientes técnicas.

- ❖ *Espectroscopía de UV/Visible.* Se preparó una solución de 4 ppm de xantato amílico de potasio y se realizó un barrido en el rango de longitud de onda de 200 a 350 nm, una vez obtenido el espectro se comparó con lo reportado en la literatura
- ❖ *Espectroscopía de Infrarrojo.* Esta caracterización se realizó por medio de la técnica de pastilla, la cual consiste en mezclar la muestra con KBr en una relación de 1: 50. La mezcla se lleva a cabo en un mortero de ágata triturando ésta hasta un tamaño de partícula fino y uniforme. Posteriormente se colocan aproximadamente 20 mg

en la pastilladora y se comprime hasta obtener una pastilla transparente, la cual fue leída en el equipo de IR. Una vez obtenido el espectro se analizó y se comparó con lo reportado en la literatura.

5.3.3 Determinación de la pureza del xantato amílico de potasio

Valoración del xantato amílico de potasio.

El procedimiento experimental fue el siguiente, se pesaron $290 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ de xantato amílico de potasio, posteriormente se pasaron a un matraz erlenmeyer de 250 mL y se agregaron 100 mL de agua destilada. Una vez disueltos y con agitación constante se titularon con la solución de yodo 0.1N, la titulación se siguió potenciométricamente utilizando como electrodo de trabajo platino y como electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).

5.3.4 Verificación de desempeño del equipo (calificación)

Esta se realizó por dos diferentes métodos.

a) *Según el fabricante del equipo*

Esta verificación se realizó mediante un software de auto calibración instalado en el equipo. Los parámetros que se analizaron fueron los siguientes:

- Precisión de la longitud de onda
- Reproducibilidad de la longitud de onda
- Espesor de la línea base
- Ruido fotométrico

Una vez que el software analiza estos parámetros genera un informe en el cual compara los valores obtenidos con los establecidos de fábrica.

b) Según F.E.U.M. (Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos)

El procedimiento consiste en la verificación de la escala fotométrica, esto se llevó a cabo haciendo un barrido de una solución de referencia de dicromato de potasio de 60.06 ppm en un rango de longitud de onda de 200 a 400 nm, utilizando la absorbancia de los máximos obtenidos para calcular el coeficiente de absortividad molar y compararlos con valores reportados en la misma F.E.U.M.

5.3.5 Intervalo lineal

Se prepararon 10 series de 15 concentraciones diferentes en un intervalo de 0.08 a 70 ppm y se leyeron a una longitud de onda de 301 nm, el procedimiento fue el siguiente, se preparó una solución stock de 100 ppm y por dilución se prepararon los diferentes puntos de la curva. Los resultados obtenidos se evaluaron tanto visual como estadísticamente para determinar el intervalo en el cual el método tiene un comportamiento lineal (la respuesta es proporcional a la concentración).

5.3.6 Límite de detección (LMD)

El LMD se determinó de acuerdo al procedimiento establecido en el capítulo 1 de "control de calidad de la agencia de protección al ambiente" (EPA por sus siglas en inglés).

El procedimiento para determinar el ruido en la medición fue de la siguiente forma:

Se prepararon 10 blancos a los cuales se les determinó su absorbancia. Los datos obtenidos fueron procesados y se obtuvo su desviación estándar (s). El ruido de la medición corresponde a la desviación estándar.

Considerando la relación establecida por EPA:

Señal/ Ruido = 3 – 5, donde tomamos el valor de 3.

Se determinó el límite de detección estimado (LDEM):

$$\text{LDEM} = \text{señal} = 3 \text{ ruido} = 3 s$$

Una vez determinado el LDEM, de acuerdo a lo establecido por EPA, se prepararon 7 blancos fortificados a la concentración de 3 veces el LDEM. Estos blancos fueron analizados con el espectrofotómetro de UV-Vis. Los datos obtenidos fueron procesados y se calculó su desviación estándar (s') empleando ésta para determinar el LDM con la siguiente ecuación.

$$\text{LDM} = s' \cdot t(99\%, g.l.=6)$$

5.3.7 Límite de cuantificación (LC)

Este se determinó según EPA mediante la ecuación:

$$\text{LC} = 5 \cdot s'$$

La desviación estándar corresponde a la obtenida a partir del análisis de los 7 blancos fortificados empleados para determinar el LMD.

5.3.8 Intervalo de trabajo

Se determinó mediante 10 curvas de calibración en las siguientes concentraciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, y 0.7 ppm. El procedimiento fue el siguiente:

Se preparó una solución madre de 100 ppm de xantato amílico de potasio para cada una de las curvas, de la cual por dilución se prepararon los diferentes niveles de la curva.

5.4 Validación

5.4.1 Precisión

Este parámetro se evaluó a partir la repetibilidad, y se realizó de tres formas diferentes:

- a) Como repetibilidad a partir del análisis de 10 muestras fortificadas a una concentración de 0.4 ppm y analizadas con el método propuesto.
- b) Como repetibilidad de los datos obtenidos en la determinación del % de recobro.
- c) Como repetibilidad en cada uno de los niveles de la curva de calibración, utilizando los valores obtenidos en las 10 curvas de calibración y los diferentes niveles del intervalo de trabajo (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 ppm).

5.4.2 Exactitud

Se evaluó de dos formas diferentes:

- a) A partir de 10 muestras fortificadas para una concentración de 0.4 ppm, se determinó la concentración de cada una de ellas con el método establecido. La exactitud se evaluó utilizando la prueba de t (comparación de una media contra un valor de referencia).
- b) Por otra parte se evaluó a partir del cálculo del % de recobro para dos diferentes concentraciones 0.1 y 0.4 ppm de xantato.

El procedimiento consistió en preparar muestras fortificadas a una concentración de 0.1 y 0.4 ppm, las cuales fueron leídas con el método propuesto.

5.4.3 Especificidad (Interferencias)

Para la determinación de este parámetro se prepararon 9 muestras fortificadas para 2 puntos diferentes de la curva (0.2 y 0.4 ppm de xantato) con una concentración de 1, 2 y 3 ppm de Fe(II) y se leyeron a 301 nm, determinando la concentración de xantato por interpolación en una curva de calibración en el intervalo de trabajo.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Desarrollo del método

6.1.1 Purificación del xantato amílico de potasio

Debido a que se trata de un compuesto de baja pureza y ya que no existe en el mercado un estándar de dicho material, fue necesario obtener un compuesto de la mayor pureza posible para usarlo como material de referencia en el presente trabajo.

Utilizando la técnica reportada en la literatura (Sun y Holzmann, 1957), se obtiene un producto cristalino de color amarillo, olor característico y un rendimiento del 8.0 al 10.0 %.

6.1.2 Caracterización del producto

6.1.2.1 Espectroscopía de UV/Visible

La figura 6.1 muestra el espectro de UV-Vis de una disolución de xantato amílico de potasio. En el espectro obtenido se pueden observar dos máximos de absorción en 220 nm y 301 nm, coincidiendo éstos con lo reportado en la literatura (Pomianowski and Leja, 1963).

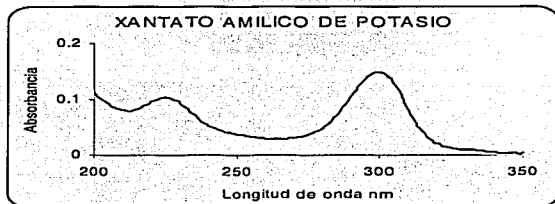


Figura 6.1 Espectro de una disolución de 4ppm de xantato amílico de potasio.

6.1.2.2 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 6.2 se muestra el espectro de infrarrojo (IR) obtenido a partir del xantato amilico de potasio purificado.

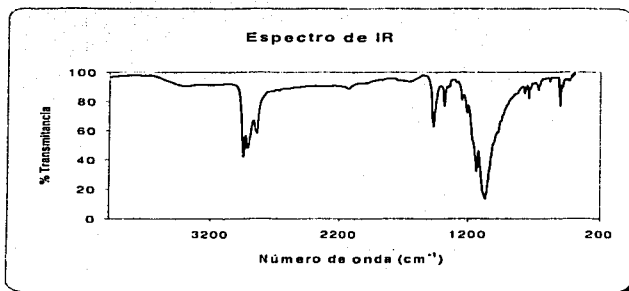


Figura 6.2 Espectro de infrarrojo por técnica de pastilla en KBr del xantato amilico de potasio.

Las principales bandas se presentan en la tabla 6.1, así como el tipo de vibraciones que las producen.

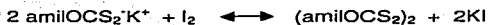
Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
2957	Estiramiento CH ₃
1461	Deformación asimétrica CH ₃
1379	Deformación simétrica CH ₃
1136	Vibración C-O-C
1073	Estiramiento C=S

Tabla 6.1 Vibraciones características del xantato amilico de potasio.

Los espectros y las bandas de absorción obtenidos corresponden a lo reportado en la literatura para este compuesto (Zamora, 2001).

6.1.3 Determinación de la pureza del xantato amilico de potasio

La pureza del xantato amilico de potasio se determinó por medio de una titulación yodométrica, la cual se monitoreó potenciométricamente de acuerdo a la siguiente ecuación:



La figura 6.3 muestra una gráfica característica del monitoreo de la titulación potenciométrica del xantato amilico de potasio. Se puede observar que la titulación es cuantitativa, como lo muestra el salto de potencial ($\Delta E \approx 400$ mV) en el punto de equivalencia.

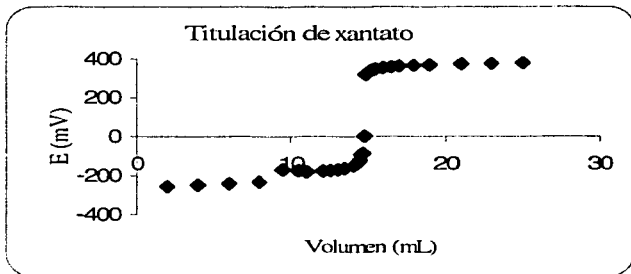


Figura 6.3. Curva de titulación potenciométrica de xantato con yodo 0.1 N.

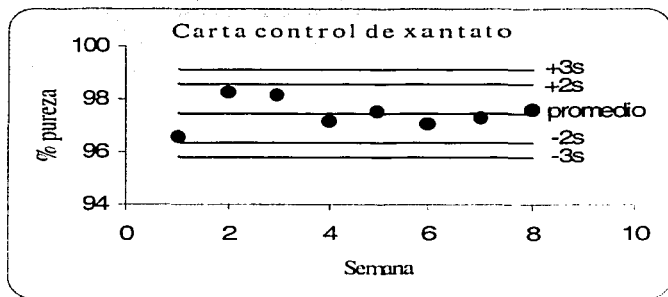
TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

La pureza obtenida con este método fue la siguiente:

n	7
Promedio	97.8 %
Desv. Est.	1.00
% C.V.	1.03
$t_{(95\%, n-1)}$	2.45
I.C.	96.8% a 98.7%

Para asegurar la pureza del estándar se llevó a cabo un monitoreo de ésta durante el tiempo que duró el presente trabajo.

La figura 6.4 representa la carta control del monitoreo realizado. La carta control se construyó a partir de los datos obtenidos del análisis de la pureza. Se puede observar que el estándar se mantuvo estable durante el tiempo en que se desarrolló el trabajo.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 6.4 Carta Control de la pureza del xantato purificado.

6.1.4 Verificación de desempeño del equipo (calificación)

Dentro del desarrollo o uso de un método analítico la generación de resultados confiables resulta ser crítica para la funcionalidad de dicho método. Una de las formas de asegurar dicha confiabilidad en los resultados, es verificar cada una de las variables que intervienen en el proceso de medición. La calificación del equipo es una de las variables que se deben considerar al inicio de cualquier proceso de medición. A continuación se presenta la calificación del equipo (espectrofotómetro de UV-Vis) utilizado en el presente trabajo, la cual consistió de dos etapas:

Etapla 1. Método a partir de la autocalibración del equipo.

Esta etapa consistió en la autocalibración del equipo a partir de un software instalado en el equipo por el fabricante.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

PRUEBA	ESPECIFICACIÓN	RESULTADO	DICTAMEN
EXACTITUD DE LONGITUD DE ONDA			
a 656.1 nm	655.9 – 656.30	655.92 nm	Pasa
a 486.0 nm	485.80 – 486.20	485.82 nm	Pasa
REPRODUCIBILIDAD DE LONGITUD DE ONDA			
a 656.1 nm	< 0.08 nm	0.02 nm	Pasa
ESTABILIDAD DE LA LINEA BASE			
	< 0.0020 Abs	0.0003 Abs	Pasa
RUIDO FOTOMÉTRICO			
ABS a 500 nm	<0.000060 Abs	0.000027 Abs	Pasa

Analizando los resultados obtenidos por el programa de autocalificación, se determina que el equipo se encuentra dentro de especificaciones, por lo que podemos decir que los resultados generados son confiables.

Etapa 2. Método según la F.E.U.M. (MGA 0361).

Según la Farmacopea Mexicana se recomienda verificar 2 diferentes parámetros para la calibración de un espectrofotómetro, la escala de longitud de onda y la escala fotométrica. Debido a que la verificación de la escala de longitud de onda se realiza con filtros de holmio, los cuales tienen un alto costo y un bajo uso dentro del laboratorio, esta prueba no se realizó; sin embargo, esta prueba fue realizada un mes atrás dentro del programa anual de mantenimiento del equipo. El informe del mantenimiento del equipo mostró que la prueba para la verificación de la escala de longitud de onda se encuentra dentro de especificaciones.

La verificación de la escala fotométrica, se realizó de acuerdo al procedimiento establecido a partir de una solución de dicromato de potasio (que contiene exactamente 60,06 mg en 1000 mL de una solución de 0.005 molar de ácido sulfúrico, leídas en una celda de 1 cm) y comparando los resultados de los valores de extinción específica obtenidos con los reportados en la literatura.

La tabla 6.2 muestra los resultados obtenidos. Se puede observar que dicho parámetro cumple con las especificaciones establecidas.

Longitud de onda	235 nm (Mínimo)	257 nm (Máximo)	313 nm (Mínimo)	350 nm (Máximo)
A Teórica	0.748	0.865	0.292	0.640
Tolerancia aceptada	0.740 – 0.756	0.856 – 0.874	0.289 – 0.295	0.634 – 0.646
$E^{1\%}_{1cm}$ Teórico	124.54	144.02	48.62	106.56
A Experimental	0.754	0.865	0.293	0.642
$E^{1\%}_{1cm}$ Experimental	124.41	144.02	48.78	106.89

Tabla 6.2 Verificación de la escala fotométrica.

Analizando los resultados obtenidos en los dos diferentes métodos de calibración del equipo podemos decir, que éste se encuentra dentro de especificaciones, por lo cual se asegura la generación de resultados confiables.

6.1.5 Intervalo lineal

La figura 6.5 muestra la relación que existe entre concentración y absorbancia, para los diferentes niveles de la curva. Se observa que la relación lineal se conserva hasta aproximadamente 45 ppm en su límite superior.

De manera más estricta el límite inferior debe corresponder al límite de cuantificación del método. Este valor se discutirá más adelante (6.2.4).

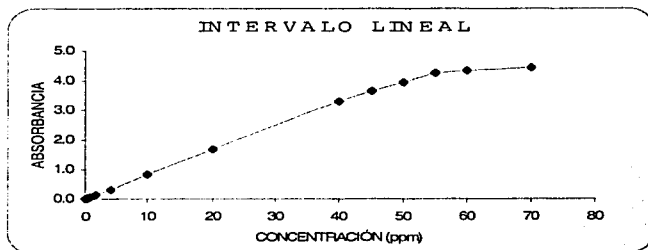


Figura 6.5 Determinación del intervalo lineal en la determinación de xantato por UV-Vis.

Por otra parte, el límite superior se determinó a partir de las siguientes consideraciones:

a) Inspección visual de la figura 6.5

Por inspección visual de la figura 6.5 se determinó que el intervalo lineal corresponde al presentado en la figura 6.6. Dicho intervalo se evaluó estadísticamente para confirmar su validez.

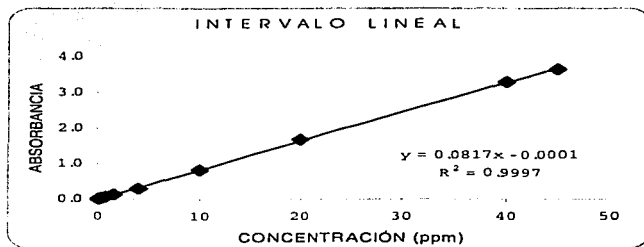


Figura 6.6 Intervalo lineal propuesto a partir de inspección visual, tomando el promedio de las 10 curvas analizadas.

b) Coeficiente de correlación

A partir de los puntos seleccionados por inspección visual se realizaron diferentes pruebas estadísticas para verificar la linealidad del intervalo propuesto.

El primer parámetro analizado fue el coeficiente de correlación r^2 . La siguiente tabla muestra el valor del coeficiente de correlación para la curva de la figura 6.6. El análisis realizado fue regresión lineal mediante el programa excel:

Estadísticas de la regresión	
coeficiente de correlación R²	0.9997
Observaciones	11

Como se puede observar el valor de r^2 muestra que existe una excelente correlación, lo cual indica que el intervalo propuesto por inspección visual presenta un comportamiento lineal.

d) Prueba t

Otro de los parámetros estadísticos usados para la confirmación de la linealidad del intervalo lineal propuesto por inspección visual fue la prueba de t (Miller y Miller, 1993). Los resultados obtenidos se muestran en seguida:

Ho: no existe correlación.

Ha: existe correlación.

Si $t_{calculada} > t_{tablas}$: se rechaza Ho

$$t = r(n-2)^{1/2} / (1-r^2)^{1/2}$$

$t_{calculada} = 189.36$

$t_{tablas(95\%)} = 2.26$

Ho se rechaza, por lo tanto existe correlación

d) Prueba F, análisis de varianza

La otra prueba usada para la evaluación de la linealidad fue la prueba de F a partir de un análisis de varianza realizado con excel. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	18.620	18.620	35850.89	1.62×10^{-17}
Residuos	9	0.005	0.001		
Total	10	18.625			

De acuerdo al valor de F comparado con el valor crítico, existe correlación lineal para los datos analizados.

6.1.6 Límite de Detección

Una vez determinada y comprobada la linealidad del método se calculó el límite de detección del método de acuerdo a lo sugerido por EPA.

Primero se determinó el Límite de Detección Estimado del Método (LDEM) de la siguiente manera:

Se consideraron las relaciones:

$$S/R = 3 \dots(1)$$

Donde,

S = señal

R = Ruido

y

$$LDEM = S \dots(2)$$

El ruido se determinó a partir de la desviación estándar (s) de las lecturas de absorbancia de 10 blancos, dando el siguiente resultado:

$$s = 0.0007$$

ya que:

$$R = s \dots(3)$$

Entonces de la ecuación (1) y la (3):

$$S = LDEM = 3 \cdot R = 0.0021$$

Expresado en concentración:

$$LDEM = 0.0021/m = 0.0021/0.0817 = 0.0260 \text{ mg/L}$$

Donde m es la pendiente de la curva promedio del intervalo lineal (fig. 6.6)

$$m = 0.0817$$

A partir de este resultado se prepararon 7 blancos fortificados a la concentración de 3 veces el LDEM, es decir a la concentración de 0.08 ppm, y se determinó su absorbancia. Con los datos obtenidos se obtuvo la desviación estándar empleada para calcular el Límite de Detección del Método (LDM) con la siguiente fórmula:

$$LDM = s' \cdot t(99\%, g.l.=6)$$

Donde,

s' = Desviación estándar de los 7 blancos fortificados a la concentración de 0.08 ppm y corresponde al siguiente valor: 0.0007

$$t(99\%, g.l.=6) = 3.36$$

$$LDM = s' \cdot t(99\%, g.l.=6) = 0.024 \text{ ppm}$$

6.1.7 Límite de Cuantificación

Tomando el valor obtenido para el límite de detección se calculó el límite de cuantificación según EPA, dando el siguiente resultado.

$$LCM = 5 \cdot LDM = 0.121 \text{ ppm}$$

El valor obtenido para el límite de cuantificación establece el límite inferior del intervalo lineal para este método.

De acuerdo a los objetivos planteados el límite de cuantificación cumple con nuestras necesidades ya que la concentración reportada en la literatura para un proceso de flotación experimental arrojó valores de 0.22 ppm (Dominguez, 1997), lo cual nos permite tomar el LC como el nivel más bajo dentro de nuestra curva de calibración permitiendo que dicha concentración caiga dentro de la misma.

6.1.8 Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo se define de acuerdo a las necesidades por las cuales fue diseñado el método de medición

En la literatura se menciona que la concentración de xantato esperada en las aguas residuales es de aproximadamente 0.4 ppm. Por otra parte se consideraron datos obtenidos de la determinación de xantato residual en un proceso de flotación experimental a nivel laboratorio de acuerdo a las condiciones

de operación en la industria minera (Domínguez, 1997). Este valor corresponde a aproximadamente 0.2 ppm.

De acuerdo a los valores antes citados el intervalo de trabajo considerado fue de 0.1 ppm a 0.7 ppm, el cual permitirá analizar las concentraciones esperadas en aguas residuales. La figura 6.7 representa la curva de calibración para el intervalo de trabajo establecido.

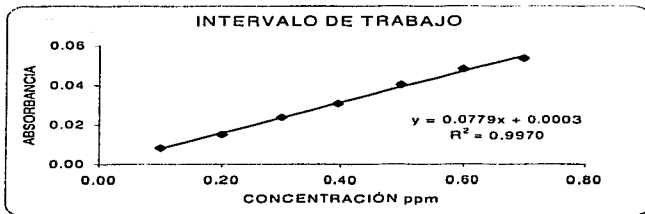


Figura 6.7 Intervalo de trabajo para la determinación de xantato en aguas residuales de procesos de flotación de la industria minera.

Dicho intervalo de trabajo permitirá el estudio de xantato en diferentes efluentes de procesos mineros. Para el estudio de concentraciones mayores a este intervalo se puede obrar por el uso de diluciones o la modificación de tal intervalo, ya que el método se comporta lineal hasta aproximadamente 45 ppm.

6.2 Validación

6.2.1 Precisión

Debido a limitaciones técnicas en el presente trabajo, únicamente se evaluó la precisión como repetibilidad, mismo equipo, mismo analista y tiempos cortos de análisis.

La precisión se evaluó a partir del Coeficiente de Variación para cada una de las concentraciones de la curva. Esto se realizó tomando los valores obtenidos en las 10 repeticiones para el intervalo de trabajo.

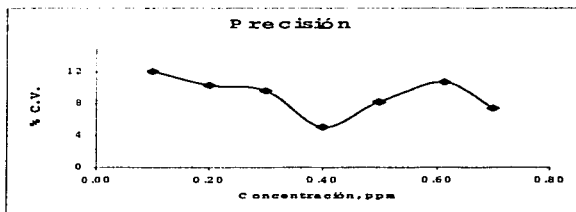


Figura 6.8 % C.V. = f (concentración de xantato).

La figura 6.8 muestra el comportamiento obtenido de los diferentes niveles de la curva de calibración con respecto al % C.V. Se puede observar que el % C.V. es alto a concentraciones altas; sin embargo la implementación del método generará datos y mejoras que permitirán reducir tal variación.

Por otra parte, también se evaluó la precisión a partir del análisis de 10 muestras adicionadas. Los resultados fueron los siguientes.

Promedio	0.393
n	10
s	0.01
%CV	2.62 %

Analizando los resultados anteriores, se puede decir que el sistema de medición es preciso, ya que el coeficiente de variación es aceptable y se encuentra dentro del rango recomendado para métodos espectrofotométricos (% C.V. ≤ 3 %).

6.2.2 Exactitud

Este parámetro se calculó a partir de muestras fortificadas para una concentración de 0.4 ppm. Los resultados obtenidos para 10 mediciones independientes, son los siguientes.

Promedio	0.393
n	10
s	0.01
E	1.77 %

Por otra parte estos resultados fueron evaluados por medio de las siguientes pruebas de significancia.

$$H_0: x = \mu$$

$$H_a: x \neq \mu$$

La hipótesis nula propone que no existe diferencia entre la media y el valor verdadero o real que corresponde a 0.4 ppm.

Realizando los cálculos correspondientes se tiene:

$$t = (x - \mu) / (s / \sqrt{n})$$

$$t = 0.22$$

$$t(95\%, n-1) = 2.26$$

Se acepta H_0 .

No hay evidencia de error sistemático

Analizando esta prueba estadística podemos darnos cuenta que no hay un efecto significativo de error sistemático, por lo que el método es exacto.

6.2.2.1 Recobro

Para este parámetro se tomaron dos concentraciones diferentes 0.1 y 0.4 ppm, la figura 6.8 muestra una carta control que representa el % de recobro para la concentración 0.1 ppm.



Los resultados obtenidos a partir de estos valores son los siguientes.

Concentración 0.1 ppm	
Promedio	97.81
s	1.81
% C.V.	1.85

Para esta concentración el porcentaje de recobro es aceptable y cae dentro de los parámetros de aceptación 97.0-103.0 %, para un método espectrofotométrico.

Para la concentración de 0.4 ppm los resultados fueron los siguientes.

Concentración 0.4 ppm	
Promedio	98.55
s	2.66
% C.V.	2.69

Analizando los diferentes resultados obtenidos, se puede observar que el recobro es muy aceptable, lo cual se puede traducir a que el método propuesto es confiable.

6.2.3 Especificidad (Interferencias)

Esta prueba se realizó con Fe (II) debido a que en pruebas realizadas en el laboratorio, así como en la literatura se ha demostrado que este elemento se encuentra en solución durante el proceso de flotación y puede presentar interferencias en el proceso de medición del xantato.

Partiendo de las concentraciones de Fe (II) reportadas en la literatura (1.0 ppm de Fe), se prepararon tres blancos adicionados a la concentración de 0.2 ppm de xantato. A cada una de ellas se adicionó una concentración conocida de 1, 2 y 3 ppm de Fe (II) respectivamente.

A cada muestras se le analizó la concentración de xantato por el método propuesto y se determinó si existe algún efecto en la determinación de xantato por este elemento.

Los resultados se muestran en seguida.

[xantato] _{teórico} (ppm)	0.2	0.2	0.2	0.2
[Fe(II)] (ppm)	-	1.0	2.0	3.0
[xantato] _{experimental} (ppm)	0.2574	0.2533	0.2786	0.3503
% Error	28.7	26.65	39.3	75.15

Analizando los resultados obtenidos podemos decir que a la concentración de Fe (II) esperada en la muestra (1.0 ppm) no existe interferencia; sin embargo, se observa que a concentraciones mayores sí existe un efecto considerable del hierro en la respuesta del método. Por lo que sí en la muestra analizada la concentración de Fe(II) es mayor a la esperada, se recomienda utilizar el método de adición de estándares para disminuir el efecto del Fe(II) sobre la determinación de xantato.

7 CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo podemos concluir que el método propuesto por espectroscopía de UV-Vis, resulta ser una excelente alternativa para el monitoreo de xantato amflico de potasio presente en efluentes generados en procesos de flotación.

Como parte de este trabajo se logró obtener un material estándar de xantato amflico de potasio con una pureza de 97.8 %. Lo cual es de gran importancia debido a que no existe un material comercial con estas características.

Dentro de la validación del método todos los parámetros resultan ser de una gran importancia para el uso e implementación de éste. A continuación se presentan los parámetros obtenidos:

Límite de detección. El valor obtenido para dicho parámetro fue de 0.0241 ppm, el cual se encuentra por debajo de la concentración de xantato tóxica para la biota (0.2 ppm).

Límite de cuantificación. El valor de 0.121ppm obtenido en este parámetro, es muy cercano al punto más bajo de nuestra curva, por lo cual, decimos que es aceptable de acuerdo a lo recomendado en la literatura.

Intervalo de trabajo: de 0.1 ppm a 0.7 ppm

Precisión de la curva de calibración. Menor a 12 % en el intervalo de trabajo, este valor resulta un poco alto; sin embargo, se recomienda trabajar con el método para lograr disminuir este valor, generando mayor cantidad de datos y lograr una mayor habilidad en el uso de éste, para lograr una menor variabilidad de resultados.

Repetibilidad. Menor a 3 % como coeficiente de variación, por lo cual concluimos que el método evaluado por este parámetro es preciso.

Exactitud. Mayor a 98 %, éste medido como % de error del método, concluyendo que con base en este resultado el método es exacto.

Recobro. De 97.0 % a 103 %, con base al en el rango de recobro encontrado podemos decir que el método tiene un comportamiento muy adecuado.

Interferencias: El Fe (II) presenta interferencias a concentraciones superiores a 2 ppm, por lo cual concluimos que las concentraciones de Fe (II) reportadas en la literatura no representan una variación mayor, que la variación propia del método.

8 BIBLIOGRAFÍA

Amtmann, E., Müller, K., Knapp, A. y Sauer, G., 1985. "Reversion of bovine Papillomavirus-induced transformation and immortalization by a xanthate compound". *Experimental Cell Research*. 161: 541-550.

Asworth, J., Briggs, G. G., Evans, A. A. y Matula, J. 1977. "Inhibition of nitrification by nitrapyrin, carbon disulphide and trithiocarbonate". *J. Sci. Food Agric.* 28: 673-683.

Berger, J. 1952. "Determination of xanthogenates by titration with perchloric acid". *J. Acta Chem. Scand.* 4:1564-1567.

Block, M., Part, P., 1986. "Increased availability of cadmium to perfused rainbow trout (*Salmo gairdneri*, rich) gills in the presence of the complexing agents diethyl dithiocarbamate, ethyl xanthate and isopropyl xanthate". *Aq. Tox.* 8: 295-302.

Block M., 1992. "Influence of xanthates on the uptake of ^{109}Cd by Eurasian dace (*Phoxinus phoxinus*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)". *Envir. Tox. Chem.* 11:873-879.

Boening, D. W., 1998. "Aquatic toxicity and environmental fate of xanthate". *Mining Engineering*. 50: 65-70.

Bond, A. M., Sztajer, Z., y Winter, G., 1976. "Identification and determination of xanthate, dioxanthogen and sulphur xanthate by fast-sweep differential pulse polarography, A.C., and cyclic voltammetry". *Anal. Chim. Acta.* 84: 37-46.

Chan, W. H., Lee, A. W. M., y Fung, K. T. 1988. "Ion-selective electrodes in organic analysis determination of xanthate". *Talanta.* 35: 807-809.

Davis, F. T., Hyatt, D. E., y Cox, C. H. 1976. "Environmental problems of flotation reagents in mineral processing plant tailing waters. In M. C. Fuerstenau (Editor), Flotation A.M., Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, AIME. New York. Pp. 1307-1340.

Domínguez-Taylor, P. 1997. "Estudio ambiental del xantato utilizado en un proceso de flotación". Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Donato, P., Cases, J. M., Kongolo, A. y Rivail, J. L. 1989. Stability of the amyloxanthate ion as a function of pH: modelling and comparison with the ethylxanthate ion. *Int. J. Miner. Process.* 25: 1-26.

Fourie, L. y Kruger, H. G. 1993. Analysis of xanthates by negatives-ion fast atom bombardment mass spectrometry. *Org. Mass. Spectrom.* 28: 1323-1325.

Fuerstenau, D., Misha, R., 1980. "On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collector". In M. Jones (Editor), *Complex sulfide Ores*. The Institution of Mines and Metallurgy, London. Pp:271-278.

Fuerstenau, M. 1976. "Flotation". Society of Mining Engineering. pp. 1312-1329.

Gutz, I. R. e Hidalgo, P. 1998. "Metodologías analíticas e automatizadas para determinación de colectores de flotación "xantatos" e subproductos. *Rev. Peruana de Química e Ing. Química* 1: [2]: 1-15.

Harris, G. 1987. *Surfactant science series*. Ed. Somasundaran, P. & Moudgil. Vol. 27: 371-383.

Hasty, R. A. 1976. Determination of dixanthogen by high-performance liquid Chromatography. *Analyst*: 101: 828-829.

Hissner, F., Daus, B., Mattusch, J. y Heinig, K. 1999. Determination of flotation reagents used in tin-mining by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 853: 497-502.

Iwasaki, I., Cooke, S., 1958. "The decomposition of xanthate in acid solution". *J. Am. Chem. Soc.* 80: 285-288.

Iwasaki, I., Cooke, S., 1964. "Decomposition mechanism of xanthate in acid solutions as determined by a spectrophotometric method". *J. Phys. Chem.* 68 (7): 2031-2033.

Jasim, S. y Tjalve, H. 1986. Mobilization of nickel by potassium ethyl xanthate in mice: comparison with sodium diethyldithiocarbamate and effect of intravenous versus oral administration. *Toxicology Letters*. 31: 249-255.

Jones, M., Woodcock, J., 1983. "Decomposition of alkyl dixanthogens in aqueous solutions". *Int. J. Miner. Process.* 10: 1-24.

Jones, M., Woodcock, J., 1984. "Principles of mineral flotation". The Work Symposium. 159-291.

Keller, C. H. 1925. U. S. Patent 1, 554, 216.

Kirk-Othmer. 1994. "Encyclopedia of chemical technology". 4th edition. John Wiley and Son. U.S.A. Vol. 11 pp. 881-106.

Krishnan Nambisan, P. N. y Ramachandran, N. C. G. 1970. Iodine monochloride as an oxidimetric reagent for the determination of some water-insoluble iodides, sulphides, xanthates and dithiocarbamates and some difficulty oxidizable reductants. *Anal. Chim. Acta*. 52: 475-482.

Leppinen, J. y Vahtila, S. 1986. Differential pulse polarographic determination of thiol flotation collectors and sulphide in waters. *Talanta* 33: 795-799.

Maurice, M. J. 1956. A potentiometric determination of potassium ethyl xanthate. *Anal. Chim. Acta.* 14: 583-586.

Millican, R., Sauers, C. 1979. "General acid catalyzed decomposition of alkyl xanthates". *J. Org. Chem.* 44(10): 1664-1669.

Millican, R., Angelopoulos, M., Bose, A., Riegel, B., Robinon, D., Wagner, C., 1983. "Uncatalyzed and general acid catalyzed decomposition of alkyl xanthates and monothiocarbonates in aqueous solutions". *J. Am. Chem. Soc.* 105 (11): 3622-3632.

Pomianowski, A., Leja, J., 1963. "Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions". *Can. J. Chem.* 41: 2219-2230.

Powelson, D. S. y Jenkinson, D. S. 1971. Inhibition of nitrification in soil by carbon disulphide from rubber bungs. *Soil Biology and Biochemistry.* 3: 267-269.

Rao, S., Patel, C., 1960. *J. Mines, Metals and Fuels.* 8:9.

Sauer, G., Amtmann, E., Melber, K., Knapp, A., Müller, K., Hummel, K. y Scherm, A. 1984. DNA and RNA virus species are inhibited by xanthates, a class of antiviral compounds with unique properties. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81: 3263-3267.

SECOFI-1996. Banco de datos de importaciones y exportaciones de fracción arancelaria 29301001 y 29010, correspondiente al xantato amílico de potasio. Banco de México. Enero-Diciembre 1995.

Shi, X. J., Hu, X. K., Mao, D. M., Dimov, S. S., y Lipson, R. H., 1998. "Analysis of xanthate derivatives by vacuum ultraviolet laser-time of flight mass spectrometry". *Anal. Chem.* 70: 4534-4539.

Sun, S. y Holzmann, R. 1957. "Polarographic determination of xanthates in flotation liquors". *Anal. Chem.* 29: 1298-1300.

Verma, B. C., Atwal, B. S., Singh, J. y Sharma, D. K., 1999. "A photometric titration method for the determination of xanthate-based flotation agents". *Indian J. Chem.* 38A: 91-92.

Weiss, N., 1985. Handbook of mineral processing. AIMES.

Xu, Y., Lay, J., Korte, F., 1991. "Fate and effect of xanthates in laboratory freshwater systems". Gesellschaft für Strahlen-und Umweltforschung mbH München Institut für Ökologische Chemie. Institute of Hydrology, China.

Yanev, S., Kent, U. M., Pandova, B. y Hollenberg, P. F. 1999. "Selective mechanism-based inactivation of cytochromes P-450 2B1 and P-450 2B6 by a series of xanthates. *Drug Metab. Dispos.* 27: 600-604.

Zamora-Martínez, O. 2001. Determinación electroquímica de xantatos. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F.

Zhou, C., Bahr, A. y Schwedt, G. 1989. "Studies on the HPLC determination of xanthates via copper(I) xanthates and dioxanthogens. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 334: 527-533.

Zhou, C., Bahr, A. y Schwedt, G. 1990. "Separation and determination of xanthates in mixtures as dioxanthogens by normal-phase HPLC on a diol phase". *Fresenius J. Anal. Chem.* 338: 908-911.