



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*DESARROLLO DE UN MÉTODO AUTOMATIZADO
(FIA)
PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE
CIANUROS Y SULFUROS.*

T E S I S

*QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO*

P R E S E N T A

JORGE JUVENTINO AVENDAÑO GARCÍA



MÉXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2004



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente : Prof. Humberto Ramón Gómez Ruiz

Vocal: Prof. Octavio Reyes Salas

Secretario: Prof. Adolfo García Osuna

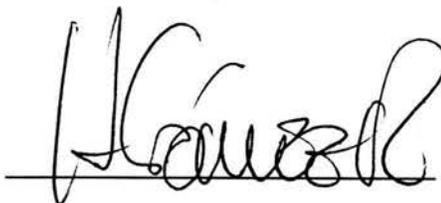
1er. Suplente: Prof. Evangelina Camacho Frías

2do. Suplente: Prof. Ricardo Flores Hernández

Lugar donde se desarrolló el tema:

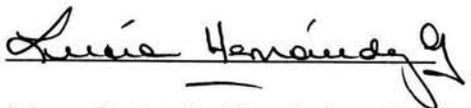
Laboratorio de Química Ambiental. Espectrometría de Masas, laboratorio 108.
Departamento de Química Analítica División de Estudios de Posgrado. Edificio B.
Facultad de Química. U.N.A.M.

ASESOR:



M. en C. Humberto R. Gómez Ruiz

SUPERVISOR TÉCNICO:



M. en C. Lucía Hernández Garciadiego

SUSTENTANTE:



maestrojorge2000@yahoo.com.mx

Jorge Juventino Avendaño García

ÍNDICE

	Paginas.
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	6
CAPÍTULO I	
MARCO TEÓRICO	7
1.1.- Automatización	7
1.1.1. Métodos discontinuos, continuos y robotizados	8
1.2. Análisis por inyección en flujo	11
1.2.1. Fiagrama	13
1.2.2. Dispersión	15
1.2.2.1. Tipos de transporte	15
1.2.2.2. Control de la dispersión	18
1.2.2.3. Influencia de los diversos factores de dispersión	20
1.2.3. Componentes básicos del FIA	24
1.2.3.1. Sistema de propulsión	25
1.2.3.2. Sistema de inyección	26
1.2.3.3. Sistema de transporte y reacción	28
1.2.3.4. Sistema de detección	31
1.3. Método para la determinación de cianuros	33
1.3.1. Norma Mexicana NMX-AA-058-SCFI-2001	33
1.3.1.1. Procedimiento de destilación	34
1.3.1.2. Determinación de cianuros en el destilado	36
1.3.1.2.1. Método espectrofotométrico	36
1.3.1.2.2. Método potenciométrico de ion selectivo	37
1.3.2. La determinación de cianuros por FIA	38
1.3.2.1. Principio del método	38
1.3.2.2. Configuración	40
1.3.2.2.1. Celda de difusión de gases	41
1.3.2.2.2. Detector electroquímico	44
1.3.2.3 Interferencias	45

1. 4 Límite de detección y límite de cuantificación	47
1.4.1. Límite de detección (LD)	47
1.4.2. Límite de cuantificación (LC)	48
1.4.3. Determinación de LD y LC del método	50
CAPÍTULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	55
2. 1 Equipo y material	55
2.2 Reactivos y disolventes.	56
2.2.1. Preparación de disoluciones	57
2.2.2. Preparación del reactor de Zn-Hg	60
2. 3. Metodología desarrollada	61
2.3.1. Desarrollo de la metodología FIA utilizada para la determinación de cianuros	61
2.3.1.1. Optimización del método	61
2.3.1.2. Determinación de límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de cianuros	63
2.3.1.3. Evaluación de interferencias	63
2.3.1.3.1. Interferencias de nitritos	63
2.3.1.3.2. Interferencia de sulfuros	64
2.3.1.4. Eliminación en línea de la interferencia de sulfuros	65
2.3.2. Determinación de sulfuros	66
2.3.2.1. Curva de calibración de sulfuros:	66
2.3.2.2. Determinación de límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de sulfuros	67
2.3.3. Desarrollo de la configuración FIA utilizada para la determinación simultánea de cianuros y sulfuros	67

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. 1. Determinación de cianuros	69
3.1.1. Determinación de cianuros	69
3.1.2. Límite de detección y límite de cuantificación de cianuros	73
3.1.3. Evaluación de interferencias	75
3.1.3.1. Interferencias de nitritos	75
3.1.3 2. Interferencias de sulfuros	77
3.1.4. Eliminación en línea de interferencia de sulfuros	81
3. 2. Determinación de sulfuros	82
3.2.1. Curva de calibración de sulfuros	82
3.2.2. Limite de detección y limite de cuantificación de sulfuros	83
3. 4. Determinación simultánea de cianuros y sulfuros por FIA	85

CONCLUSIONES	90
---------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	94
---------------------	----

APÉNDICE 1 Tablas de datos	
-----------------------------------	--

APÉNDICE 2 Cálculos de LD y LC	
---------------------------------------	--

INTRODUCCIÓN

La presencia de pequeñas cantidades de cianuros en agua ha sido motivo de preocupación desde hace muchos años, lo que da como resultado que exista en la literatura un gran número de referencias sobre métodos para el análisis cualitativo y cuantitativo de cianuros e inclusive, al menos uno de ellos, se utilice actualmente después de más de un siglo de haber sido originado (La determinación de cianuros por titulación con nitrato de plata, publicada por Liebig en 1851 aún se utiliza).

El “National Institute for Occupational Safety and Health” (NIOSH por sus siglas en inglés), en su documento “Criteria for a recommended occupational exposure to HCN and cyanide salts” (1) realiza una revisión y resume los métodos para la determinación de cianuros. En muchos de estos métodos se utiliza la detección espectrofotométrica, en donde la determinación de cianuros depende de la formación de compuestos coloridos o en algunos casos, la atenuación del color en reacciones de desplazamiento.

Muchas de las reacciones de formación de color requieren la presencia del ion cúprico, que forma cianuro cúprico con ácido clorhídrico. Esta sal se reduce fácilmente al estado cuproso y se utiliza para oxidar algunos compuestos orgánicos (como la bencidina, fenoltaleina, o-toluidina) a sustancias coloridas que pueden ser detectados visual o espectrofotométricamente.

Otra reacción ampliamente utilizada se basa en la oxidación de hemoglobina a metahemoglobina, la cual reacciona con cianuro para formar cianometahemoglobina, compuesto de color rojo con un espectro de absorción característico.

Algunos métodos se basan en la formación de complejos metálicos con cianuros, provocando una disminución en el valor de pH de la disolución que es evidenciada por un indicador ácido – base.

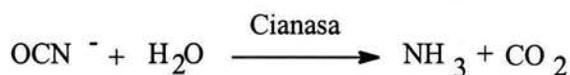
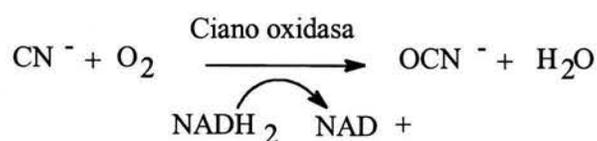
Los cianuros se pueden determinar por la formación de complejos tiocianatos o ferricianuros, para posteriormente producir compuestos coloridos como el azul de Prusia.

Uno de los métodos colorimétricos más utilizados es el llamado “método piridina – pirazolona”. En este método los cianuros son convertidos a cloruro o bromuro de cianógeno, que reacciona con la piridina para formar el aldehído glucónico. Posteriormente

una amina aromática primaria reacciona con el aldehído para dar una base de Schiff colorida.

Otros métodos colorimétricos se basan en el desenmascaramiento de quelatos de paladio, en la formación de complejos con triyoduro de tris- (1-10-fenantrolina)-hierro (II) o en la reacción con ácido pícrico u otros compuestos. Se encontró también un método fluorométrico que utiliza el reactivo del éster bencensulfónico de la monoxima de quinona. El método titulométrico publicado por Liebig ha sido modificado muchas veces, por lo que actualmente es uno de los métodos más ampliamente utilizados en el análisis de aguas. La modificación más común consiste en adicionar p-dimetilaminobenzalrodamina, un indicador sensible a la plata que vira de amarillo a color salmón con un pequeño exceso de ion plata.

Otras técnicas analíticas utilizadas para la determinación de cianuros incluyen las técnicas electroquímicas tales como la polarografía, voltamperometría, amperometría, coulombimetría y potenciometría. Una de las más recientes, y probablemente de las más utilizadas en la determinación de cianuros, es la técnica electrométrica basada en el uso de electrodos de ion específico, o electrodos de ion selectivo, que responden solamente a la concentración de ion cianuro. Jeong Im Lee e Isao Karube (2) proponen la determinación potenciométrica de cianuros utilizando un “sensor microbiano”. Dicho sensor se basa en la degradación microbiana de los cianuros, de acuerdo a:



La bacteria *P. Fluorescens* biodegrada el cianuro hasta amoníaco. La cantidad de oxígeno utilizado por la bacteria se mide potenciométricamente con un electrodo de oxígeno, en donde se inmoviliza la bacteria (2)

Recientemente, Danenik y Bolez (1) describen dos métodos para la determinación indirecta de cianuros por absorción atómica. En el primero de ellos, se forma el complejo de diciano-

bis (1-10-fenatrolina) – fierro (II) y se extrae con cloroformo. El cloroformo se evapora a sequedad y el residuo se redissuelve en etanol. La disolución etanólica se aspira directamente a la flama y se determina la concentración de fierro, que es equivalente a la concentración de cianuros. El segundo método se basa en la precipitación de cianuro de plata y la posterior determinación del exceso de plata en la disolución por absorción atómica.

Los métodos anteriormente descritos presentan interferencias, generalmente debidas a la presencia de algunos metales que puedan formar complejos, otros aniones (particularmente sulfuros), y la presencia de agentes oxidantes o reductores. Por esta razón, es necesario separar los cianuros de la disolución que los contiene por algún método, generalmente por destilación en medios ácidos, en donde los complejos metálicos débiles se disocian para formar cianuro de hidrógeno, el cual se absorbe en una disolución alcalina.

Dentro de los avances de la tecnología, uno de los principales progresos de la química analítica en los últimos años, ha sido la aparición en el mercado de sistemas automáticos y métodos automatizados de análisis, que proporcionan datos analíticos de bajo costo, aumentan la precisión, reducen el tiempo de análisis, tienen una buena confiabilidad y una mínima intervención del operador. Hoy estos instrumentos y métodos automáticos son de suma importancia y son muy utilizados en áreas de procesos industriales y en laboratorios de análisis de agua, aire, suelo, productos agrícolas y farmacéuticos. Dentro de los métodos automáticos de análisis en continuo se encuentra el Análisis por Inyección en Flujo (FIA, por sus siglas en inglés), descrito en 1975 por Ruzicka y Hansen (3), que se basa en la inyección de una muestra líquida (o bolo) en una disolución portadora que fluye a través de tubos, la muestra inyectada forma una zona dentro del tubo, y es transportada hacia un detector que registra de manera continua la absorbancia, potencial de electrodos, o algún otro parámetro físico o fisicoquímico, que cambia debido al paso de la muestra a través del detector (4).

De la revisión de métodos para la determinación de cianuros por FIA se encontraron determinaciones espectrofotométricas, utilizando las reacciones de cianuros con cloramina T y ácido nicotínico/pirazolona (5), como complejo tetracianoniquelato (II) (6), y por la formación de complejos ternarios entre cianuros y tiocianatos con cobre y 2,2 -dipiridil-2-quinolilhidrazona (7). M. Hangos-Mahr y E. Pungor (8) comparan dos métodos

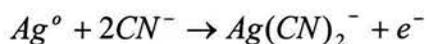
espectrofotométricos (el primero basado en la reacción de cianuros con ácido pícrico, y el segundo en la conversión de cianuros a bromuro de cianógeno, para hacerlo reaccionar con una amina aromática y piridina) para la determinación de cianuros por análisis por flujo segmentado (SFA).

Linares y col. (9) describen un método para la determinación de cianuros por FIA con detector espectrofluorimétrico, utilizando piridoxal y piridoxal-5-fosfato en una configuración FIA normal y flujo detenido. Reportan que el método por FIA normal presenta un gran número de interferencias, que disminuyen al utilizar el método de flujo detenido.

Los cianuros en disolución alcalina reaccionan con ion Cu^{2+} para formar el complejo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$; éste reacciona con luminol, pudiendo determinar la concentración de cianuros por quimioluminiscencia. Jianzhong Lu y col. (10) proponen un sensor quimioluminiscente inmovilizando luminol en una resina aniónica y Cu^{2+} en una resina catiónica.

Dentro de los métodos electroquímicos para la determinación de cianuros por FIA se encuentran los métodos potenciométricos, utilizando el electrodo de ion selectivo para cianuros (11, 12), o bien un electrodo de plata como electrodo de trabajo. (13)

De especial interés para el desarrollo del presente trabajo son los métodos para la determinación de cianuros por FIA utilizando detectores amperométricos. La mayoría de estos métodos utilizan el electrodo de plata como electrodo de trabajo (14-19) y la detección se basa en la medición de la corriente producida en el electrodo, debida a la formación del complejo de cianuro con la plata, de acuerdo a la reacción de semicelda:



La intensidad de corriente será proporcional a la concentración de cianuros presente. El potencial al cual ocurre esta reacción está dado por la correspondiente ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^{-} / \text{Ag}^{\circ}}^{\circ} + 0.06 \log \frac{|\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}|}{|\text{CN}^{-}|^2}$$

Arnold G. Fogg y Rosa M. Alonso (20) proponen un método de análisis de cianuros por FIA midiendo la corriente producida por la oxidación de cianuros en un electrodo de carbón vítreo.

Los métodos anteriormente descritos se basan en las propiedades químicas de los cianuros, por lo que también presentan interferencias debidas a la presencia de cationes metálicos, otros aniones y agentes oxidantes o reductores, al igual que en los métodos clásicos, por lo que para estos métodos también es necesario separar los cianuros de la disolución que los contiene. Esta separación se puede realizar fuera de línea (6, 16) o en línea, utilizando cámaras de pervaporación (18), diálisis (8), difusión de gases a través de una membrana hidrofóbica (6, 12, 13, 19), o bien por extracción en línea con cloroformo (7). Yan Liu y cols. (21) describen un complejo método que incluye fotodisociación / difusión de gases / cromatografía de iones en línea para la determinación de cianuros totales utilizando un detector amperométrico.

Los sulfuros son interferentes en la determinación de cianuros, estos pueden ser eliminados en línea por precipitación como sulfuro de plomo (18). Sulistyarti y cols. (6) comparan la eliminación de sulfuros por precipitación con plomo fuera de línea con la eliminación de los mismos utilizando Ce (IV) y H₂SO₄ para oxidar en línea los sulfuros antes de pasar por la celda de difusión de gases. Emil B. Milosavljevic y cols. (22) proponen un método para la determinación de sulfuros por FIA utilizando una membrana de difusión de gases y detección amperométrica. En este método, los cianuros son interferentes a la determinación de sulfuros.

En el presente trabajo se implementó el método para la determinación de cianuros por FIA utilizando una celda de difusión de gases y detector amperométrico. Al evaluar las posibles interferencias se determinó que los sulfuros son la única interferencia para la determinación de cianuros por el método propuesto, por lo que se integró un reactor empacado con zinc amalgamado para la eliminación en línea de los sulfuros por la formación de los correspondientes sulfuros metálicos. Se utilizó la misma configuración para la determinación de sulfuros para finalmente proponer un método para la determinación simultánea de sulfuros y cianuros por FIA.

OBJETIVO PRINCIPAL:

- Desarrollar un método automatizado para la determinación de cianuros y sulfuros de manera simultánea por Análisis por Inyección en Flujo (FIA) a fin de poder presentarlo como método alternativo para el análisis de cianuros.

Objetivos Específicos:

- Establecer el intervalo lineal de concentración para la determinación de cianuros.
- Establecer los valores de límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) para cianuros y para sulfuros por la metodología FIA.
- Evaluar las posibles interferencias en la determinación de cianuros.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 AUTOMATIZACIÓN:

“La tendencia en la ciencia y tecnología hacia fines del siglo XX, en respuesta a los objetos básicos de la química analítica de hoy y mañana, es la adquisición de información química de mayor calidad, utilizando nuevos materiales, tiempo, esfuerzo y recursos económicos”.

(23)

La gran demanda actual de análisis en diversos campos de la química analítica ha llevado a la necesidad del desarrollo de metodologías que disminuyan el tiempo y los ensayos individuales, que aumenten la precisión y que posean una buena confiabilidad. Todos estos requisitos pueden ser cumplidos por los métodos automatizados.

La automatización se refiere al uso de instrumentos en los cuales es incorporado un “elemento de decisión” no humano. Esta definido como “el uso combinado de dispositivos mecánicos e instrumentos para sustituir, mejorar, ampliar o suspender el esfuerzo en el desarrollo del proceso, en el cual, al menos una de las operaciones más importantes dentro del análisis es controlada sin la intervención humana, mediante un sistema de retroalimentación”. Según las recomendaciones de la IUPAC debe establecerse una clara distinción entre dispositivos automáticos y dispositivos automatizados. (4)

Los dispositivos automáticos son aquellos que originan unas acciones previamente programadas para ser llevadas a cabo en ciertos puntos del proceso sin la intervención humana, el sistema no toma decisiones y la secuencia de las operaciones o acciones es siempre la misma. No tienen incorporado un sistema de retroalimentación.

Los dispositivos automatizados se diseñan para que un sistema de retroalimentación les permita “tomar decisiones” sin la intervención humana. El sistema se controla y autoajusta. La secuencia de operaciones es distinta para cada muestra.

1.1.1. Métodos discontinuos, continuos y robotizados.

Los métodos automáticos de análisis son clasificados según la metodología en tres tipos:

- a) Métodos discontinuos.
- b) Métodos en continuo.

Flujo segmentado:

- Análisis en flujo segmentado.

Flujo no segmentado:

- Con inyección – análisis por inyección en flujo.
- Sin inyección – análisis en flujo completamente continuo.

- c) Métodos robotizados.

a) Métodos discontinuos (discretos). En estos métodos cada muestra se mantiene por separado en un recipiente, (copa, cubeta o pocillo) en el que tienen lugar las diferentes etapas analíticas: dilución, adición de reactivos, mezcla, calentamiento, etc., mediante procesos mecánicos que transportan cada muestra a unidades dispensadoras de los diluyentes o reactivos, que se añaden de manera secuencial, existiendo sistemas intermedios de mezclado como: agitación, calentamiento, etc. Las muestras son transportadas finalmente al detector en donde se obtiene el registro de una señal correspondiente a la concentración del analito. Los métodos discretos generalmente son versiones mecanizadas de los procedimientos manuales.

b) Métodos continuos. Estos se refieren a aquellos procesos analíticos en los que la concentración del analito es medida sin interrumpir el flujo del líquido que los contiene. La muestra es introducida de manera sucesiva a intervalos de tiempo regulares en un canal en el cual fluye un líquido en donde se encuentran disueltos el o los reactivos, o bien los reactivos se pueden introducir posteriormente mediante unos canales auxiliares que confluyen con el canal principal. El flujo pasa a través de una celda de flujo por el sistema de detección en donde se obtiene una señal transiente y luego pasa al desecho.

Existen dos tipos de métodos continuos: flujo segmentado y flujo no segmentado.

Flujo segmentado:

Los métodos de flujo segmentado (SFA por sus siglas en inglés) fueron descritos por primera vez en los años 50's por Skeggs (4). En estos métodos las muestras se aspiran secuencialmente y entre ellas se introducen burbujas de aire que separan (segmentan) el flujo establecido. A este canal principal confluyen las disoluciones de los reactivos necesarios para la determinación del analito. Las burbujas de aire se eliminan antes de llegar al detector, las reacciones llegan a un equilibrio químico. Es esencial un ciclo de lavado entre cada intervalo de muestra para evitar la contaminación cruzada.

La figura 1.1. muestra el diagrama esquematizado del método de flujo segmentado, su registro correspondiente y una vista esquemática del flujo.

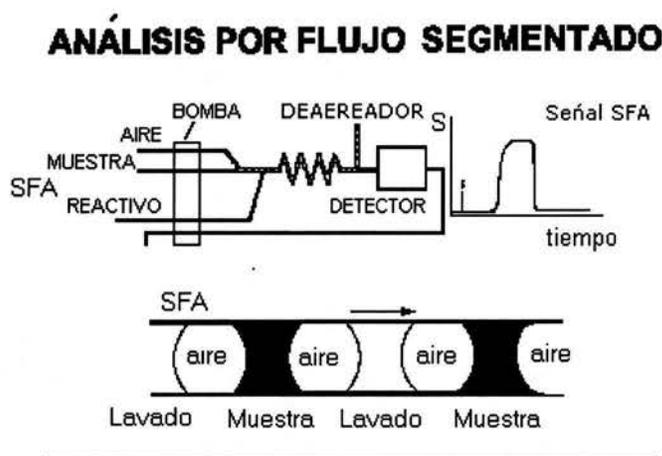


Figura 1.1. Esquema de flujo segmentado.

El SFA presenta los siguientes inconvenientes:

- a) Requiere de mayores volúmenes de muestra y por consiguiente de reactivos.
- b) Es necesario esperar a que se alcance el equilibrio.
- c) Debido a la compresibilidad del aire, el flujo tiende a pulsar en lugar de presentar flujo regular.
- d) El flujo debe deaerarse antes de pasar por la celda de flujo del detector.
- e) El tamaño de las burbujas de aire debe controlarse.

La presión del líquido, y en consecuencia el flujo, varía en presencia del aire para diferentes materiales. (3)

Flujo no segmentado sin inyección

Flujo no segmentado sin inyección. Conocidos también como análisis de flujo completamente continuo, se caracteriza por:

- a) Flujo no segmentado por burbujas de aire.
- b) Muestra introducida continuamente como un flujo de bajo caudal (menos de 0.1 ml/min).

En esta modalidad la muestra y los reactivos son introducidos de manera continua, confluyen, se mezclan, y el producto de la o las reacciones llega a una celda de flujo de un detector. El registro continuo de la señal proporciona información acerca de la concentración de un determinado analito por periodos largos de tiempo.

Flujo no segmentado con inyección

Los métodos continuos no segmentados con inyección fueron descritos en 1975 por Ruzicka y Hansen (4); se refieren al análisis por inyección en flujo (FIA por sus siglas en inglés). Estos métodos difieren del SFA en que el flujo no está segmentado por la burbujas de aire, la muestra es inyectada en lugar de ser aspirada y al momento de la llegada al detector no se ha alcanzado el equilibrio físico y puede o no alcanzarse el equilibrio químico. En FIA no es necesaria la operación de lavado.

La figura 1.2. muestra el diagrama esquematizado de análisis por inyección en flujo, su registro correspondiente y una vista esquemática de un corte longitudinal del mismo flujo.

ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO

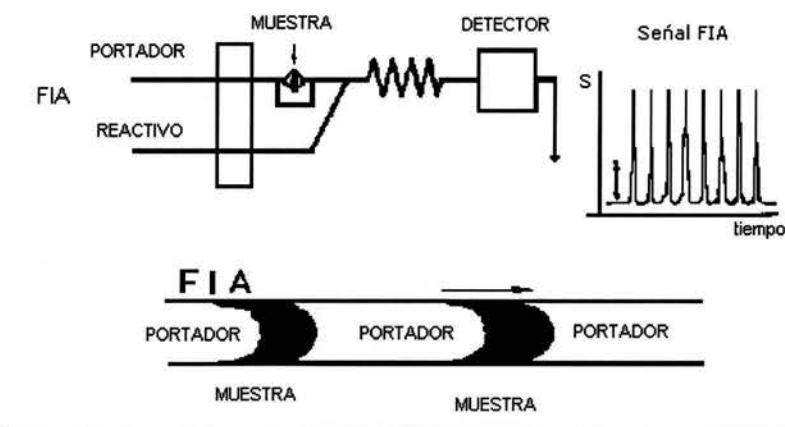


Figura 1. 2. Esquema de análisis por inyección en flujo.

c) **Métodos robotizados.**- Se basan en el uso de un robot que es controlado por un procesador que realiza las funciones de un operador en el desarrollo de un método analítico. Estos sistemas resultan muy caros ya que además de requerir toda la instrumentación (balanzas, espectrofotómetro) adaptados para el robot, la adquisición del robot también resulta caro.

De todo ello se deduce que los sistemas FIA son mucho más convenientes y es por ello que se decidió el empleo de FIA para la determinación de cianuros.

1. 2. ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO

El análisis por inyección en flujo (FIA) se basa en la inyección de una muestra líquida (o bolo) en una disolución portadora que fluye a través de tubos, la muestra inyectada forma una zona dentro del tubo, la muestra es transportada hacia un detector que registra de manera continua la absorbancia, potencial de electrodos, o algún otro parámetro físico o fisicoquímico que cambia debido al paso de la muestra a través de la celda de flujo. (4)

El concepto básico de FIA es la inyección de volumen medido de muestra en un flujo portador, al cual se le puede incorporar o no una serie de reactivos antes de su llegada al detector.

De lo anterior se pueden resaltar cuatro aspectos fundamentales de la metodología FIA.(4)

- flujo no segmentado
- Inyección directa
- Dispersión parcial controlada
- Sincronización reproducible

Los componentes esenciales de un equipo FIA son:

- a) La unidad de propulsión, que establece un flujo de caudal constante, la más comúnmente utilizada es una bomba peristáltica.
- b) El sistema de inyección, que permite introducir al flujo un volumen medido de una muestra con gran reproducibilidad.
- c) La zona de reactores, en donde tiene lugar el transporte y reacciones de la muestra, estos reactores pueden ser tubos rectos, en forma de serpentín, empacados de un material inerte, tener una cámara de mezclado o bien estar empacados de un reactivo químico (donde puede ocurrir una reacción redox, un intercambio iónico, etc.), o de un reactivo bioquímico (una enzima inmovilizada).
- d) El detector. Este es un instrumento de medición adaptado al equipo donde se tiene el registro de la señal. Estos detectores pueden ser: electroquímicos (amperímetro, potenciómetro, etc.), ópticos (fotómetro, fluorímetro, etc.), etc.

1.2.1. Fiagrama

Un “fiagrama” es la representación de la señal analítica como función del tiempo. Las características de un fiagrama, mostradas en la figura 1. 4. son:

- a) La altura del pico (h), que se relaciona con la concentración del analito a determinar.
- b) El tiempo de residencia (T), está definido como el tiempo transcurrido desde la inyección hasta que se alcanza una señal máxima. El tiempo de aparición (t_a) es el tiempo que pasa desde la inyección hasta que inicia la señal (aumento de 1 –2 % de la línea base). La diferencia entre ambos es t' ($t' = T - t_a$) que normalmente es muy pequeño.

c) El tiempo de retorno (T'), el tiempo comprendido entre el momento que se alcanza el máximo en la señal hasta que regresa a la línea base.

d) El ancho del pico o tiempo durante el cual aparece la señal (Δt), se define como el intervalo de tiempo en el cual la señal empieza a salir hasta que vuelve a la línea base.

El ancho del pico es una medida de la dispersión del analito.

En la figura 1.4. (A) se muestra un fiagrama con registro rápido en el que se representan estos parámetros. La figura 1.4.(B) muestra un fiagrama con registro lento que es lo que comúnmente se obtiene.

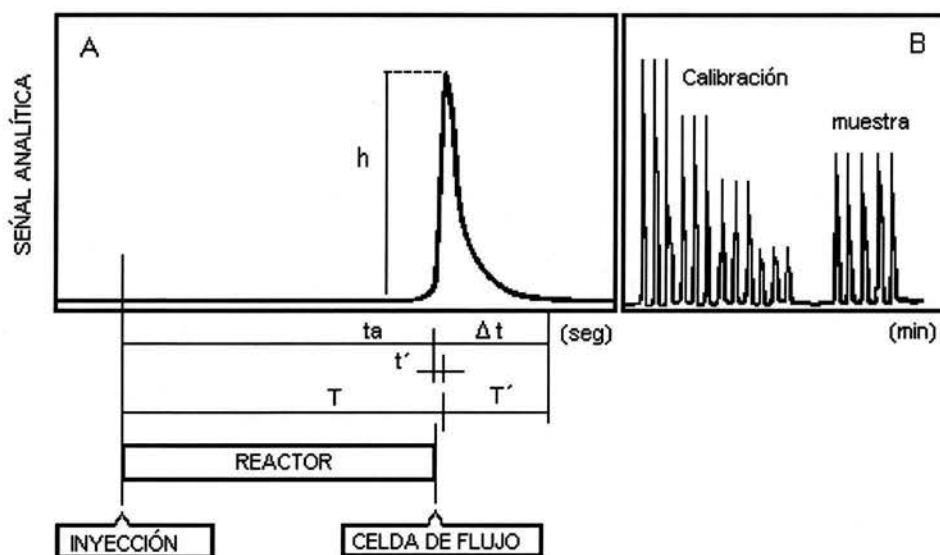


Figura 1.4. Esquema A) Un registro en que se presentan los parámetros mas importantes. B) un registro típico de un equipo FIA con cuatro puntos de una curva de calibración inyectado por triplicado y un analito inyectado por quintuplicado.

De las definiciones anteriores se deducen las siguientes expresiones:

$$T + T' = t_a + \Delta t$$

$$\Delta t = t' + T'$$

Es preciso conocer el tiempo de aparición t_a , la altura del pico y el ancho del pico, para que un fiagrama quede definido de manera semicuantitativa.

1.2.2. Dispersión.

La señal obtenida en FIA es el resultado de dos procesos, ambos de naturaleza cinética: el proceso físico de dispersión del bolo de muestra en un flujo portador y el proceso químico de formación de la especie química. Estos dos procesos ocurren de manera simultánea. (24)

Para el estudio de los fundamentos físicos del FIA es necesario la comprensión de los tipos de transporte que ocurren dentro de un tubo.

1.2.2.1. Tipos de transporte.

Existen dos mecanismos que contribuyen a la dispersión del bolo de muestra inyectado:

a) Transporte por convección (Fig. 1.5.)

- Flujo turbulento
- Flujo laminar

b) Transporte por difusión (Fig. 1.6.)

- Axial
- Radial

a) El transporte por convección. A pesar de que en los primeros trabajos sobre FIA se suponía la existencia de un flujo turbulento, casi inmediatamente se constató que el número de Reynolds es inferior a 2000, por lo que se puede asegurar que existe un régimen laminar en el transporte de materia en los tubos. (25) (26)

El número de Reynolds, que es el parámetro primario que determina el comportamiento de un fluido, se define de la siguiente manera:

$$Re = dVL/\mu$$

En donde: d es la densidad del fluido, μ es el coeficiente de viscosidad, V la velocidad y la L longitud, característico del sistema.

Este parámetro también nos sirve para determinar si el flujo es turbulento o laminar, de manera que en el flujo laminar, el número de Reynolds es menor a $1 \cdot 10^3$, mientras que en el turbulento es mayor a $1 \cdot 10^4$, dándose la transición entre $1 \cdot 10^3$ y $1 \cdot 10^4$. (25) (27)

El flujo laminar origina un perfil parabólico de velocidades: las moléculas en las paredes del tubo tienen una velocidad inicial de cero, mientras que las moléculas que se encuentran en el centro del tubo alcanzan una velocidad máxima, que es igual al doble de la velocidad media.

La figura 1.5 muestra la representación esquemática de los dos tipos de transportes convectivos.



Figura 1.5. Esquema de los dos tipos de transporte convectivo.

b) Transporte por difusión debido a la existencia de gradiente de concentración en diferentes momentos del transporte. Existen en general dos tipos de difusión: axial y radial.

a.- Difusión axial: se debe a un gradiente horizontal de concentración tanto en la “punta” del bolo de la muestra inyectada como en la “cola” del mismo. Se ha demostrado que su contribución a la dispersión global no es muy significativa.(4)

b.- Difusión radial: es debida a la diferencia de concentraciones entre dos puntos situados perpendicularmente a la dirección del flujo y tiende a balancear las concentraciones internas de la muestra, para lo cual las moléculas que están en las paredes del tubo en la “cola” del bolo tienden a ir hacia el centro, mientras las que están en el centro “cabeza” del bolo tienden a irse hacia las paredes para así igualar concentraciones. Este tipo de difusión juega el papel de las burbujas de aire en el SFA, generando mezclado de un flujo turbulento, pero con la ventaja en

FIA de que no es necesario llegar al equilibrio químico para obtener una señal analítica válida.

En la figura 1.6. se muestra el esquema de los dos tipos de transportes difusional.

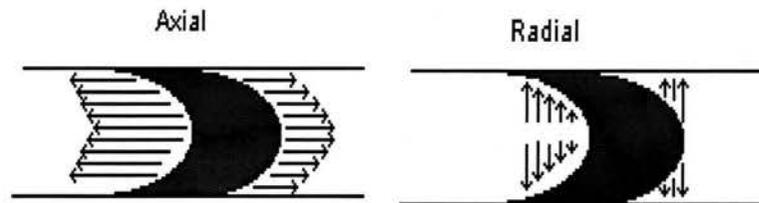


Figura 1.6. Esquema de los dos tipos de transporte difusional.

El perfil que adquiere el bolo de muestra inyectado depende del momento en que se considere, ya que la contribución de los distintos tipos de transporte es diferente. A medida que el bolo de muestra inyectada viaja hacia el detector pasa por numerosos estados intermedios de mezclado. El perfil de la señal pasa de ser asimétrico (convección) a tener una forma gaussiana cuando la dispersión radial contribuye más significativamente que la dispersión por convección. (Fig. 1.7)

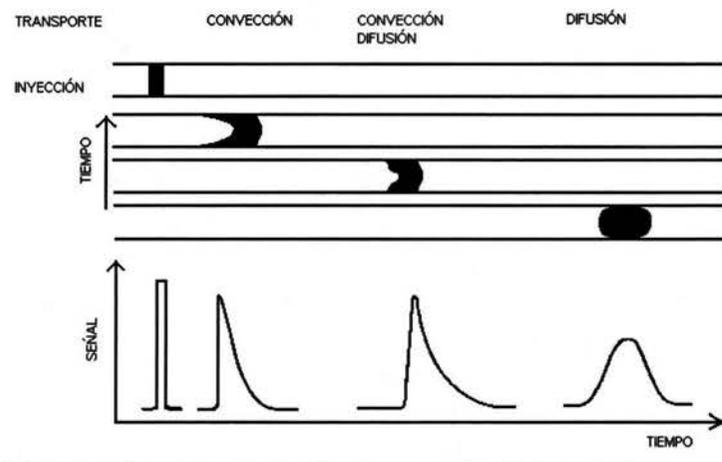


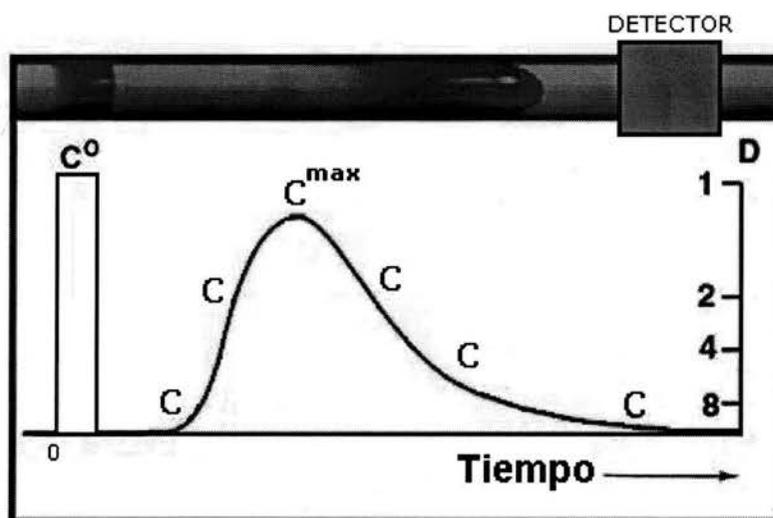
Figura 1.7. Sistemas de transporte y deformación del pico en función del tiempo.

1.2.2.2 Control de la dispersión.

La dispersión de una muestra insertada en el flujo al momento de la detección está definida por la situación (para lo cual se utiliza el tiempo de aparición t_a) y forma del pico en el fiagrama. (ancho del pico, Δt y coordenadas del máximo de la banda T, h)

Coeficiente de dispersión:

El coeficiente de dispersión es el parámetro utilizado para caracterizar la dispersión. Fue propuesto por Ruzicka en 1977. (25) (27) y se define como la relación matemática de la concentración de la muestra antes (C_0) y después (C) de que haya tenido lugar el proceso de transporte en un determinado sistema FIA, es decir, el inverso del factor de dilución.



$$D = C_0 / C$$

Figura 1.8. Esquema de coeficiente de dispersión.

A cada punto de la banda FIA le corresponde un coeficiente de dispersión. Como se muestra en la figura 1.8. Cuando se tiene el máximo de la curva.

$$D_{max} = C_0 / C_{max}$$

en donde:

C_0 = Concentración de analito sin diluir

C_{max} = Concentración máxima del analito al pasar por el sistema FIA

Por lo general existe una relación directa entre la señal detectada, el registro de la misma y la concentración de la muestra: $C = k * h$, por lo que el coeficiente de dispersión se puede determinar experimentalmente mediante la relación de la altura del pico obtenida sin que exista la dispersión y de la señal registrada en el fiagrama ordinario.

k depende de las características físicas del sistema FIA empleado, gasto o flujo, diámetro de la tubería, rugosidad etc. Sin embargo una vez seleccionado el sistema FIA $k = \text{cte}$.

$$D_{\text{máx}} = k_0 h_0 / k_1 h_{\text{máx}} \approx h_0 / h_{\text{máx}}$$

k_0 y k_1 son las constantes de proporcionalidad que ordinariamente tienen el mismo valor ($k_0 = k_1$), pues dentro del intervalo de concentraciones considerado no varía la relación entre la concentración y la señal o altura. Por lo tanto el coeficiente de dispersión puede considerarse como una relación de altura o señales (4) ,

La dispersión de una muestra se define como:

Dispersión limitada ($D < 2$), Se obtiene cuando la distancia entre el inyector y el detector es corta y no hay puntos de confluencia ni reactores. Se utiliza para mediciones de pH, conductividad, inyección automática de muestras en equipos de absorción atómica o ICP

Dispersión media ($2 < D < 10$) Se obtiene cuando el analito debe mezclarse con otros reactivos para obtener el producto que es el que se detecta; la mayoría de las determinaciones por FIA presentan dispersión media.

Dispersión alta ($D > 10$) Se obtiene cuando hay un alto grado de dilución del bolo inyectado. El valor de $C_{\text{máx}}$ es menos del 10% del valor de C_0 .

1. 2. 2. 3. *Influencia de diversos factores en la dispersión:*

La dispersión global de un sistema FIA es la suma de todas las dispersiones originadas por las tres partes importantes del sistema FIA.

$$D = D_{\text{inyección}} + D_{\text{transporte}} + D_{\text{detector}}$$

Donde:

$D_{\text{inyección}}$ es la dispersión originada tanto por el volumen de la muestra como los aspectos geométricos en el sistema de inyección, $D_{\text{transporte}}$ representa la contribución más importante dentro de la dispersión global ya que incluye la contribución del caudal y la contribución geométrica del reactor. D_{detector} es la contribución a la dispersión provocada por la geometría del detector.

$D_{\text{inyección}}$ (volumen de la muestra). La figura 1.9. muestra las señales obtenidas al inyectar diferentes volúmenes ($V_1 > V_2 > V_3 > V_4$) de muestra y se puede observar que:

- a) El tiempo de arranque (t_a) no varía con el volumen inyectado.
- b) El tiempo de residencia (T) y el ancho de la señal (Δt) aumentan al aumentar el volumen inyectado.
- c) La altura de la señal (C_{max}) aumenta al aumentar el volumen, por lo tanto, el coeficiente de dispersión disminuye.

Cuando el volumen de muestra es muy grande (V_4) existe una porción en la parte central del bolo que no ha sufrido dilución, es decir $C_{\text{max}} = C_0$, por lo tanto $D = 1$. Cabe hacer notar que T y Δt afectan directamente la frecuencia de muestreo, a mayores valores de T y Δt , menor es el número de inyecciones que puede realizarse por unidad de tiempo.

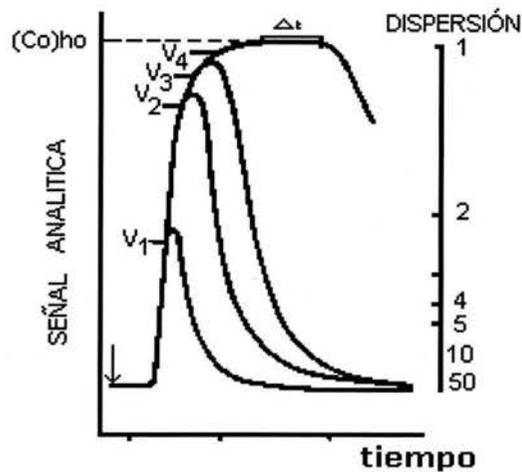


Figura 1.9 señales obtenidas a diferentes volúmenes.

$D_{\text{transporte}}$ (Variación de flujo).

El flujo de un bolo inyectado está directamente relacionado con el tiempo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q = V / t$$

en donde: q es el flujo y V es el volumen desplazado por unidad de tiempo (t), de aquí se deduce que si se aumenta el flujo, el tiempo de arranque (t_a), el tiempo de residencia (T) y el ancho de la señal (Δt) disminuyen. Si se mantiene constante el volumen inyectado, la altura de la señal (C_{max}) aumenta si se aumenta el flujo, por lo tanto, el coeficiente de dispersión disminuye, como se muestra en la figura 1.10

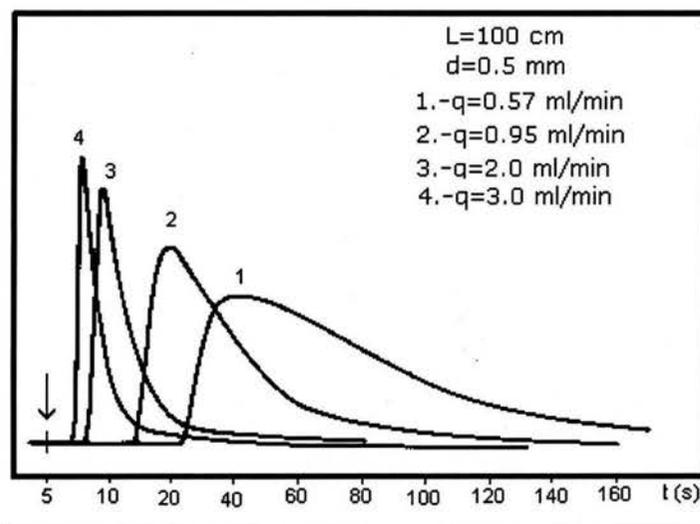


Figura 1.10 señales obtenidas variando el flujo.

Factores geométricos

La gran cantidad de métodos desarrollados por FIA, se traducen en una gran diversidad de reactores, cada uno de los cuales, por sus características, afectará de diferente manera a la dispersión.

De manera general los reactores mas utilizados son:

Tubos rectos $D < 2$ (Dispersión limitada)

Reactores en serpentín y reactores empacados $2 < D < 10$ (Dispersión media)

Cámaras de mezclado $D > 10$ (Dispersión alta)

Se analizará la influencia que tienen en la dispersión la longitud del reactor, el diámetro del tubo y el diámetro del serpentín.

Longitud del reactor.

Como se puede ver en la figura 1.11. la longitud del reactor afecta al tiempo de arranque t_a , el ancho de la señal Δt y la dispersión.

Si se mantiene el flujo y el diámetro del tubo constantes, a medida que aumenta la longitud del reactor, aumenta t_a , aumenta Δt y disminuye la altura de la señal, por lo que aumenta la dispersión.

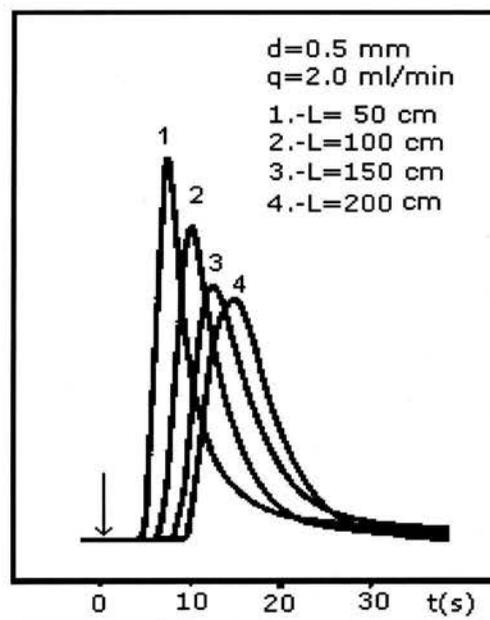


Figura 1.11. señales variando la longitud del reactor.

Diámetro del tubo.

En la figura 1.12. Se muestra la influencia del diámetro del tubo del reactor. manteniendo la longitud y el flujo constante, al aumentar el diámetro del tubo aumenta la dispersión, el tiempo de arranque y el ancho del pico.

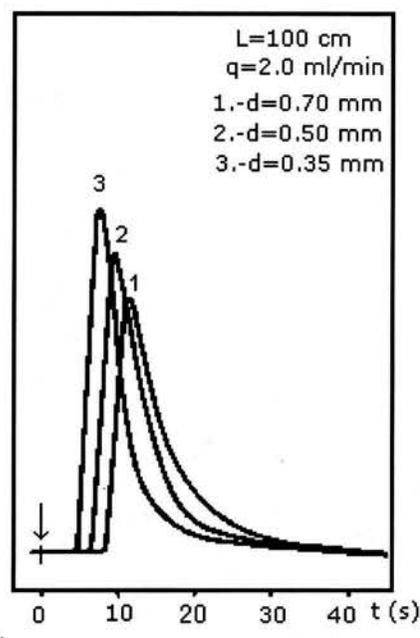


Figura 1.12. señales para diferentes diámetros de reactor.

Serpentín.

Cuando el tubo del reactor se enrolla en forma de serpentín, la fuerza centrífuga originada al circular el fluido por su interior se traduce en un flujo de tipo radial. Cuando el flujo es bajo, la fuerza centrífuga no es muy pronunciada y el perfil de velocidades es prácticamente del tipo parabólico (figura 1.13.A). Cuando el flujo es alto aumenta la velocidad de las moléculas en la pared del exterior del serpentín originando un flujo secundario (28) que tiene el mismo efecto que la difusión radial y por lo tanto contribuye a disminuir la dispersión de la muestra inyectada. Al disminuir el diámetro del serpentín disminuye la dispersión. (figura 1.13. B)

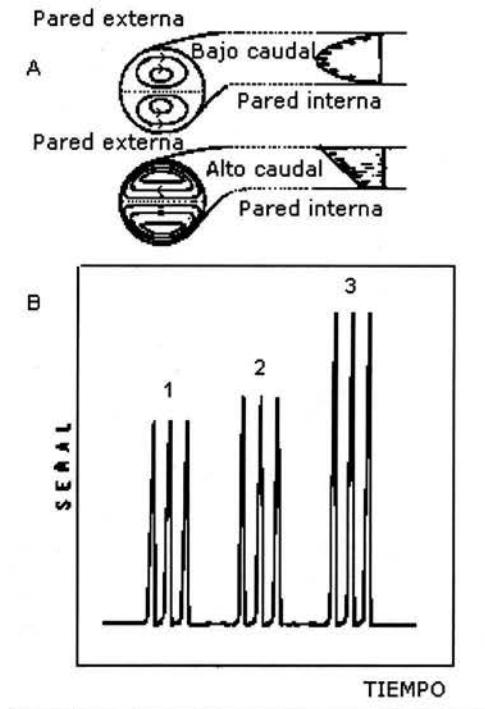


Figura 1.13 Influencia del diámetro del serpentín del reactor en el fiagrama, con un caudal constante. $L=125$ cm 1) No esta enrollado. 2) Cuando se utiliza un serpentín de diámetro de 26 mm. 3) Cuando éste es de 4mm.

D_{detector} - como ya se mencionó, esta es la contribución a la dispersión provocada por la geometría del reactor. Este parámetro normalmente no se varia, sin embargo, se buscara que la celda de flujo del detector tenga un volumen interno pequeño, de manera que en bolo de muestra inyectado sufra la menor dispersión al momento de la medición.

1. 2. 3. Componentes básicos del FIA.

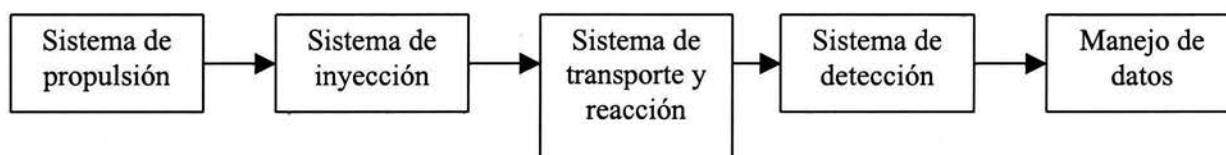
Según Ruzicka y colaboradores (46) un analizador de inyección en flujo debe tener *idealmente* las siguientes características:

- 1.- La disolución portadora, debe fluir libre de pulsos a través de un tubo estrecho de diámetro uniforme.
- 2.- El volumen de muestra (μl) debe inyectarse de manera reproducible, como en la corriente portadora sin perturbar su flujo.

3.- La trayectoria del flujo debe ser fácilmente reprogramable para poder realizar una amplia variedad de ensayos, por otro lado la conexión de cualquier flujo lateral (reactivo que se vaya a adicionar) al flujo principal (portador) debe poderse realizar de manera fácil y reproducible.

4.- El detector de flujo seleccionado debe proporcionar una respuesta a la concentración del analito de manera instantánea y reproducible, obteniendo una señal con máximo rendimiento.

Teniendo en cuenta estas características , un analizador de inyección en flujo debe contar de:



1.2.3.1. Sistema de propulsión:

El sistema utilizado para impulsar el fluido a lo largo de un montaje FIA tiene que cumplir con las siguientes características:

El caudal que proporcione el sistema de propulsión ha de ser constante y reproducible, para que se mantenga inalterable a lo largo de un estudio, permitiendo que sea constante en cada punto de sistema. Se requiere de un flujo bajo para realizar un trabajo en FIA generalmente entre 0.5 y 4.0 ml/min. (4) (30)

Por lo general, en FIA las disoluciones son propulsadas a través del sistema por medio de una bomba peristáltica que consta de un tambor con una serie de cilindros, cuyo número y diámetro depende del fabricante y sobre los cuales se comprimen tubos flexibles, en el interior de los cuales circulan las disoluciones, al ser comprimidos los tubos entre los rodillos por el movimiento del tambor. Estas bombas proporcionan un flujo con pulsos más grandes cuanto mayor es el diámetro de los rodillos.

La figura 1.14. muestra una bomba peristáltica y el esquema del cabezal de la misma. Unas abrazaderas comprimen continuamente el tubo contra los rodillos, para lograr una corriente permanente de fluido a través del tubo. Las bombas modernas suelen tener de 8 a 10 rodillos, dispuestos en configuración circular para que, en todo momento, la mitad de ellos presionen sobre un tubo. Este diseño produce un flujo prácticamente libre de pulsos.

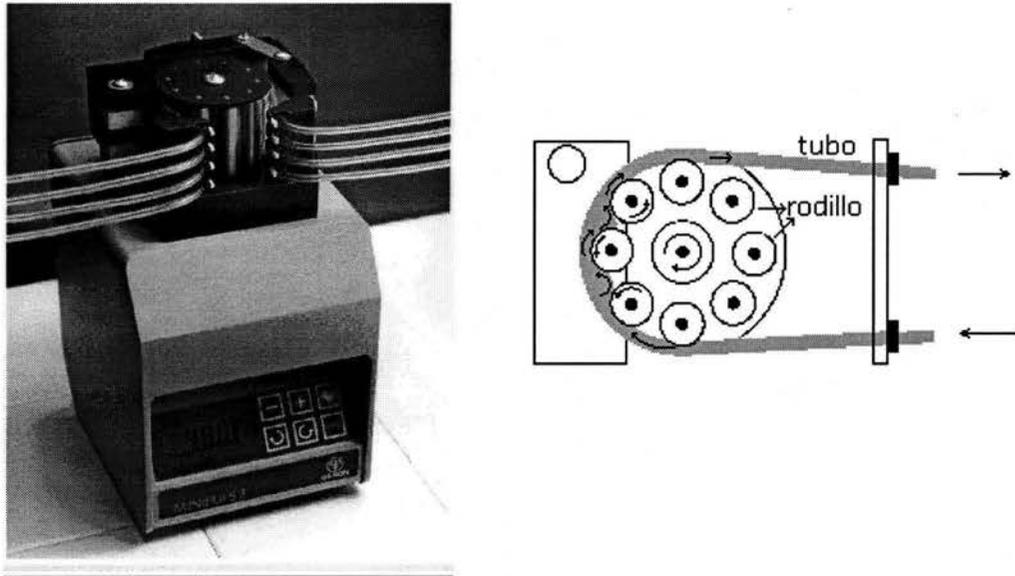


Figura 1.14. Bomba peristáltica y esquema del funcionamiento del cabezal de la misma.

1.2.3.2. Sistema de inyección:

Tiene por objeto situar una zona de muestra bien definida dentro de la corriente de fluido portador, continuamente en movimiento.

El volumen de la muestra, es controlado por los “loops” o bucles en la válvula de inyección (el volumen de los loops se pueden ajustar variando el largo del tubo, los mas comunes son: 500, 200, 100, 50 μl).

Las características del sistema de inyección son:

- 1.- Ha de inyectar volúmenes reproducibles de la disolución problema. Será mas versátil el sistema si el volumen inyectado se puede variar sin tener que cambiar el loop.
- 2.- La intercalación de la muestra en el flujo portador se ha de producir de forma que no se creen perturbaciones en el mismo.

3.- El manejo ha de ser fácil, cómodo y rápido de forma que se consiga una alta eficiencia de muestreo.

El sistema de inyección utilizado en FIA es una válvula, que consta de 6 puertos y 3 canales que están unidos concéntricamente para tener 3 entradas y 3 salidas (figura 1. 15.) pudiendo tomar 2 posiciones, una de llenado y otra de inyección.

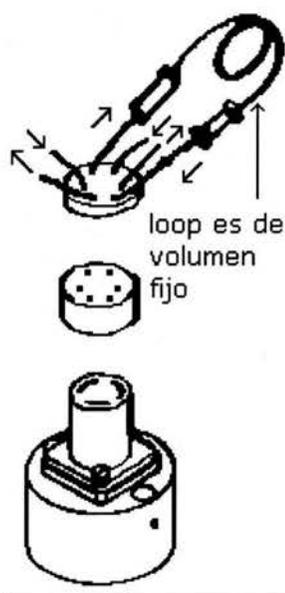


Figura 1. 15. Válvula de inyección rotatoria.

En la figura 1.16. se muestra el mecanismo de la válvula de inyección, en la posición de *llenado* la muestra entra por el puerto 6 llenando el bucle situado entre los orificios 1 y 4, una vez que se llena dicho bucle, el exceso de disolución se desecha por el puerto 5. La corriente portadora entra en la válvula por el puerto 2 y va hacia el sistema de transporte y reacción por el puerto 3. En la posición de *inyección*, al girar el cilindro situado sobre el soporte, se cambia la conexión de las entradas de la válvula, de manera que el puerto 2 conecta ahora con 1 arrastrando el bolo hacia el puerto 4 que a su vez conecta con 3 y la muestra va hacia el sistema de transporte y reacción.

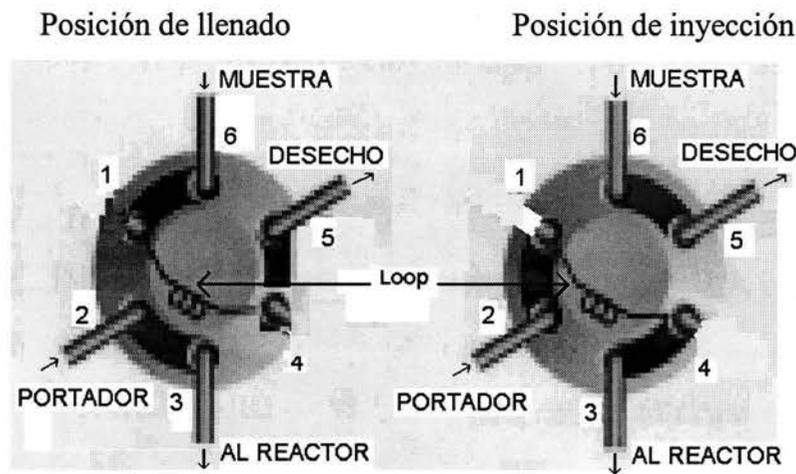


Figura 1.16. Válvula de inyección en la posición de llenado e inyección.

Las características de este tipo de válvula son la reproducibilidad de volúmenes suministrados, amplio intervalo de variación de los volúmenes del bucle, rapidez y facilidad de manejo manual y la capacidad de la automatización de la inyección.

1.2.3.3. Sistema de transporte y reacción:

La principal función del sistema de transporte y reacción es trasladar la corriente del fluido o muestra a lo largo de todo el sistema hasta la llegada al detector, permitiendo que la reacción en caso de haberla ocurra en su interior en la proporción adecuada. Además de esta función principal, el sistema de transporte sirve como nexo de unión de las diversas partes que constituyen el sistema de trabajo.

Tubos:

Los tubos deben ser de un material inerte químicamente y que soporte cambios bruscos de temperatura. Los materiales comúnmente utilizados son teflón, polietileno y polipropileno. La unión de los tubos entre sí y con diversas partes del sistema se realizan por medio de conectores. La conexión se debe de llevar acabo de manera cuidadosa para no producir volúmenes muertos grandes, ni dar lugar a pérdidas de disolución o entradas de burbujas de aire al sistema.

El diámetro del tubo es importante ya que entre más grande sea el diámetro mayor será la dispersión de la muestra

Conectores:

Existe una amplia gama de conectores que son adaptables a cada sistema en particular, y que considerando el orden de complejidad creciente son: dobles , triples, cuádruples y existiendo dentro de ellas una gran variedad de configuraciones. La distancia entre los extremos de ambos tubos con el conector debe ser lo mas pequeña posible, esto con el propósito de hacer mínimo el volumen muerto, ya que éste actúa como una mínima cámara de mezcla con el consiguiente aumento de la dispersión.

Reactores:

Son unidades en el sistema de transporte que actúan sobre el tiempo de residencia y perfil del bolo de la muestra de forma que a su paso por la unidad de detección éste posea las características adecuadas para la detección. Existen diferentes tipos de reactores:

Tubos abiertos. Son tubos rectos de diámetro y longitud variable, que se encuentran situados entre el sistema de inyección y el de detección.

Tubos enrollados “Serpentines”. Estos tubos están enrollados helicoidalmente al diámetro deseado. La longitud del tubo está en función del tiempo de residencia requerido para la mezcla más adecuada de portador o reactivo y muestra. El diámetro del serpentín modifica la dispersión de la muestra, “entre mayor es el diámetro del serpentín mayor será la dispersión”.

Reactores empaquetados. Están constituidos por un tubo que esta relleno de un material inerte o activo químicamente, tales como los de intercambio iónico, redox y enzimáticos. Existen otro tipo de reactores empaquetados con esferas de vidrio o de un polímero químicamente inerte. El uso de este reactor presenta algunas desventajas como lo serían: un aumento en el tiempo de residencia, aumento en la dispersión.

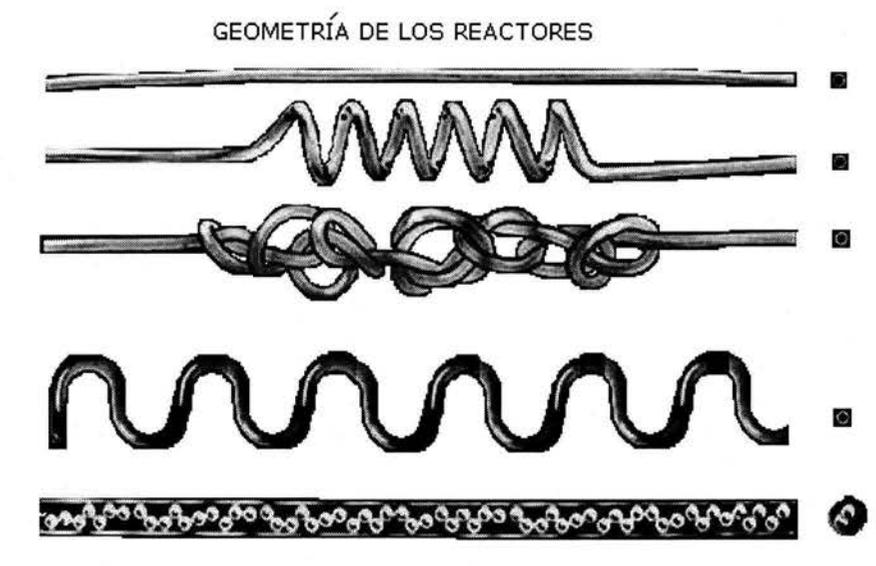


Figura 1. 16. Esquema de geometría de los diferentes reactores.

Cámaras de mezcla.

Son utilizadas cuando se requiere de un mayor grado de mezcla o una total homogenización de muestra y reactivo (minicámara de agitación). Por lo general se requiere un mayor grado de mezclado cuando se utiliza un sistema de detección electroquímico y/o cuando son muy grandes las diferencias de viscosidad, gravedad específica, temperatura, etc. entre el portador y la muestra. No obstante, una minicámara de mezcla propiamente dicha está constituida por una porción más ensanchada incluida en el reactor (figura 1. 17.)

En una cámara de mezcla con agitador, hay una mayor homogenización del sistema, de tal forma que el perfil de concentración en el canal de medida viene determinado básicamente por la dispersión producida por la cámara de mezcla.(42)

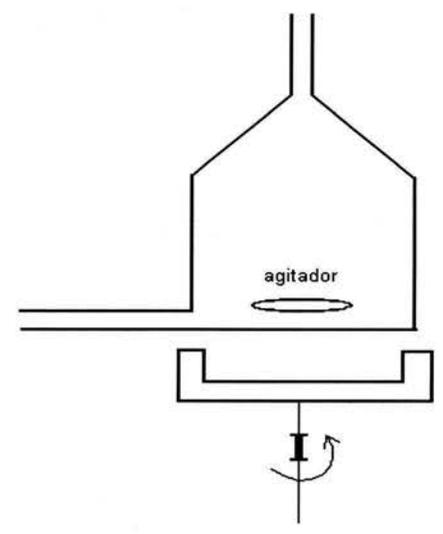


Figura 1. 17. Cámara de mezcla.

1.2.3.4. Sistemas de detección:

Un sistema de detección, es aquel que permite una medida continua de una propiedad de la muestra proporcionando una información cuantitativa y cualitativa.

Un detector debe poseer características bien definidas como son: una entrada y salida de flujo, con un volumen interno pequeño, que tenga bajo ruido, con una señal independiente del caudal, una respuesta rápida, linealidad en un amplio intervalo de concentración y una alta sensibilidad.

Además de dos características implícitas importantes como son:

1. El límite de detección del sistema, este limite es el punto de partida de cualquier discusión o predicción de la utilidad de un sistema analítico completo. Este límite es la concentración más pequeña que puede ser indicada o medida por el instrumento, con un determinado factor estadístico de riesgo.
2. El ensanchamiento del pico, la altura (intensidad de la señal) disminuye al ensancharse el pico. El caso extremo es cuando se alcanza una alta dispersión y genera picos con una distribución gaussiana.

En el desarrollo del presente trabajo se utilizó un detector electroquímico por lo que se mencionarán las características más importantes de estos detectores.

Detectores electroquímicos:

Los detectores electroquímicos son de gran utilidad en sistemas hidrodinámicos debido a su selectividad, sensibilidad, tiempo de respuesta y linealidad en un amplio intervalo de concentración. Para estos detectores el principal inconveniente es el material del electrodo, la eventualidad de elegir el electrodo y la técnica vendrán dadas por la naturaleza del compuesto a detectar y las condiciones requeridas para el análisis; los detectores se pueden clasificar como: detectores de propiedades de la disolución y detectores de las propiedades del soluto.

En principio estos detectores son reactores electroquímicos en donde los electrodos dan lugar a oxidaciones y reducciones; una importante característica de estos electrodos es que la señal que genera el detector es proporcional a la concentración o actividad del compuesto, medida en las proximidades de la superficie del electrodo de trabajo.

Propiedades en disolución:

Amperométrico.- un detector electroquímico recibe el nombre de detector amperométrico si el electrodo de trabajo se mantiene a un potencial constante frente al electrodo de referencia, en este caso una pequeña porción de la especie electroactiva que pasa por él y es electrolizada (oxidada o reducida). La corriente de electrólisis será función de la concentración de la sustancia electroactiva que circula en el flujo.

Potenciométrico.- un detector electroquímico en un sistema dinámico, recibe el nombre de potenciométrico cuando la diferencia de potencial entre dos electrodos en condiciones de corriente constante (generalmente cero) se mide en función de los componentes electroactivos de la corriente.

Polarográfico.- un detector polarográfico es un detector amperométrico en el que el electrodo de trabajo es de gota de mercurio

1.3. MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANUROS:

En el presente trabajo se implementó un método para la determinación de cianuros por FIA, para ser propuesto como método alternativo de análisis a la norma mexicana NMX-AA-058 método para la determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables y residuales.(31)

A continuación se presenta un análisis del método para la determinación de cianuros en aguas por el método oficial, la norma mexicana NMX-AA-058.

La norma mexicana establece dos procedimientos de análisis para la determinación de cianuros en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Ambos procedimientos, se realizan después de haber sometido la muestra a un tratamiento preliminar de digestión-destilación para convertir los cianuros presentes en $\text{HCN}_{(\text{gas})}$.

Este procedimiento el cuál consiste en convertir los cianuros presentes en $\text{HCN}_{(\text{gas})}$ el cual es destilado y recogido en una disolución alcalina para reconvertirlo en el ion CN^- .

1.3.1. Norma Mexicana NMX-AA-058-SCFI-2001. Análisis de aguas. Determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables y residuales

Se utiliza un equipo de destilación como el que se muestra en la figura 1.18. que consta de un matraz de destilación (matraz Claisen modificado), un condensador, un tubo para la disolución absorbente (tubo de dispersión de gases) y un matraz de succión conectado al vacío.

El matraz de destilación debe ser de un litro de capacidad y tiene un tubo de entrada para la adición de reactivos, el calentamiento se lleva a cabo por medio de una mantilla de calentamiento.

Todo el sistema debe quedar herméticamente sellado para evitar fugas. Los tapones de hule y conexiones de látex deben cambiarse frecuentemente, ya que los vapores ácidos calientes los resecan y provocan grietas y por consiguiente se generan puntos de fuga.

El vacío se controla por medio de una válvula de aguja. El vacío se ajusta de modo que en el matraz de ebullición se genere aproximadamente 1 burbuja de aire por segundo. Esa velocidad del aire arrastra el gas HCN desde el matraz al absorbente y normalmente impedirá el flujo inverso del HCN. Si con ese flujo de aire no se evita el regreso de disolución se aumentará la velocidad a 2 burbujas de aire por segundo. La velocidad de salida del aire se observa en el absorbente, donde el nivel del líquido no debe subir más de 6.5 a 10mm. Es importante hacer notar que se debe mantener el flujo de aire constante durante toda la destilación. (31)

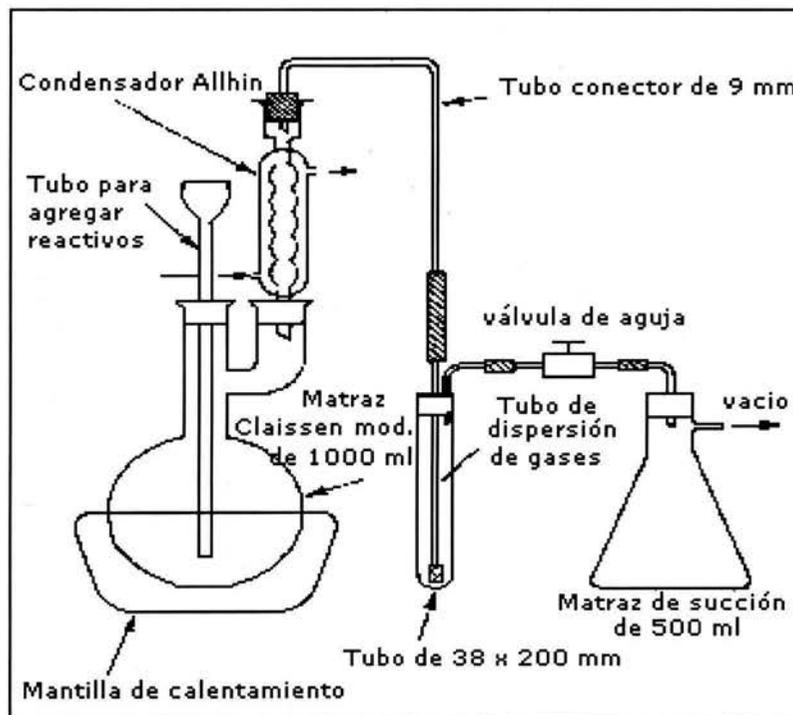


Figura 1. 18 Equipo de destilación de cianuros por reflujo.

1. 3 .1. 1. Procedimiento de destilación:

La muestra (500 ml) se coloca en el matraz Claisen y en el tubo de dispersión de gases se colocan 10 ml de disolución de hidróxido de sodio 1 N a esta disolución se le añade agua hasta que el tubo de difusión de gases quede cubierto.

Si se sospecha que la muestra contiene sulfuros, estos se precipitan con *plomo o bismuto* antes de proceder a la destilación-digestión. En este punto cabe

mencionar que la norma mexicana indica que se adicionen 50 ml de una disolución de nitrato de bismuto a la muestra o alternativamente colocar una trampa de disolución de acetato de plomo previo a la disolución absorbente, o bien adicionar carbonato de plomo (50 mg) a la disolución alcalina absorbente, mientras que en el método de referencia (Método 4500-CN-E “Colorimetric Method”. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*) (32) únicamente se usa la adición de carbonato de plomo a la disolución alcalina.

Posteriormente se conecta el equipo de destilación, se ajusta el vacío y si se sospecha la presencia de nitritos se le agrega a la muestra 2g de *ácido sulfámico* a través del tubo para la adición de reactivos. Por último se adicionan 50 ml de disolución de ácido sulfúrico 1:1 y 10 ml de la disolución de cloruro de magnesio. Este último se utiliza para aumentar el contenido de sales en la disolución de la muestra y favorecer la formación del gas HCN.

Es importante hacer notar que existen incongruencias en el uso del ácido sulfúrico durante la destilación:

- Los agentes oxidantes pueden destruir la mayor parte del cianuro durante el almacenamiento y manipulación, por ello, en el punto de muestreo se adicionan arsenito o tiosulfato de sodio.
- Los nitritos durante la destilación forman ácido nitroso, el cual reacciona con los compuestos orgánicos que pueden estar presentes en la muestra para formar especies oxidadas, y que pueden descomponerse bajo las condiciones de la prueba, en ácido cianhídrico. La adición de ácido sulfámico antes de adicionar el ácido sulfúrico evita esta interferencia.

Como se puede observar, tanto en el muestreo como en el procedimiento de destilación, la presencia de agentes oxidantes altera los resultados del análisis, sin embargo, al momento de la destilación se utiliza ácido sulfúrico, que además de ser un ácido fuerte, es también un agente oxidante.

La disolución se calienta a ebullición y el reflujo se mantiene por una hora, después de lo cual se apaga la fuente de calor, pero se mantiene el sistema cerrado con un flujo de aire por 15 minutos más. Finalmente, la disolución absorbente se

transfiere cuantitativamente a un matraz volumétrico de 250 ml, se enjuaga el tubo y se afora con agua hasta la marca.

La concentración de cianuros en el destilado se determina por el método potenciométrico o el espectrofotométrico.

1. 3. 1. 2. Determinación de cianuros en el destilado.

Una vez que se ha obtenido el destilado la norma oficial mexicana contempla dos procedimientos analíticos para la medición de CN^- , uno espectrofotométrico y otro potenciométrico utilizando un electrodo de ion selectivo.

1. 3. 1. 2. 1. Método espectrofotométrico.

En la medición espectrofotométrica, el cianuro en el destilado alcalino se convierte en cloruro de cianógeno (CNCl) por reacción con cloramina-T a un pH menor de 8 para evitar la hidrólisis de los cianuros a CNO^- . Después de que la reacción termina, el CNCl forma un compuesto de color rojo-azul por la adición del reactivo piridin-barbitúrico y la absorbancia se lee a una longitud de onda entre 578 nm.

El reactivo ácido piridin-barbitúrico se prepara colocando 15 g de ácido barbitúrico en un matraz volumétrico de 250 ml; se le agrega agua para humedecer el ácido y enjuagar las paredes del matraz, posteriormente se le adicionan 75 ml de piridina y se mezcla. A la mezcla se le agregan 15 ml de ácido clorhídrico, se deja enfriar a temperatura ambiente, y se afora con agua.

Para el desarrollo de color se utilizan 2 ml de disolución de cloramina-T y 5 ml del reactivo ácido piridin-barbitúrico.

En la determinación de cianuros por el método espectrofotométrico se debe tener en cuenta lo siguiente: (33)

El cloruro de cianógeno es un líquido con punto de fusión $-6\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición $13.8\text{ }^\circ\text{C}$ sus vapores son altamente irritantes y muy venenosos.

La piridina es un líquido de olor característico y desagradable. Los síntomas a la sobre-exposición son dolor de cabeza, nerviosismo, vértigo e insomnio, náuseas, irritación de ojos, dermatitis, y en casos graves daño al hígado y riñón.

El ácido barbitúrico se utiliza como precursor en la síntesis de barbituratos, por lo que su venta está restringida y se requiere de permisos de la Secretaría de Salud y de la Procuraduría General de la República.

El requerir del ácido barbitúrico que es una sustancia controlada es lo que ha obligado a considerar otro método alternativo para la medición de cianuros.

1. 3. 1. 2. 2. Método potenciométrico ion selectivo.

Los cianuros son determinados potenciométricamente en el destilado alcalino del tratamiento preliminar usando un electrodo de ion selectivo para cianuros, en combinación con un electrodo de referencia de doble junta o un medidor específico de iones y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios.

Se preparan disoluciones estándares de cianuros en el intervalo entre 0.025 – 2.5 mg/L en hidróxido de sodio.

Se transfieren aproximadamente 100 ml de cada disolución estándar a un vaso de precipitados. Los electrodos de cianuros y referencia (o bien, el electrodo combinado) se sumergen en la disolución que se mantiene en agitación por medio de un agitador magnético. Debe mantenerse, en la medida de lo posible, la misma velocidad de agitación para todas las disoluciones.

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio se registra el valor del potencial y se grafica éste en función del $-\log|CN^-|$. Si se obtiene una línea recta con un valor de pendiente de aproximadamente 59 mV quiere decir que el instrumento y el electrodo funcionan de manera adecuada. Después de efectuar cada medición, se retiran los electrodos de la disolución y se enjuagan con agua.

Existen dos tipos de electrodos de cianuros: (34)

El primero consiste en una membrana sólida que contiene una mezcla de sulfuro y yoduro de plata. El otro consta de una membrana de silicón impregnada con yoduro de plata. Teóricamente cualquier electrodo de membrana de halogenuro de plata puede utilizarse como electrodo de cianuro, sin embargo en la práctica, el electrodo de yoduro de plata es el más adecuado para la determinación de cianuros, debido a su mayor selectividad .

En la superficie de la membrana en contacto con la disolución que contiene iones cianuros ocurre la siguiente reacción:



La concentración del yoduro generado impone un potencial de membrana de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = k - \frac{RT}{F} \log a_{\text{I}^-}$$

En donde a_{I^-} es la actividad de los iones yoduros en la superficie del electrodo y $k = \text{cte}$.

El potencial establecido en la superficie de la membrana es el resultado de la disolución continua del yoduro de plata, por lo que después de un cierto tiempo el yoduro de plata de la membrana se agota, siendo éste un inconveniente intrínseco del método potenciométrico.

1. 3. 2. Determinación de cianuros por FIA. (35)

1. 3. 2. 1. Principio del método.

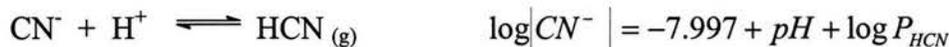
La detección de cianuros está basada en sus propiedades fisicoquímicas; la acidificación de la disolución que contiene cianuros forma $\text{HCN}_{(\text{ac})}$ de acuerdo con:



El $\text{HCN}_{(\text{ac})}$ se encuentra en equilibrio con $\text{HCN}_{(\text{g})}$ de acuerdo a: (34)



o bien:



El gas HCN liberado permea a través de una membrana hidrofóbica hacia una disolución alcalina formándose nuevamente el ion cianuro.

Jamal A. Sweileh (36) explica este proceso a través del diagrama que se muestra en la figura 1. 19.

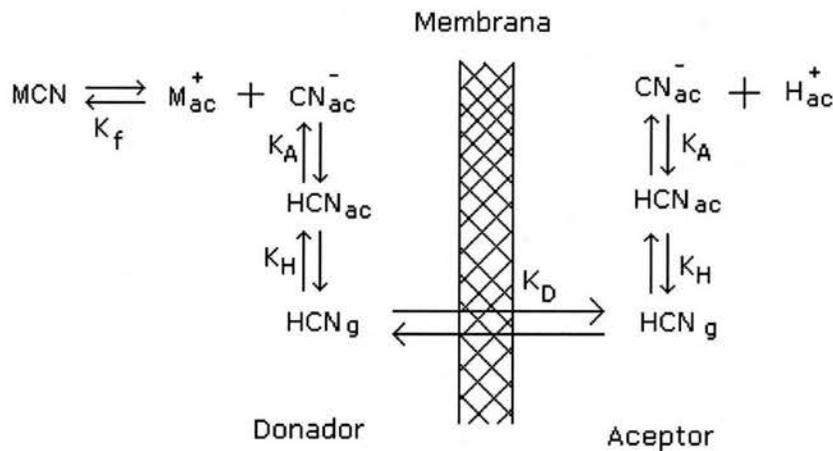


Figura 1. 19. Equilibrios involucrados en la separación de cianuros a través de una membrana de difusión de gases. K_f = constante de formación de la especie MCN; K_A = constante de acidez del HCN; K_H = constante de Henry, K_D = constante de difusión de gases del $HCN_{(gas)}$ a través de la membrana.

Debido a la difusión del HCN a través de la membrana hacia la disolución aceptora, la concentración de HCN en la disolución donadora disminuye, provocando un desplazamiento en el equilibrio HCN/ CN^- . La difusión de HCN de la disolución donadora a la disolución aceptora continúa mientras la concentración del HCN (o presión parcial) en la disolución donadora sea mayor que la concentración de HCN (o presión parcial) en la disolución aceptora.

En la disolución aceptora el HCN que ha difundido se disocia para producir $H^+ + CN^-$. Obviamente, el grado de disociación del HCN es una función del pH de la disolución aceptora.

Los cianuros de la disolución aceptora se determinan amperométricamente en una celda de flujo constituida por un electrodo de trabajo de Ag^0 , un electrodo de referencia $Ag^0/AgCl$ y un electrodo auxiliar de acero inoxidable.

1. 3. 2. 2. Configuración.

La configuración utilizada para la determinación de cianuros se muestra en la figura 1.20

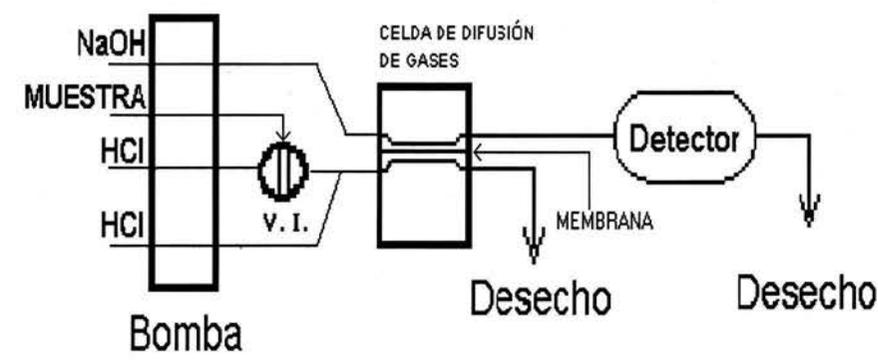


Figura 1. 20. Configuración para la determinación de cianuros.

Se inyectan 500 μl de una disolución portadora (HCl 0.1 M), que confluye posteriormente con otra disolución de HCl 0.1 M (dado que 500 μl genera un bolo relativamente grande, es necesario hacer confluir el bolo con otra corriente de HCl 0.1 M que permite la extracción total del bolo de muestra).

El gas HCN así generado pasa a través de la membrana permeable a gases hacia una disolución aceptora alcalina de NaOH 0.1M en donde se forma nuevamente el ion cianuro, el cual es monitoreado amperométricamente.

Como puede observarse, en esta configuración se integra una celda de difusión de gases incluyendo de esta manera un paso de separación del analito de la matriz en línea, incrementando la selectividad de la determinación.

El uso de esta membrana de difusión de gases elimina el complejo procedimiento de destilación que utiliza el método oficial (NMX-AA-058).

Como se puede observar la celda de difusión de gases es un elemento importante del método FIA que se propone, el otro elemento de gran importancia lo constituye el detector amperométrico; es por lo tanto necesario revisar con detalle estos elementos.

1. 3. 2. 2. 1. Celda de difusión de gases

El uso de sistemas basados en membranas para el tratamiento de muestras se ha incrementado continuamente en todos los campos del análisis químico ya que minimiza los problemas asociados con el tratamiento de la muestra previo a la determinación.

En el análisis por difusión de gases en FIA, el analito debe pasar a través de la membrana, antes de la detección. Este paso de separación elimina la mayoría de las posibles interferencias por dos procesos. El primer proceso es debido a que únicamente las sustancias gaseosas pasan a través de la membrana microporosa usada en el sistema; por lo tanto todo el resto del material que no es gaseoso se queda en la corriente donadora, y así la mayoría de las posibles interferencias se eliminan. El segundo proceso, se refiere a la discriminación entre gases. Esta discriminación es una combinación de la solubilidad del gas en la disolución, la difusión del gas y la permeabilidad de la membrana.

Ambos procesos no solo eliminan las interferencias si no que lo hace más selectivo.

En el proceso de detección también se puede incrementar la selectividad, ya sea por la elección de la longitud de onda de medición en los métodos espectrofotométricos, o la elección del potencial impuesto en los métodos amperométricos, etc. (37)

En particular, las separaciones por difusión de gases se basan en la permeabilidad de la membrana a los gases. Dependiendo del tipo de membrana, las especies gaseosas difunden de acuerdo a dos tipos de mecanismos:

En membranas no porosas (silicón) la permeación del gas depende de la diferencia de solubilidad del gas entre la disolución aceptora y la donadora.

En membranas porosas (teflón, polipropileno) que se conocen también como membranas heterogéneas de abertura gaseosa (air-gap), ya que el gas difunde a través de una capa gaseosa, cuyo espesor está determinado por el espesor de la membrana y el tamaño del poro; el tamaño del poro es aproximadamente de 0.005-10 nm y el espesor de 0.01-0.05 mm. Varios autores han estudiado el

efecto de diversas variables en la transferencia de gases a través de una membrana. Valcárcel y Luque de Castro (38) lo resumen de la siguiente manera:

- 1.- La permeabilidad de la membrana y sus parámetros característicos se correlacionan cuantitativamente. Mientras mayor es el tamaño del poro y menor el espesor de la membrana, la membrana es más eficiente, sin embargo también es menor su resistencia mecánica y su selectividad.
- 2.- En ausencia de reacción química hay una alta eficiencia de difusión del gas.
- 3.- La presión debe ser la misma en toda la superficie de la membrana.
- 4.- El área de contacto debe ser grande para tener una buena eficiencia al momento de la separación del gas.

La membrana porosa por sus características físicas debe estar soportada en una celda. Las celdas de difusión de gases más comunes son las de tipo sándwich que consta de dos bloques (teflón, aluminio, acero, nylon) en cuya pared interior (contacto con la membrana) se han grabados canales de flujo por los que fluye el portador. La membrana se coloca en medio de los dos bloques y se debe unir las dos piezas a presión para evitar fugas de gas o líquido.

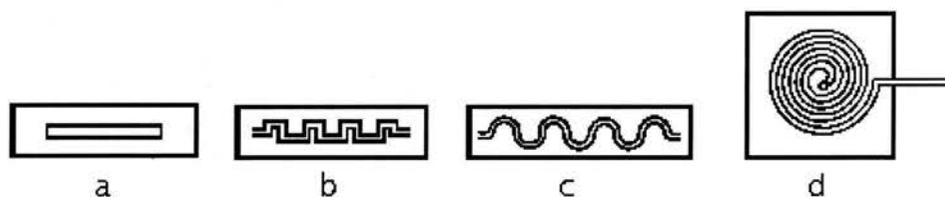


Figura 1.21: diferentes tipos de cámaras para la celda de difusión de gases.

En el interior de las paredes de estos bloques se graban los canales (medias cañas) por donde fluye el portador de la muestra. En el diseño de los canales se puede encontrar diversas formas geométricas según el fabricante: a) canal único, b) greca, c) ondulado, d) en espiral, etc.

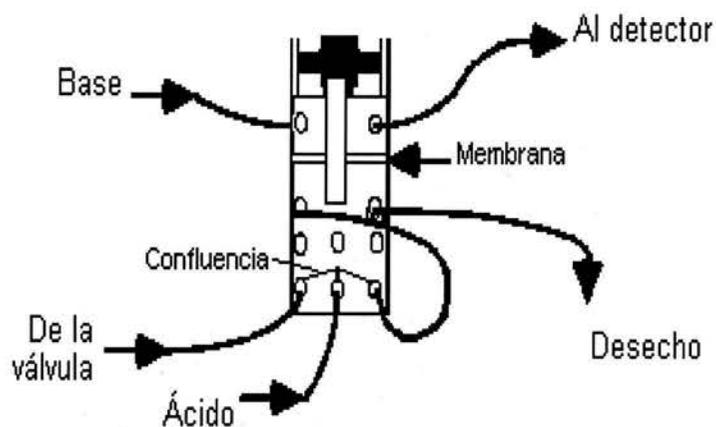
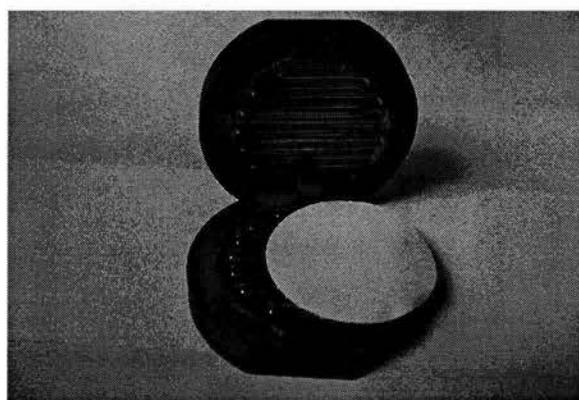
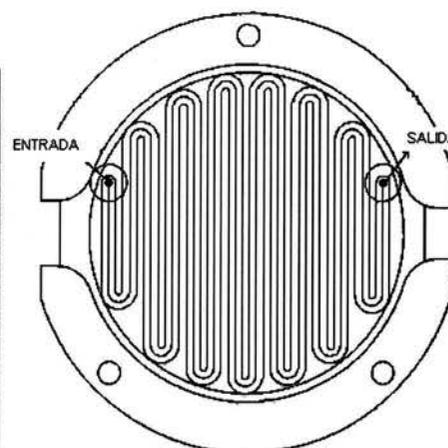


Figura 1.22. Celda de difusión de gases.

En la figura 1.22. se muestra la celda de difusión de gases utilizada para la determinación de cianuros en FIA.



(a)



(b)

Figura 1.23. Celda de difusión de gases. (a) fotografía de la celda (b) Canales de la semicelda.

La figura 1.23 muestra el interior de una de las semiceldas; los canales de cada mitad coinciden, de tal manera que se tiene un canal cilíndrico separado por la membrana de teflón.

1. 3. 2. 2. 2. Detector electroquímico

Como ya se mencionó, el cianuro de la disolución alcalina se determina amperométricamente en una celda de flujo como la que se muestra en la figura 1.24., constituida por un electrodo de trabajo de Ag^0 , un electrodo de referencia Ag^0/AgCl y un electrodo auxiliar de acero inoxidable.

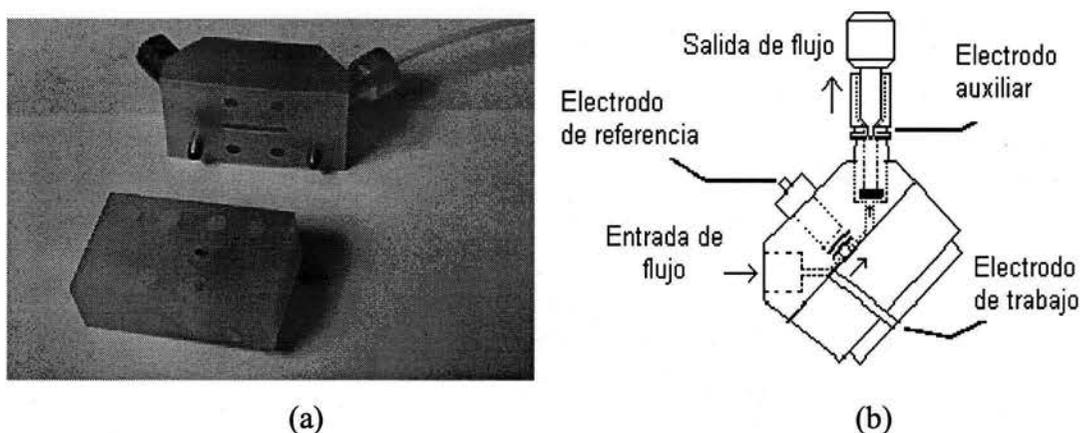


Figura 1.24. Detector amperométrico. (a) fotografía del detector (b) diagrama del interior del detector.

El electrodo de plata es el más utilizado como electrodo de trabajo en los métodos electroquímicos para la determinación de cianuros (14-19) y la detección se basa en la medición de la corriente producida en el electrodo, debida a la formación del complejo de cianuro con la plata, de acuerdo a la reacción de semicelda:



El potencial al cual ocurre esta reacción está dado por la correspondiente ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}^0}^0 + 0.06 \log \frac{|\text{Ag}(\text{CN})_2^-|}{|\text{CN}^-|^2}$$

En una celda de flujo electroquímica, si las especies en disolución reaccionan con el electrodo, la intensidad de corriente debida a esta interacción está dada por la ecuación:

$$I = n F U C_0$$

En donde n es el número de electrones por mol, F es la constante de Faraday (Coul/mol), U es el flujo (cm^3/seg) y C_0 es la concentración (mol/cm^3). (39).

Hermin Sulistyarti y col. (18) obtuvieron el voltamperograma de disoluciones de cianuro, utilizando el electrodo de plata como electrodo de trabajo, en un intervalo de potencial entre -300 a $+300$ mV, contra el electrodo de referencia Ag^0/AgCl . Observaron que la corriente anódica se incrementaba al aumentar el potencial, hasta obtener una meseta entre -100 y 0.0 mV. A potenciales mayores a 0.0 mV la corriente vuelve a aumentar, llegando a un máximo a los 200 mV, después de lo cual comienza a disminuir, acompañada de la formación de un precipitado blanco de AgCN .

La determinación de cianuros se realiza entonces a un potencial impuesto de 0.00 mV (vs Ag^0/AgCl), y la intensidad de corriente es, proporcional a la concentración de cianuros, debida a la formación del complejo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (14, 17, 18, 39).

1. 3. 2. 3. Interferencias.

Como ya se discutió, el integrar la celda de difusión de gases y tener así un paso de separación, se eliminan la mayoría de las posibles interferencias, ya que únicamente las sustancias gaseosas pasan a través de la membrana microporosa utilizada, por lo tanto cualquier analito que pudiera dar respuesta al electrodo, tales como halogenuros o agentes acomplejantes de la plata se queda en la corriente donadora, y así la mayoría de las posibles interferencias son eliminadas en este proceso.

La única interferencia conocida para el método es el ion sulfuro (35).

Los sulfuros en medio ácido forman $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$ de acuerdo a:



El $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$ se encuentra en equilibrio con $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ (40):



El gas H_2S , al igual que el HCN permea a través de la membrana hacia la disolución aceptora, en donde se disocia para dar 2H^+ y S^{2-} .

La reacción electroquímica que se lleva a cabo en el detector es:



El potencial al cual ocurre esta reacción está dado por la correspondiente ecuación de Nernst:

$$E = E^o_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^0} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{|\text{S}^{2-}|}$$

Siendo la intensidad de corriente proporcional a la concentración de sulfuros.

Milosavljevic y col. (22) proponen un método para la determinación de sulfuros por FIA, en el que utilizan una membrana de difusión de gases y una celda electroquímica constituida también por un electrodo trabajo de Ag^0 y como referencia Ag^0/AgCl . Estudiaron el efecto del potencial aplicado al electrodo de plata en un intervalo de -0.20 a $+0.40$ V, encontrando que el potencial óptimo era precisamente 0.00 V; en este artículo, reportan a los cianuros como interferencia en la determinación de sulfuros.

Por lo tanto:

La presencia de sulfuros dará una interferencia positiva en la determinación de cianuros.

Si la muestra contiene sulfuros, el método oficial indica que estos deben eliminarse por precipitación con plomo o cadmio. En el caso de la metodología propuesta para el FIA, la eliminación de sulfuros puede hacerse de dos maneras:

- 1.- Tratamiento previo de la muestra con adición de acetato o carbonato de plomo o cadmio fuera de línea (off-line) (6).
- 2.- Eliminación de los sulfuros en línea, es decir dentro de la configuración FIA en línea (on-line) (6, 18, 41).

Para eliminar los sulfuros en línea es necesario considerar que en una configuración FIA se utiliza tubería de teflón de diámetro interno muy pequeño (0.5 – 0.7 mm), por lo que la presencia de sólidos insolubles obstruiría dicha tubería.

Otra forma de eliminar los sulfuros es con el uso de agentes oxidantes, sin embargo el uso de agentes oxidantes, como permanganato de potasio, puede ocasionar obstrucción de los poros de las membranas.

El integrar un reactor sólido a la configuración FIA puede ser la solución más adecuada para eliminar los sulfuros en línea.

1.4. LÍMITE DE DETECCIÓN (LD) Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (LC):

El límite de detección se ha convertido en uno de los elementos principales en los laboratorios analíticos cuando se pretende demostrar que un método se ha aplicado en forma correcta y que por consiguiente los resultados obtenidos son significativos.

Es práctica común el reportar este valor como prueba de que se es capaz de generar información confiable para concentraciones bajas (trazas), por lo general por debajo del menor valor de concentración o cantidad de materia esperado en las muestras.

1.4.1. Límite de detección (LD)

El límite de detección se define cuando se pretende realizar una determinación de analitos a concentraciones bajas y debe demostrarse la capacidad analítica del método empleado. El límite de detección se puede definir como la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada con un nivel de confianza aceptable, pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en el que se lleva a cabo el método.

El límite de detección (LD) está definido como; “la cantidad de sustancia de analito que proporciona una señal mayor a la del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco, $LD = \bar{X}_B + 3S_B$; donde \bar{X}_B es el valor de la media del blanco y S_B es la desviación estándar del blanco y/o de dicha concentración.” (44) (45)

1.4.2. Límite de cuantificación (LC)

El límite de cuantificación corresponde a la menor concentración de analito que puede determinarse con precisión en las condiciones establecidas y se expresa también en unidades de concentración.

Se determina experimentalmente en las mismas condiciones en las que se lleva a cabo el método. El límite de cuantificación se determina a partir de evaluar la señal analítica del blanco y el valor de sus fluctuaciones estadísticas. El límite de cuantificación (LC) se define como: $LC = \bar{X}_B + 10S_B$: donde \bar{X}_B es la media del blanco y S_B es la desviación estándar del blanco. (44) (45)

Definición de límite de detección según la IUPAC:

El límite de detección expresado como concentración C_L (o cantidad Q_L) se deriva de la medición más pequeña, X_L , que se puede detectar con un razonable nivel de confianza, para un procedimiento analítico.

Es un número, expresado en unidades de concentración (o cantidad) que define la menor concentración (o cantidad) de un compuesto (o elemento) que un químico analítico pueda determinar y que sea estadísticamente diferente a la señal generada por un blanco.

Es conocido que la medición de compuestos en bajas concentraciones produce resultados muy variables:

- Compuestos que se comportan como analito de interés y se extraen. Blancos altos.
- El analito se pierde en proporciones variables durante la preparación y análisis.
- El elemento final de medición no es capaz de registrar las cantidades tan pequeñas.

De esta forma los resultados de los análisis practicados se pueden expresar como:

1. Se confirma la presencia del analito y éste se puede medir (cuantificar).
2. Se confirma la presencia del analito pero la medición es tan incierta que invalida el resultado cuantificado.
3. No se puede registrar con seguridad una señal para el analito y por consiguiente se considera “no detectable”.

Al especificar LD o LC se transmite la idea de desempeño alcanzado con el método.

El analista puede caracterizar mejor sus determinaciones:

1. Al presentar un resultado $X > LC$
2. Indicar un contenido menor que ... $X < LC$
3. Indicar un compuesto que no se ha detectado ... $X < LD$

Los valores numéricos de LD y LC se obtienen experimentalmente y dependen de:

La experiencia del analista.

Las condiciones de los equipos de medición.

La calidad de los reactivos, estándares y materiales de referencia.

Condiciones de trabajo en el laboratorio.

Características del método.

Una de las ventajas de utilizar métodos instrumentales de análisis es que permiten detectar y determinar cantidades de analito mucho más pequeñas que los métodos de análisis clásicos.

La comparación del desempeño a través de los límites de detección se hace por procedimientos estadísticos simples. (44) (45)

1.4.3. Determinación del límite de detección y límite de cuantificación del método.

Para generar una curva de calibración (recta de calibración) con el objeto de determinar el límite de detección, es práctica común el “fortificar” un blanco o una matriz con el analito. La fortificación se inicia en un valor de concentración cercano al valor esperado de límite de detección y se incrementa la concentración hasta por lo

menos 10 veces ese valor esperado. Cada matriz o blanco entonces se somete a todo el proceso analítico.

Con los valores obtenidos se procede a construir una curva (recta) de calibración, y a través de un análisis de regresión lineal se establece la ecuación de la curva (recta) de calibración para el procedimiento analítico.

En los casos en los que no se cuenta con información que permita estimar el valor del límite de detección, se procede de forma inversa. Se preparan blancos o matrices fortificadas con concentraciones de analito altas y se someten a todo el proceso analítico, de igual forma por el análisis de regresión se determina la evaluación de calibración y a partir de ello se evalúa el ajuste de la curva con el valor del coeficiente de correlación (r). A partir de esa curva inicial se van añadiendo puntos procesados de igual forma pero de concentraciones continuamente menores, hasta alcanzar el límite de detección.

Con el objeto de definir en forma clara el límite de detección y obtener una evaluación correcta de la curva, se utilizan en el análisis de regresión lineal tan solo los últimos cinco puntos; de manera que al añadir un punto de menor concentración se elimina la de más alta concentración y en cada ocasión se evalúa (r) y se compara con el valor anterior; en el momento en el que el valor de (r) cambia en más de 5% esto indica que la curva de calibración pierde linealidad y que por lo tanto se alcanza el valor de límite de detección. En caso de requerirse una determinación más precisa del valor de límite de detección se puede preparar otra matriz o blanco con una concentración de analito intermedia entre los valores en donde ocurrió el cambio del valor de coeficiente de correlación.

Para la determinación matemática-estadística del límite de detección se deberán considerar la curva (recta) de calibración y los intervalos de confianza de la misma. Los valores en el eje de las y 's (intercepto) de las rectas correspondientes a los intervalos de confianza de la curva (recta) de calibración, representan los valores (probabilidad) de la señal que sería generada por un blanco o matriz sin fortificar. De manera que el intercepto de la recta superior del intervalo de confianza en el eje de las y 's representa la altura máxima que podría ser generada por un blanco.

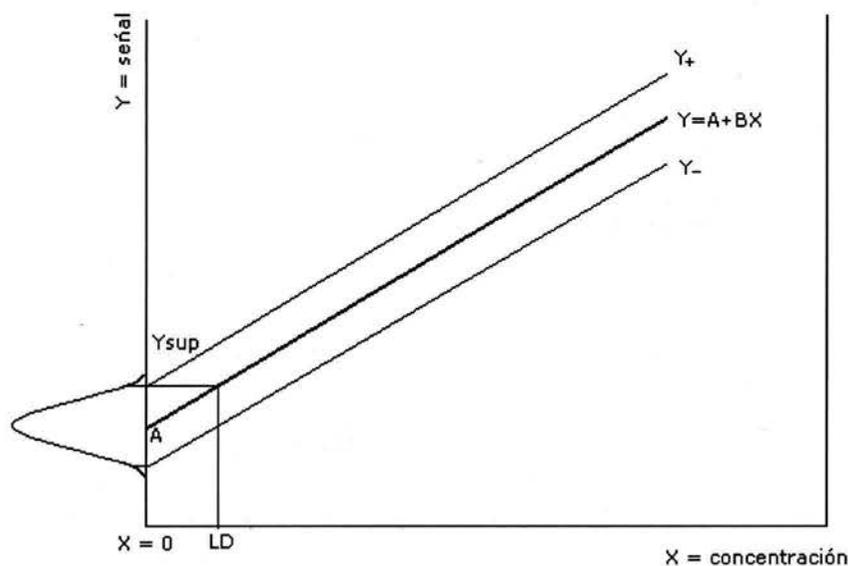


Figura 1. 25 Limite de detección.

De esta forma se refleja en forma clara las buenas prácticas de laboratorio y esto ha sido la base para la definición de límite de detección en muchos métodos oficiales (NMX, EPA, FDA). El valor del intervalo de confianza superior para la recta de calibración se determina para una probabilidad del 95% que es suficiente para la mayoría de los análisis que se realizan en los laboratorios ambientales. Dado que solo el valor superior es de interés y no el máximo y el mínimo al mismo tiempo, se tiene un estudio estadístico de una sola cola. De manera que el valor estadístico se considera al 95% para una prueba de 1 cola y para un único futuro análisis.

Las ecuaciones de los intervalos de confianza para la curva (recta) de calibración corresponden en realidad a funciones hiperbólicas, sin embargo con un trabajo analítico adecuado y empleando un intervalo de concentraciones corto, estas hipérbolas se comportan como líneas rectas, paralelas a la curva (recta) de calibración. Sin embargo, esto no importa cuando se realiza el tratamiento matemático-estadístico, ya que las ecuaciones desarrolladas representan las características hiperbólicas reales de la calibración.

El valor del intercepto del intervalo de confianza de la curva (recta) de calibración en algunas ocasiones llega a generar valores negativos. Esto es una limitación del procedimiento.

Límite de detección efectivo:

Cuando se repite el análisis de una muestra conteniendo trazas del analito, se obtienen diferentes valores de concentración debidas a la dispersión en la medición de las señales generadas. Los valores de concentración encontrados para esa muestra dan lugar a una distribución de tipo gaussiano. Si ahora se prepara un blanco o una matriz “fortificada” a una concentración equivalente al valor de LD y se repitiese el análisis un número grande de veces se encontraría también que los valores de concentración calculados estarían dispersos (también con una distribución de tipo gaussiano) alrededor del valor de LD. Si se practicara un número grande de repeticiones se encontraría que el 50% de los valores estarían por debajo de LD y en otro 50% estaría por arriba de LD. De manera que en un 50% de los casos el analito sería detectado y en otro 50% en los casos se reportaría como no detectado.

Al fijar el límite de detección en el valor del intercepto de la recta superior del intervalo de confianza hace que en un análisis exista un error de identificación del 50%. (figura 1. 26)

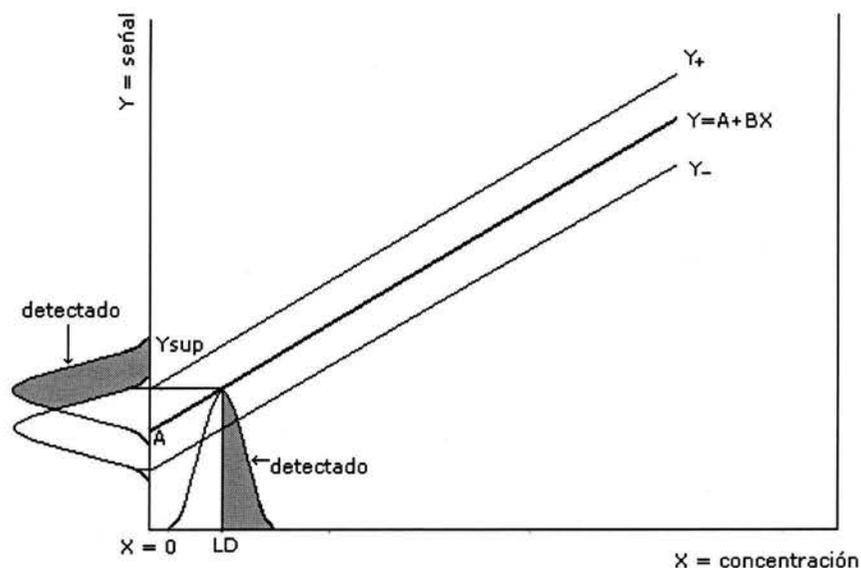


Figura 1.26. Límite de detección efectivo.

Lo que es deseable es disminuir la posibilidad de error en la detección de la presencia de analitos en las muestras y para ello es necesario fijar un nivel de confianza más alto (95%). Al hacer esto entonces se estaría asumiendo que para que una señal real de un analito presente se distinga inequívocamente de la señal que podría generar un blanco, las curvas de distribución de probabilidad no deben de traslaparse como se muestra en la figura 1. 27.

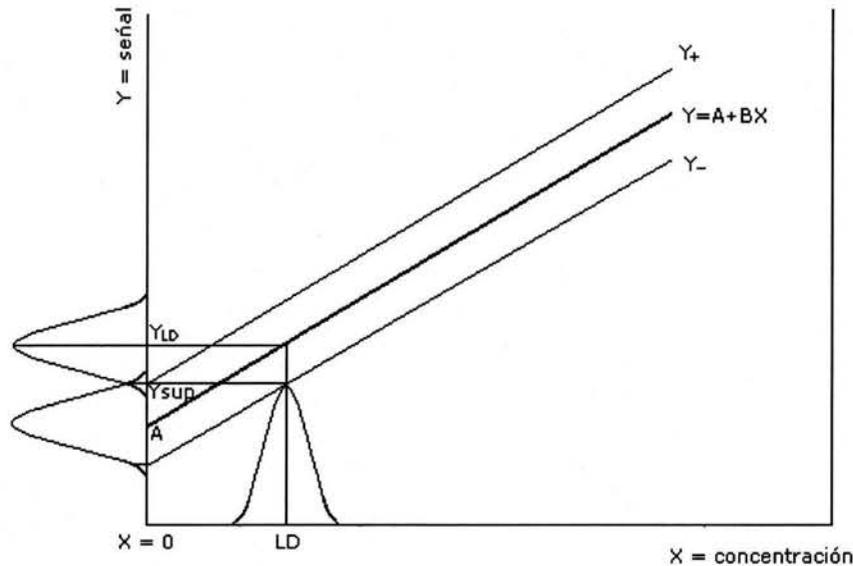


Figura 1. 27. Definición de límite de detección.

En la figura se aprecia claramente que la intersección del valor de LD correspondiente al punto de intersección de la curva Y^+ extrapolada a su intersección con la curva Y^- coincide con el valor mínimo de la curva de distribución probabilística de una señal real en el método. Es de esta forma que se evita el cometer un error del 50% en la detección de un analito en la muestra. Definiendo así el LD se tendrá la certeza absoluta de que una señal generada por un analito en la matriz efectivamente corresponde al analito y no al efecto del blanco por co-extracción de otros componentes de la matriz.

Para calcular el límite de cuantificación (LC), se calcula con el valor de Y^+ para $x = 10 S_B$. Nuevamente con este valor se calcula el valor de x en la recta Y^- . Este valor corresponde al límite de cuantificación. En la figura 1.28 se muestra la representación gráfica del LD y LC.

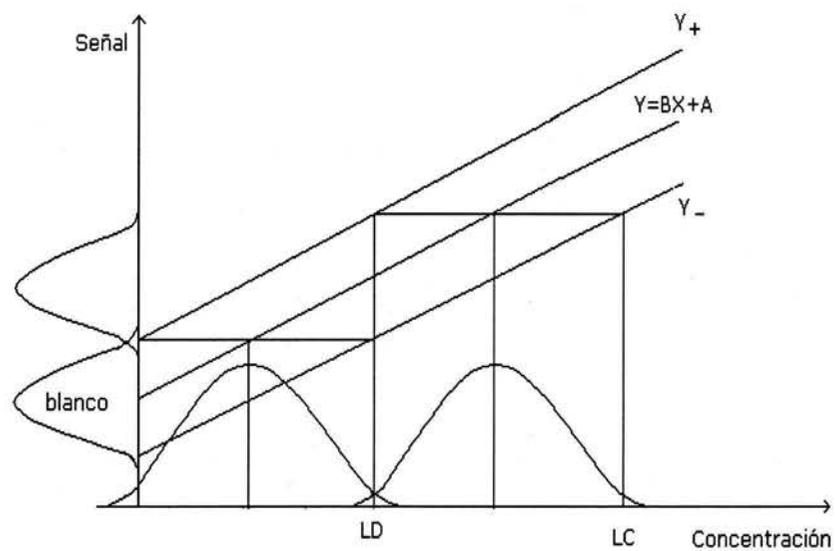


Figura 1. 28. Gráfica para la determinación de límite de detección y límite de cuantificación.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

El trabajo experimental se divide en tres etapas:

1. Implementación de un método para la determinación de cianuros por FIA.
 - Optimización del método.
 - Determinación de los límites de detección y de cuantificación.
 - Evaluación de interferencias.
 - Nitritos.
 - Sulfuros.
 - Eliminación en línea de sulfuros.
2. Implementación de un método para la determinación de sulfuros por FIA.
 - Optimización del método.
 - Determinación de los límites de detección y de cuantificación.
3. Implementación de un método para la determinación simultánea de cianuros y sulfuros por FIA.

2. 1. Equipo y material.

Para el desarrollo del estudio se empleó un equipo FIA automatizado ALPKEM OI, Flow Solution 3000 (FS3000), el cual consta de 2 partes: un auto-muestreador para 120 muestras y un analizador, de dos canales, cada uno de ellos equipado con una bomba peristáltica, una válvula de inyección, sistema de transporte y reacción y un detector. Se tiene un detector electroquímico y un detector fotométrico.

Para la configuración utilizada, al sistema de transporte se incorporó una celda de difusión de gases de nylon con una membrana de polipropileno de 2.5 cm de diámetro, 0.45 μm de diámetro de poro, marca Whatman, lote 50060.

El detector utilizado es un detector electroquímico que consta de un electrodo de trabajo de Ag^0 , electrodo de referencia Ag^0/AgCl y un electrodo auxiliar de acero inoxidable. La tubería para la bomba peristáltica es de tygon y para las conexiones y reactores se utilizó tubería de teflón de 0.5 mm de diámetro interno; las confluencias de la celda se encuentran en el cuerpo de la misma celda de difusión de gases.

Se utilizaron dos válvulas de inyección Rheodyne, como válvulas de selección

Balanza analítica electrónica marca OHAUS con precisión de 0.1 mg

Material volumétrico de clase A:

Matraces volumétricos con aforo de: 500, 100 y 50 ml.

Pipetas volumétricas de 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 y 0.5 ml.

Probeta de 10 ml con divisiones de 1 ml.

Probeta de 100 ml con divisiones de 10 ml.

Vasos de precipitado de 250, 100, 50 y 30 ml.

Pipetas pasteur desechables.

Vidrio de reloj.

Desecador.

Propipeta.

Espátula.

2.2. Reactivos y disolventes:

Reactivo	Marca de reactivo	Lote de reactivo
Cianuro de potasio	Merck	104967
Ácido clorhídrico	Baker Analyzed	404904
Hidróxido de sodio	J. T. Baker	3722-01
Cloruro de sodio	Sigma	127H0485
Zinc metálico	Merck	70191064
Cloruro de mercurio II	Merck	9021918
Disolución de nitrato de plata 0.1M	Mallinckrodt	50068
Sulfuro de sodio	Merck	663996
Dicromato de potasio	Baker Analyzed	M-24920
Tiosulfato de sodio	Merck	512340
Almidón	JVC	S/N
Yoduro de potasio	Reactivos Analíticos Monterrey	S/N
Yodo	Reactivo Analítico ACS	S/N
Nitrito de Potasio	Baker Analyzed	S/N

Todos los reactivos son de grado analítico (RA).

Como disolvente se utilizó agua desionizada grado uno con las siguientes características:

- a) Resistividad, meg ohm-cm a 25°C: 0.2 Min.; b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5.0 Máx.
y c) pH: 5.0 a 8.0.

2. 2. 1. Preparación de disoluciones:

Disolución de ácido clorhídrico aproximadamente 0.1 M.- Se adicionan 8 ml de HCl concentrado a 0.5 litros de agua desionizada, se homogeniza la disolución y se afora a un volumen de 1 litro con agua desionizada.

Disolución de hidróxido de sodio aproximadamente 1.0 M.- Se pesan aproximadamente y con precisión 4 g de NaOH y se disuelven en 50 ml de agua desionizada y se afora a un volumen de 100 ml con agua desionizada.

Disolución de hidróxido de sodio aproximadamente 0.1 M. Se pesan aproximadamente y con precisión 4 g de NaOH y se disuelven en 0.5 litros de agua desionizada y se afora a un volumen de 1 L con agua desionizada.

Disolución madre de cianuros aproximadamente 1000 ppm. Se preparó una disolución madre de cianuros de 1000 ppm, pesando aproximadamente y con precisión 0.6429 g de KCN añadiendo 0.5611 g de NaOH. Esta disolución ya preparada se valoró con una disolución de AgNO_3 0.1281 N. La concentración determinada para esta disolución madre fue de 1228 ppm.

Disolución madre de sulfuros (S^{2-}) de aproximadamente 1000 ppm. Se pesan aproximadamente y con precisión 0.2174 g de hidróxido de sodio y 0.7505 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. La disolución se llevó a un volumen de 100 ml con agua desionizada. Esta disolución se valoró con una disolución de triyoduro de concentración de aproximadamente 0.025 N. La disolución de la concentración madre es de 1512 ppm.

Disolución madre de nitritos (NO_2^-) de aproximadamente 1000 ppm. Se pesan aproximadamente y con precisión 0.1850 g de nitrito de potasio, la disolución se afora a un volumen de 100 ml con agua desionizada.

Nota: las disoluciones se guardaron en frascos de plástico con tapa y la disolución madre de cianuros se guardó en un frasco de vidrio color ámbar y se conservaron a 4 °C.

Disoluciones para valoraciones:

Cianuros:

Nitrato de plata de aproximadamente 0.1 N.- Se utilizó una disolución de nitrato de plata 0.1 N. Esta disolución se valoró con cloruro de sodio, utilizando dicromato de potasio como indicador. La normalidad del nitrato de plata determinada es de 0.1281 N

Sulfuros:

Disolución de tiosulfato de sodio pentahidratado.-Se pesan aproximadamente y con precisión 0.6220 g de tiosulfato de sodio pentahidratado se disuelven en 50 ml de agua y se afora a un volumen de 100 ml.

Disolución de triyoduro de concentración de 0.025 N. Se pesan aproximadamente y con precisión 2.54220 g KI y 0.3428 g I_2 . Se disuelven en 50 ml de agua y se afora a un volumen de 100 ml. Esta disolución se tituló con la disolución de tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador. La concentración del triyoduro determinada es de 0.022 N.

Disolución indicadora de almidón.- Se pesan aproximadamente y con precisión 0.5032 g de almidón y se disuelven en 25 ml en agua caliente.

- *Disoluciones patrón de cianuros:*

Disolución patrón de cianuros aproximadamente de 100 ppm. De la disolución madre de cianuros (1000 ppm) se tomó una alícuota de 10 ml, se adicionó 1 ml de NaOH 1M y se llevó a un volumen de 100 ml.

Disolución patrón de cianuros aproximadamente de 10 ppm. De la disolución madre de cianuros (1000 ppm) se tomó una alícuota de 1 ml, se adicionó 1 ml de NaOH 1M y se llevó a un volumen de 100 ml.

Disolución de cianuros aproximadamente de 1 ppm. De la disolución patrón de cianuros (100 ppm) se tomó una alícuota de 1 ml, se adicionó 1 ml de NaOH 1M y se llevó a un volumen de 100 ml.

Disolución de cianuros aproximadamente de 0.1 de ppm. De la disolución patrón de cianuros (10 ppm) se tomó una alícuota de 1 ml, se adicionó 1 ml de NaOH 1M y se llevó a un volumen de 100 ml.

De estas disoluciones se realizaron las diluciones necesarias para las determinaciones de: el intervalo lineal, límite de detección, límite de cuantificación, estudios de interferencias y determinación simultánea de cianuros y sulfuros.

- *Disoluciones patrón de sulfuros:*

Disolución patrón de sulfuros aproximadamente de 100 ppm. De la disolución madre de sulfuros (1000 ppm) se tomó una alícuota de 10 ml, se adicionó 1 ml de NaOH 1M y se llevó a un volumen de 100 ml.

Disolución patrón de sulfuros aproximadamente de 10 ppm. De la disolución madre de sulfuros (1000 ppm) se tomó una alícuota de 1 ml, se adicionó 1 ml de NaOH 1M y se llevó a un volumen de 100 ml.

De estas disoluciones se realizaron las diluciones necesarias para las determinaciones de: el estudio de interferencias de cianuros, intervalo lineal, límite de detección, límite de cuantificación y determinación simultánea de sulfuros y cianuros.

- *Disoluciones patrón de nitritos:*

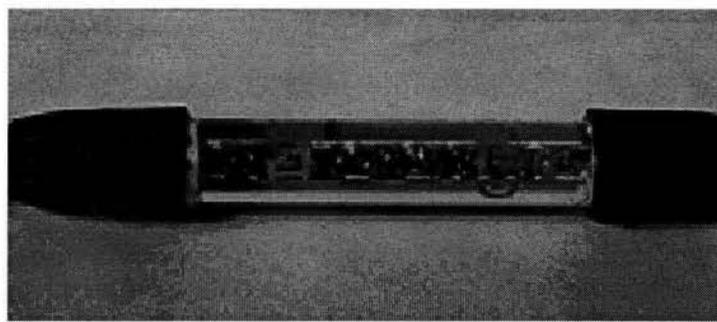
Disolución patrón de nitritos aproximadamente de 100 ppm $N-NO_2^-$. De la disolución madre de nitritos (1000 ppm) se tomó una alícuota de 10 ml, se adicionó 1 ml de NaOH 1M y se llevó a un aforo de 100 ml con agua.

De estas disoluciones se realizaron las diluciones necesarias para el estudio de interferencias de cianuros.

2. 2. 2. Preparación del reactor de Zn-Hg

Se prepara una disolución de cloruro mercúrico al 2% (p/v). Se pesan aproximadamente 2 g de cloruro de mercurio y se lleva a un volumen de 100 ml para tener una disolución de $HgCl_2$ al 2%.

Aproximadamente 5 g de Zn metálico (tamaño de partícula 3-1.5 mm. 14-50 mallas) se colocan en un vaso de precipitado y se les agrega la disolución de cloruro mercúrico al 2% en cantidad suficiente para cubrir el metal. La mezcla se agita vigorosamente durante aproximadamente 10 – 15 minutos, la disolución se decanta y el metal se lava con agua destilada.(43) Posteriormente se empaca el Zinc ya amalgamado en un reactor de vidrio de aproximadamente 5 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno, como se muestra en la fotografía 2.1., posteriormente se enjuaga con agua.



Fotografía. 2.1. reactor de Zn-Hg.

2. 3. Metodología desarrollada.

2. 3. 1. Desarrollo de la metodología FIA utilizada para la determinación de cianuros:

2. 3. 1. 1. Optimización del método.

La configuración para la determinación de cianuros se muestra en la figura 2.1.

Se procedió a optimizar el arreglo experimental propuesto, buscando la menor dispersión de la señal para incrementar el valor de respuesta en el detector. Las variables estudiadas para la optimización fueron: a) Volumen de muestra, b) tiempo de reacción.

Los cianuros presentes en el bolo inyectado deben difundir a través de la membrana hidrofóbica, por ello, el bolo inyectado debe ser de un volumen suficientemente grande como para que la cantidad de cianuros que pase a la disolución aceptora (NaOH) genere una señal medible en un detector.

Al optimizar los valores de volúmenes de muestras se encontró que el tamaño del bolo era muy grande y que no se genera una buena respuesta, es por ello que se incorporó una segunda corriente de ácido confluyendo con el portador antes de la entrada a la celda de difusión de gases.

Con las condiciones óptimas para la determinación de cianuros, la configuración queda como sigue:

Se inyecta una alícuota de 500 μl de la disolución estándar o muestra, a través de la válvula de inyección en el portador (HCl 0.1 M) que posteriormente confluye con otra disolución de HCl 0.1 M, para convertir al ion cianuro en cianuro de hidrógeno, el cual permea a través de la membrana de polipropileno hacia una disolución portadora de NaOH que fluye en la parte superior de la celda, donde se regenera nuevamente el ion cianuro. El cianuro de la disolución alcalina se determina amperométricamente en una celda de flujo que está constituida por un electrodo de trabajo de Ag° , referencia $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$ y un electrodo auxiliar de acero inoxidable a un potencial de cero voltios (con respecto al electrodo de plata, cloruro de plata). La corriente eléctrica generada es proporcional a la concentración de cianuros presentes en la muestra original.

Parámetros	Flujo ml / min
q ₁	1.4
q ₂	1.4
q ₃	1.4

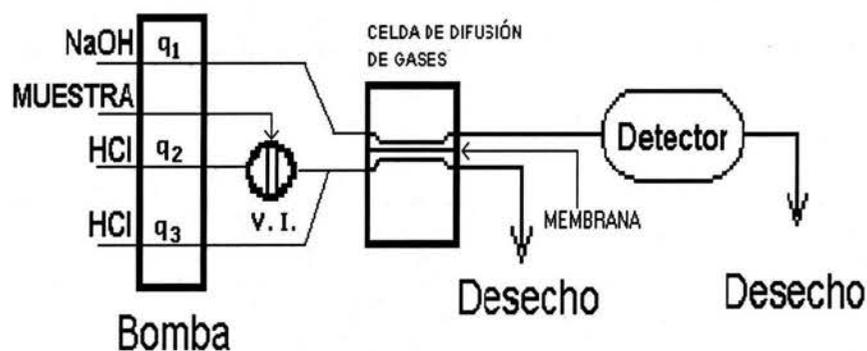


Figura 2. 1. Configuración para la determinación de cianuros.

En la figura 2.2. se muestra un ejemplo del “fiagrama” obtenido al inyectar disoluciones de cianuros.

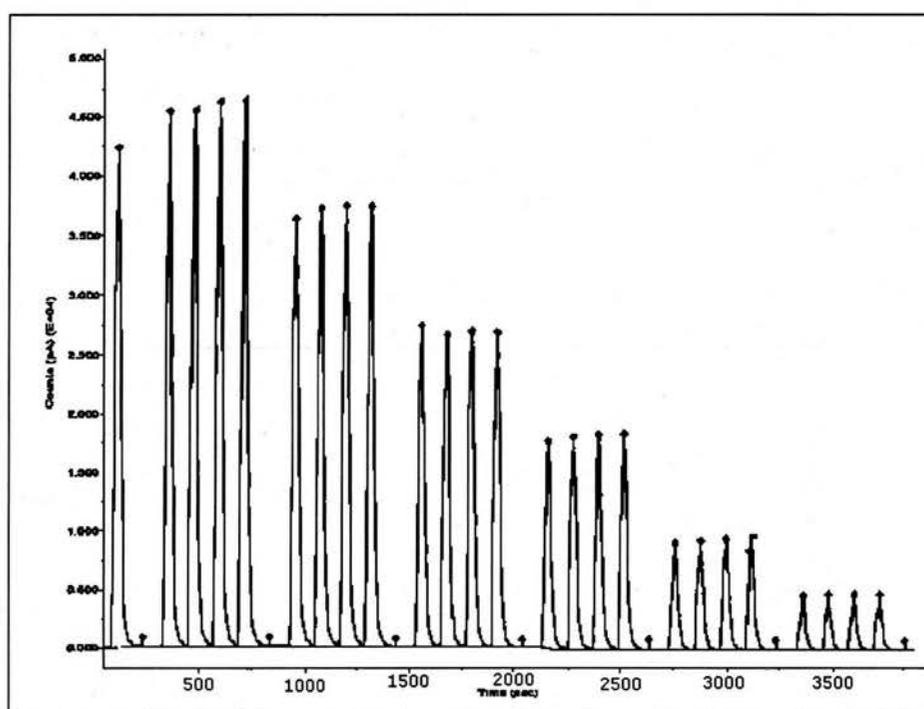


Figura 2.2. Ejemplo de un “fiagrama” para la determinación de cianuros.

Una vez optimizada la configuración se realizaron inyecciones de disoluciones de cianuros en un intervalo entre 12.3 - 0.123 ppm (concentraciones altas de cianuros). Posteriormente se inyectaron disoluciones en un intervalo de 1.23 - 0.005 ppm.

2. 3. 1. 2. Determinación de límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de cianuros.

De los resultados obtenidos en el inciso anterior, se observó que el método es lineal hasta una concentración de 0.005 ppm; por ello, para evaluar el límite de detección y el límite de cuantificación, se prepararon e inyectaron 10 disoluciones de cianuros en un intervalo de concentraciones de 0.0196 a 6×10^{-4} ppm.

Se construyó la curva de calibración correspondiente y se calcularon el límite de detección y el límite de cuantificación como se describió en el capítulo I. Los resultados se encuentran en la sección 3.1.2.

2. 3. 1. 3. Evaluación de interferencias.

2. 3. 1. 3. 1. Interferencias de nitritos:

El procedimiento descrito en la Norma NMX-AA-058, involucra una destilación de la muestra en medio ácido. En dicha norma, se reporta que si las muestras contienen nitritos, estos pueden interferir con los resultados, ya que durante la destilación, los nitritos forman ácido nitroso, el cual puede reaccionar con algunos compuestos orgánicos nitrogenados. Estos subproductos de la reacción se pueden descomponer bajo las condiciones de la prueba en ácido cianhídrico. La norma recomienda eliminar la interferencia de nitritos por medio de un pretratamiento con ácido sulfámico.

En la configuración para la determinación de cianuros por FIA propuesta no se requiere destilación previa de la muestra, además de que en este método se utiliza ácido clorhídrico y no ácido sulfúrico (oxidante) como se menciona en la Norma NMX-AA-058. Por lo anterior no se espera que los nitritos sean

interferencia a este método; sin embargo, para demostrar esta hipótesis, se realizó la siguiente secuencia de inyecciones:

Las disoluciones que se prepararon y se inyectaron por triplicado:

- Se prepararon 10 disoluciones estándar de cianuros en un intervalo de concentración de 0.615 - 0.005 ppm.
- Se prepararon disoluciones de concentración de cianuros 0.369, 0.0615 y 0.00615 ppm.
- Se prepararon disoluciones de cianuros de concentración 0.123 ppm conteniendo 200, 100, 50 y 10 ppm N-NO_2^-
- Se prepararon disoluciones de nitritos de 200, 100, 50 y 10 ppm N-NO_2^-

Los resultados se encuentran en la sección 3.1.3.

2. 3. 1. 3. 2. Interferencia de sulfuros.

El procedimiento descrito en la Norma NMX-AA-058 involucra una destilación de la muestra en medio ácido, las muestras que contienen ácido sulfhídrico o sulfuros metálicos u otros compuestos que puedan producirlo durante la destilación, deben tratarse mediante la adición de nitrato de bismuto o plomo antes de la destilación para su eliminación. En dicha norma, está reportado que los sulfuros causan interferencia directa, indirecta o ambas en las mediciones de cianuros.

En el método propuesto a pesar que no se requiere destilación previa, la muestra se inyecta en medio ácido, por lo que es posible que ocurran las mismas interferencias reportadas en la norma.

Interferencia directa: El ion S^{2-} es un interferente positivo en este método debido a que forma sulfuro de hidrógeno que también permea a través de la membrana y produce señal en el detector electroquímico.

Interferencia indirecta: El ion S^{2-} puede reaccionar con el cianuro para formar tiocianato. Si se llegase a formar el ion SCN^- éste ya no sería detectado en el sistema ya que no se puede disociar.

Para la evaluación de la interferencia directa de sulfuros se realizó la siguiente secuencia de inyecciones:

Las disoluciones que se prepararon y se inyectaron por triplicado:

- Se prepararon 6 disoluciones estándar de cianuros para curva de calibración, en un intervalo de concentración de 0.246 - 0.0246 ppm.
- Se prepararon 6 disoluciones para la curva de calibración de sulfuros de 0.4 - 0.04 ppm.
- Se prepararon 6 disoluciones de cianuros de concentración 0.0984 ppm conteniendo de 0.4 - 0.04 ppm de S^{2-} .
- Se prepararon 6 disoluciones de concentración de cianuros 0.0246 ppm conteniendo de 0.4 - 0.04 ppm de S^{2-} .

Los resultados se encuentran en la sección 3.1.3.2.

Para la evaluación de la interferencia indirecta de sulfuros se esperaría una disminución de la señal por la conversión de CN^- y S^{2-} a SCN^- , esta reacción es de cinética lenta y ocurre durante el almacenamiento de muestras, por lo que las disoluciones se conservaron por 24, 48 horas y hasta 15 días antes de analizarlas.

2. 3. 1. 4. Eliminación en línea de la interferencia de sulfuros.

Los métodos de análisis clásicos logran la eliminación de sulfuros por precipitación con bismuto o plomo; sin embargo en FIA y dado que se utiliza tubería de teflón de diámetro interno muy pequeño (0.5 – 0.7 mm), no se puede pensar en formar un precipitado, ya que la presencia de sólidos insolubles bloquean la tubería. Es por lo que se diseñó una configuración integrando un reactor empacado con gránulos de zinc amalgamado preparado como se describe en la sección 2.2. Este reactor es colocado antes de la celda de difusión de gases, de tal manera que los sulfuros quedan retenidos por la formación de sulfuro metálico sobre la superficie de los gránulos de Zn-Hg. La configuración se muestra en la figura 2.3.

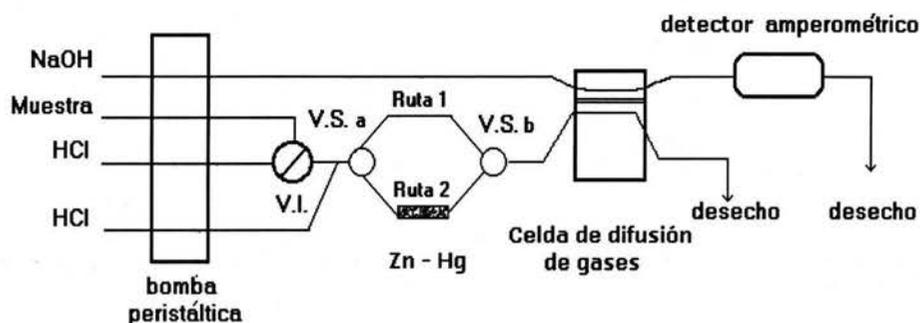


Figura 2. 3 Configuración para la eliminación en línea de la interferencia de sulfuros.

Para evaluar la columna se inyectaron las siguientes disoluciones:

- Una disolución de cianuros de concentración 0.1 ppm
- Una disolución de cianuros de concentración 0.1 ppm conteniendo 1.0 ppm de S^2 .

Por medio de la válvula de selección (V.S.) el bolo inyectado pasa de manera alternada por el reactor de Zn-Hg, o bien directamente a la celda de difusión de gases.

Los resultados se encuentran en la sección 3.1.4.

2. 3. 2. Determinación de sulfuros.

2. 3. 2. 1. Curva de calibración de sulfuros:

Con los resultados obtenidos, y de acuerdo a lo discutido en el capítulo I, se observa que los sulfuros y los cianuros tienen un comportamiento similar en las condiciones del método propuesto, por lo que se utilizó la misma configuración de la figura 2.1. para la determinación de sulfuros por FIA.

Las disoluciones preparadas se inyectaron por triplicado:

- Se prepararon 7 disoluciones estándar de sulfuros en un intervalo de 2.5 - 0.08 ppm.

Se construyó la curva de calibración correspondiente.

Los resultados se encuentran en la sección 3.2.1.

2. 3. 2. 2. *Determinación de límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de sulfuros:*

Para la determinación del límite de detección y del límite de cuantificación se utilizó el mismo criterio y procedimiento que con los cianuros.

Las disoluciones prepararon y se inyectaron por triplicado:

- Se prepararon 6 disoluciones estándar de sulfuros en un intervalo de 0.2 - 0.02 ppm.

Con estos resultados se determinó el LD y LC.

Los resultados se encuentran en la sección 3.2.2.

2. 3. 3. *Desarrollo de la configuración FIA utilizada para la determinación simultánea de cianuros y sulfuros:*

Se propuso una configuración para la determinación simultánea de cianuros y sulfuros. Los flujos y volumen de inyección se mantuvieron como (antes utilizados) (500 μ l, 1.4 ml/min)

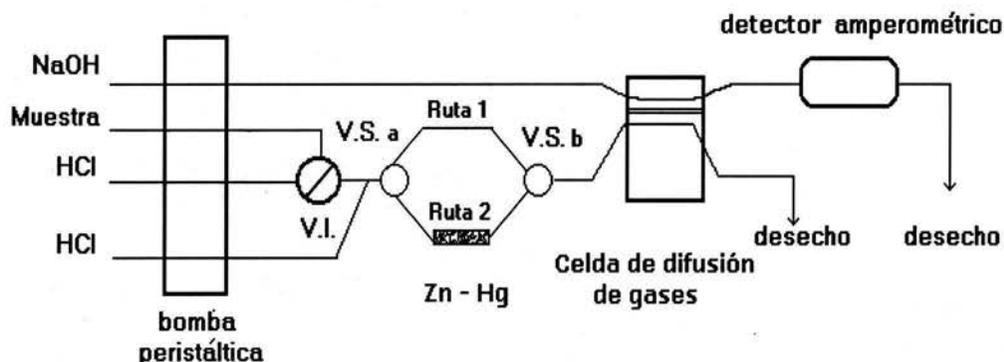


Figura 2.4. Configuración para la determinación de cianuros y sulfuros simultáneamente.

La figura 2.4. muestra la configuración utilizada en la que se integró un reactor de Zn-Hg y un sistema de válvulas de selección antes de la celda de difusión de gases. En una primera serie de inyecciones, las válvulas de selección "a" y "b" se accionan simultáneamente de manera que el bolo de la muestra pase por la ruta 1, tanto

cianuros como sulfuros permean a través de la membrana y la intensidad de la señal que se obtiene en el detector es debida a los dos aniones.

En la segunda serie de inyecciones, las válvulas de selección “a” y “b” se accionan simultáneamente de manera que el bolo de la muestra pase por la ruta 2 a través del reactor Zn-Hg. Este reactor retiene los sulfuros, de tal manera que a la celda de difusión de gases llegan únicamente los cianuros que permean la membrana y son detectados por el electrodo de plata.

Con este procedimiento se realizaron las siguientes inyecciones:

Las disoluciones prepararon y se inyectaron por triplicado:

- Se prepararon 6 Disoluciones estándar de cianuros para curva de calibración, en un intervalo de concentración de 0.24 – 0.024 ppm.
- Se prepararon 6 disoluciones estándar de sulfuros para la curva de calibración, en un intervalo de 0.32 - 0.08 ppm.
- Disoluciones preparadas como muestras para cuantificar:
 - i. Sulfuros 0.14 ppm
 - ii. Sulfuros 0.12 ppm
 - iii. Cianuros 0.172 ppm
 - iv. Cianuros 0.147 ppm
 - v. Cianuros 0.172 ppm + sulfuros 0.14 ppm
 - vi. Cianuros 0.098 ppm + sulfuros 0.18 ppm
 - vii. Cianuros 0.246 ppm + sulfuros 0.08 ppm

Con los datos obtenidos del fiagrama se construyeron las curvas de calibración para cianuros y sulfuros y se calcularon las concentraciones de las disoluciones inyectadas como muestras.

Los resultados se encuentran en la sección 3.4.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

3. 1. DETERMINACIÓN DE CIANUROS:

3. 1. 1. Determinación de cianuros.

- Se inyectaron las disoluciones de cianuros en un intervalo de concentraciones entre 12.31- 0.123 ppm, como se describe en la sección 2.3.1.2. La figura 3. 1. muestra el fiagrama obtenido.

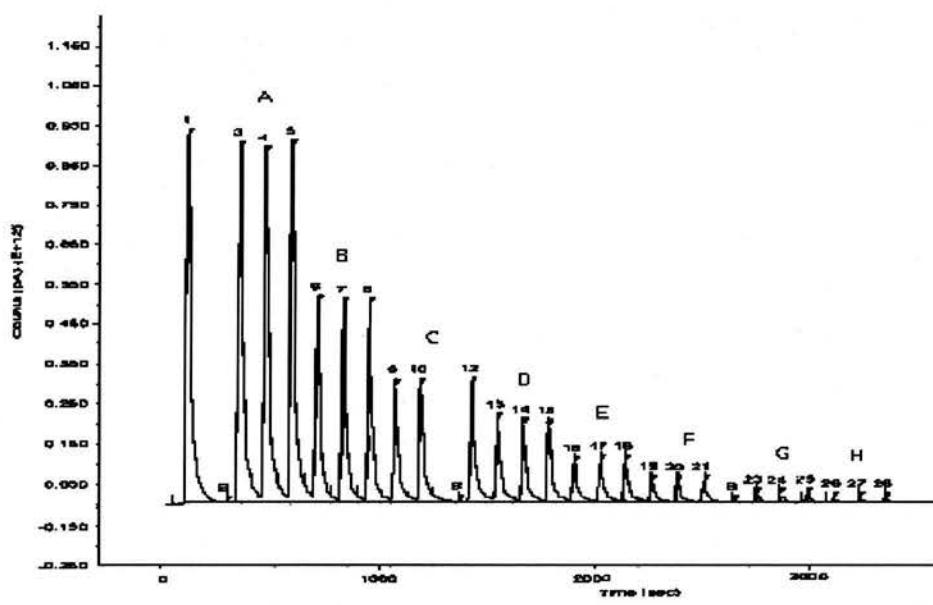
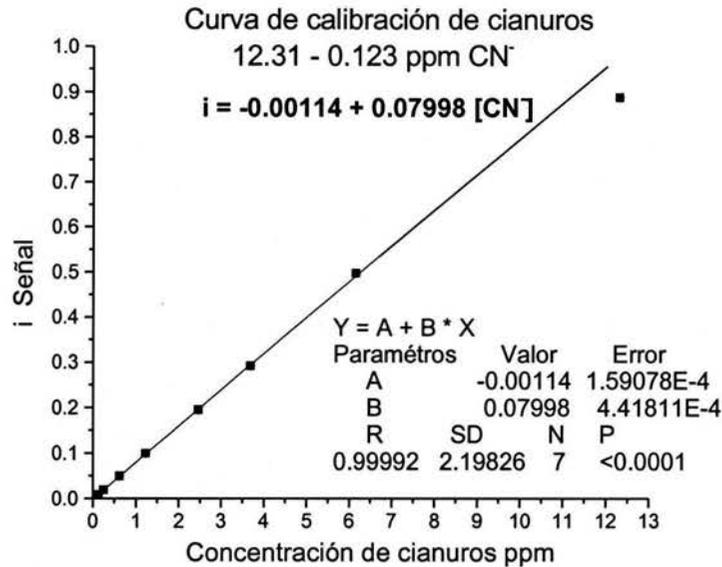


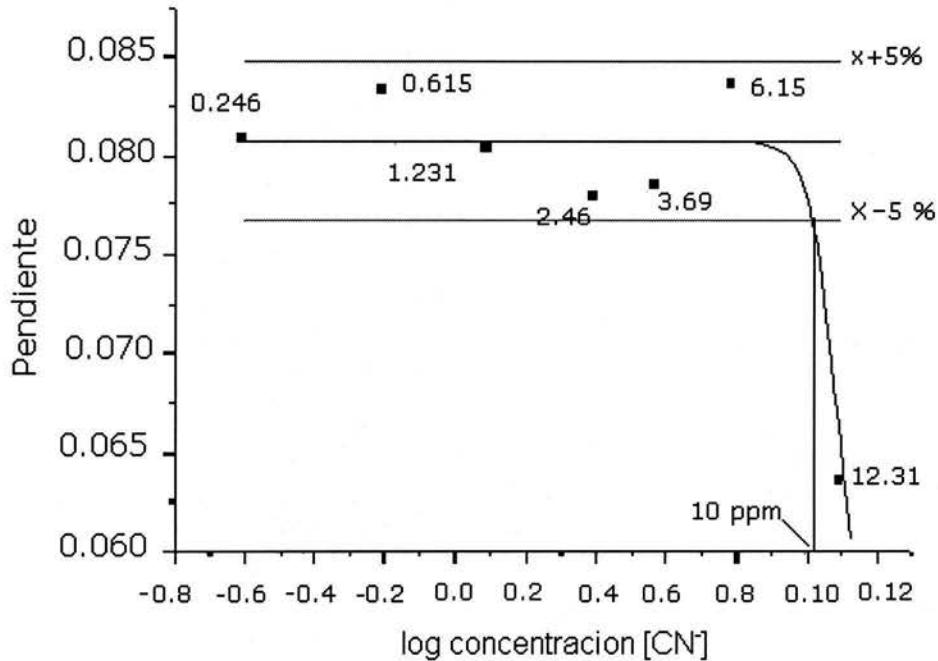
Figura 3. 1. Fiagrama obtenido para la curva de calibración de cianuros. (A) 12.31 ppm CN⁻; (B) 6.15 ppm CN⁻; (C) 3.69 ppm CN⁻; (D) 2.46 ppm CN⁻; (E) 1.23 ppm CN⁻; (F) 0.615 ppm CN⁻; (G) 0.246 ppm CN⁻; (H) 0.123 ppm CN⁻.

Los datos obtenidos del fiagrama se encuentran en el anexo A tabla 1-A, se construyó la curva de calibración que se muestra en la grafica 3.1.



Gráfica 3. 1. Curva de calibración de cianuros en el intervalo de concentración de 6.15 - 0.123 ppm

Como puede observar, el punto correspondiente a 12.31 ppm queda fuera del intervalo lineal. Como no se preparó una disolución intermedia entre 12.31 - 6.05 ppm, el límite superior del intervalo lineal se estimó de acuerdo a Ettre y Hinshaw (47) que define el intervalo lineal como el intervalo de concentración del analito en el cual la sensibilidad es constante dentro de una variación específica (normalmente $\pm 5\%$ del promedio de dicha sensibilidad). El intervalo lineal se presenta como la gráfica de sensibilidad (calculada como la pendiente entre dos puntos consecutivos) contra el logaritmo de la concentración, (gráfica 3.2.). El valor límite en donde la desviación excede el valor específico se determina gráficamente.



Gráfica. 3.2 Estimación de intervalo lineal.

El valor del límite alto del intervalo lineal se estimó en 10 ppm aproximadamente, los datos con los que se construyó la gráfica 3.2. se encuentran en el anexo A, tabla 2-A. En esta primera serie de inyecciones se pudo observar que se mantiene una linealidad en el intervalo de 6.15 - 0.123 ppm CN^- con un coeficiente de correlación de 0.99992. Por lo tanto se decidió bajar más las concentraciones de los estándares.

- Se inyectaron por triplicado los estándares de cianuros de concentraciones 1.23 - 0.005 ppm, la figura 3.2. muestra el diagrama obtenido.

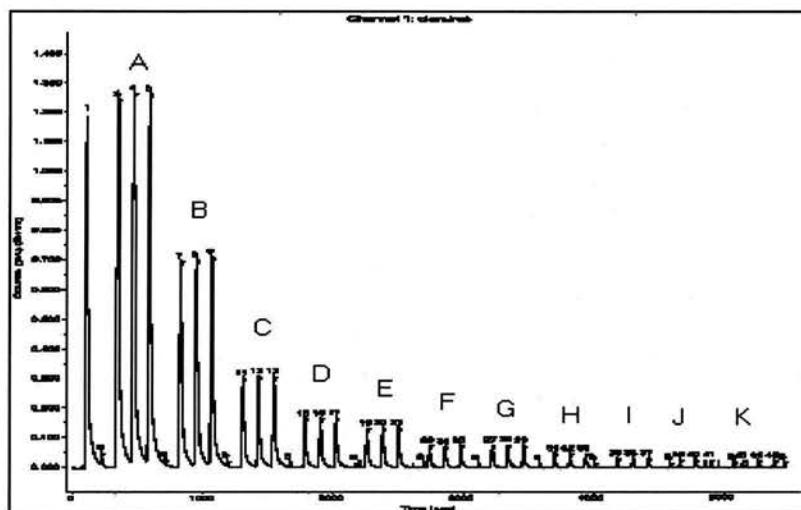
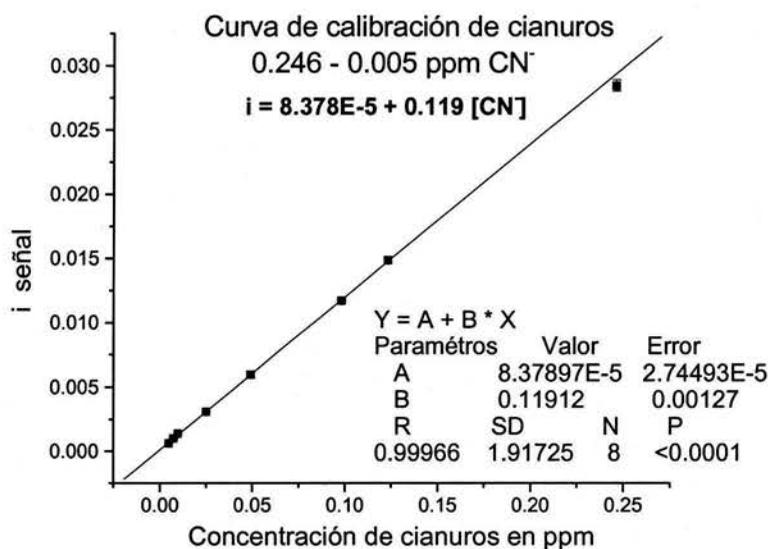


Figura 3.2. Diagrama obtenido para la curva de calibración de cianuros. (A) 1.23 ppm CN⁻; (B) 0.615 ppm CN⁻; (C) 0.246 ppm CN⁻; (D) 0.123 ppm CN⁻; (E) 0.098 ppm CN⁻; (F) 0.049 ppm CN⁻; (G) 0.049 ppm CN⁻; (H) 0.025 ppm CN⁻; (I) 0.010 ppm CN⁻; (J) 0.007 ppm CN⁻; (K) 0.005 ppm CN⁻

Los datos obtenidos del diagrama se encuentran en el anexo A tabla 3-A, se construyó la curva de calibración que se muestra en la grafica 3.3.

En la gráfica 3.3. se muestran los 8 puntos en el intervalo de concentración de (0.246 - 0.005 ppm de CN⁻)



Gráfica 3.3. Curva de calibración de cianuros en el intervalo de concentración de 0.246 - 0.005 ppm de CN⁻.

3. 1. 2. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de cianuros:

- Como puede observarse en la gráfica 3.3. el método es lineal hasta una concentración de 0.005 ppm por lo que se inyectaron por triplicado 10 disoluciones estándar de cianuros para determinar el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC), en un intervalo de concentración de: $(0.0196 - 6 \times 10^{-4})$ ppm.

El fiagrama obtenido se muestra en la figura 3.3.

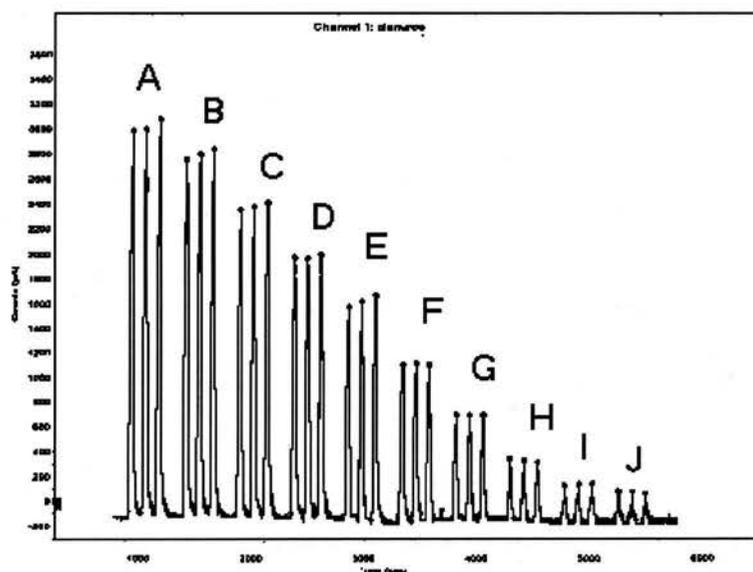
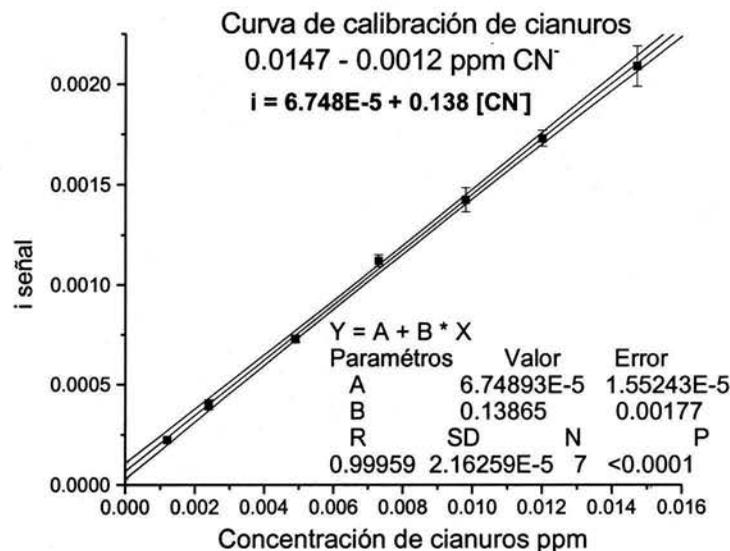


Figura 3.3. Fiagrama obtenido para la determinación de límite de detección y límite de cuantificación.

(A) 0.0196 ppm CN^- ; (B) 0.0172 ppm CN^- ; (C) 0.0147 ppm CN^- ; (D) 0.0120 ppm CN^- ; (E) 0.0098 ppm CN^- ; (F) 0.0073 ppm CN^- ; (G) 0.0049 ppm CN^- ; (H) 0.0024 ppm CN^- ; (I) 0.0012 ppm CN^- ; (J) 6×10^{-4} ppm CN^- .



Gráfica 3. 4. Curva de calibración de cianuros en el intervalo de concentración de 0.0147 - 0.0012 ppm con sus correspondientes barras de confianza al 95%.

Los datos obtenidos del diagrama se muestran en el anexo A de la tabla 4-A. La gráfica 3.4. muestra la curva de calibración en el intervalo de 0.0147 - 0.0012 ppm con las respectivas barras de confianza al 95 % (Y_+ y Y_-).

Con estos datos se calcula el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC) como se describió en la sección 1.4. Las ecuaciones empleadas para dichos cálculos y las tablas del tratamiento estadístico se encuentran en el Apéndice B.

La aplicación del procedimiento estadístico para la evaluación de LD y LC y la estimación del intervalo lineal arroja los siguientes resultados:

$$\underline{LD = 1.5 \text{ ppb CN}^-}$$

$$\underline{LC = 3.0 \text{ ppb CN}^-}$$

Con un intervalo lineal de cianuros entre 10 - 0.001 ppm.

3. 1. 3. Evaluación de interferencias

3.1.3.1. Interferencias de nitritos

Se inyectaron por triplicado los siguientes estándares tanto de cianuros como de nitritos y mezclas de ambos:

- Se inyectaron 10 estándares de cianuros para curva de calibración en un intervalo de concentración de 0.615 - 0.005 ppm.
- Se inyectaron 3 disoluciones de cianuros de 3.69, 0.0615 y 0.00615 ppm.
- Se inyectaron disoluciones de cianuros 0.123 ppm conteniendo 200, 100, 50 y 10 ppm N-NO₂⁻
- Se inyectaron disoluciones de nitritos de 200, 100, 50 y 10 ppm N-NO₂⁻

Como se indicó en la sección 2.3.1.3.1., obteniéndose el fiagrama que se muestra en las figuras 3.4 y 3.5. Cabe aclarar que las inyecciones se realizaron de manera continua, por lo que se obtuvo un solo fiagrama, pero para mayor claridad, este fiagrama se dividió en dos figuras.

Los valores de señal correspondientes a las disoluciones estándar de CN⁻ para la curva de calibración se encuentran en el anexo A en la tabla 5 - A, y la curva de calibración se muestra en la gráfica 3.5. Con esta curva de calibración se calcularon las concentraciones de las disoluciones identificadas con las letras K - U en el fiagrama 3.5, obteniéndose los siguientes resultados:

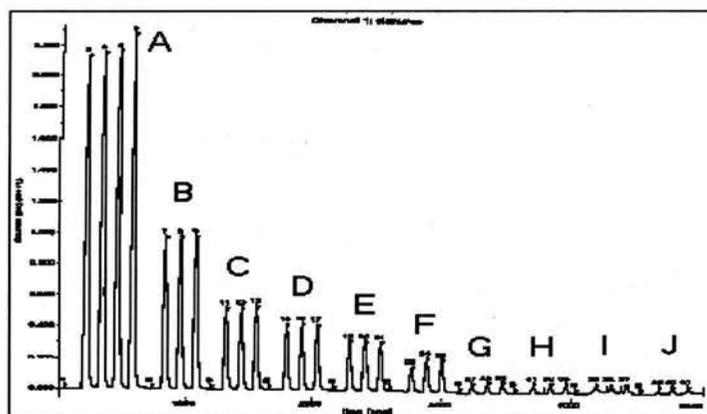


Figura 3.4. Fiagrama para la determinación de la interferencia de nitritos. Inyecciones correspondientes a la curva de calibración. (A) 0.615 ppm CN⁻; (B) 0.246 ppm CN⁻; (C) 0.123 ppm CN⁻; (D) 0.098 ppm CN⁻; (E) 0.074 ppm CN⁻; (F) 0.049 ppm CN⁻; (G) 0.025 ppm CN⁻; (H) 0.012 ppm CN⁻; (I) 0.0074 ppm CN⁻, (J) 0.005 ppm CN⁻.

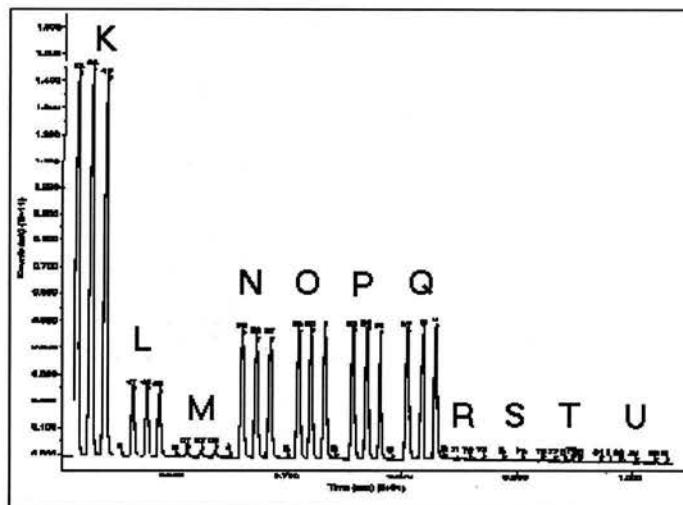
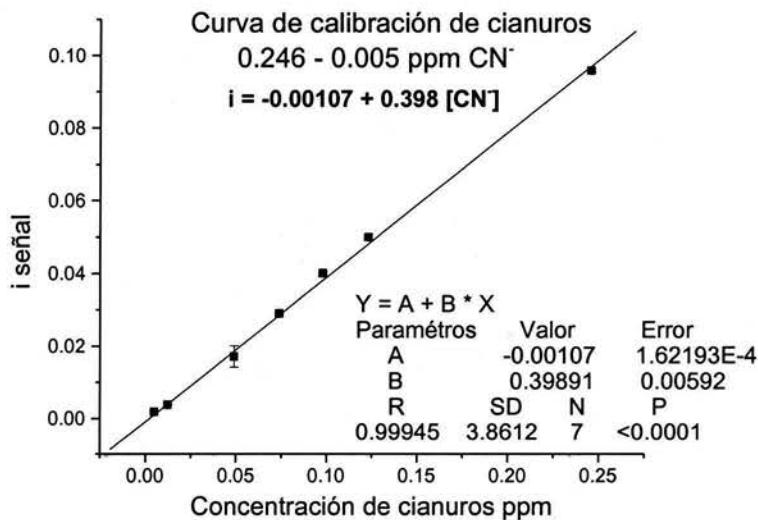


Figura 3.5. Diagrama para la determinación de la interferencia de nitritos. Inyecciones correspondientes a: (K) 0.369 ppm CN^- ; (L) 0.0615 ppm CN^- ; (M) 0.00615 ppm CN^- ; (N) 0.123 ppm CN^- + 200 ppm N-NO_2^- ; (O) 0.123 ppm CN^- + 100 ppm N-NO_2^- ; (P) 0.123 ppm CN^- + 50 ppm N-NO_2^- ; (Q) 0.123 ppm CN^- + 10 ppm N-NO_2^- ; (R) 200 ppm N-NO_2^- ; (S) 100 ppm N-NO_2^- ; (T) 50 ppm N-NO_2^- ; (U) 10 ppm N-NO_2^-



Gráfica 3.5. Curva de calibración de cianuros en el intervalo de concentración de 0.246 - 0.005 ppm CN^- ; (para evaluar interferencia de nitritos).

<i>Concentración</i>					<i>Parámetros</i>		
<i>real de CN</i>	NO_2^-	<i>CN calculada en ppm</i>			\bar{X}	<i>S</i>	<i>I.C.</i>
0.369	-----	0.358	0.361	0.353	0.357	0.0043	0.008
0.0615	-----	0.060	0.062	0.059	0.060	0.0010	0.002
0.123	200	0.114	0.110	0.110	0.111	0.0025	0.005
0.123	100	0.117	0.117	0.105	0.113	0.0069	0.013
0.123	50	0.118	0.119	0.117	0.118	0.0013	0.0024
0.123	10	0.117	0.108	0.123	0.116	0.0075	0.014
/	200	/	/	/	ND	/	/
/	100	/	/	/	ND	/	/
/	50	/	/	/	ND	/	/
/	10	/	/	/	ND	/	/

3.1. Tabla de resultados de la evaluación de nitritos en presencia de cianuros

Se realizó una prueba de hipótesis nula y el análisis de los resultados muestran que a partir de concentraciones mayores a 50 ppm la presencia de NO_2^- inhibe la señal de cianuros por efecto de la fuerza iónica. La concentración de NO_2^- abajo de 50 ppm no afecta la señal de cianuros.

Será entonces necesario determinar la concentración de NO_2^- en las muestras y si esta rebasa las 50 ppm, habrá que corregir por la disminución de la señal de CN^- alrededor de un 10%.

Los nitritos no generan, por sí solos, una señal en el detector amperométrico.

3.1.3.2. Interferencia de sulfuros.

Se inyectaron por triplicado los siguientes estándares tanto de cianuros como de sulfuros y mezcla de ambas:

- Se inyectaron 6 estándares de cianuros para curva de calibración, en un intervalo de concentración de 0.246 - 0.0246 ppm.
- Se inyectaron 6 disoluciones de sulfuros de 0.4 - 0.04 ppm.
- Se inyectaron 6 disoluciones de cianuros 0.0984 ppm CN^- conteniendo de 0.4 - 0.04 ppm de S^{2-} .

- Se inyectaron 6 disoluciones de cianuros 0.0246 ppm CN^- conteniendo de 0.4 - 0.04 ppm de S^{2-} .

El fiagrama obtenido se muestra en las figuras 3.6., 3.7. y 3.8. Los valores de señal correspondientes a las disoluciones estándar de CN^- para la curva de calibración se encuentran en el anexo A en la tabla 6 – A.

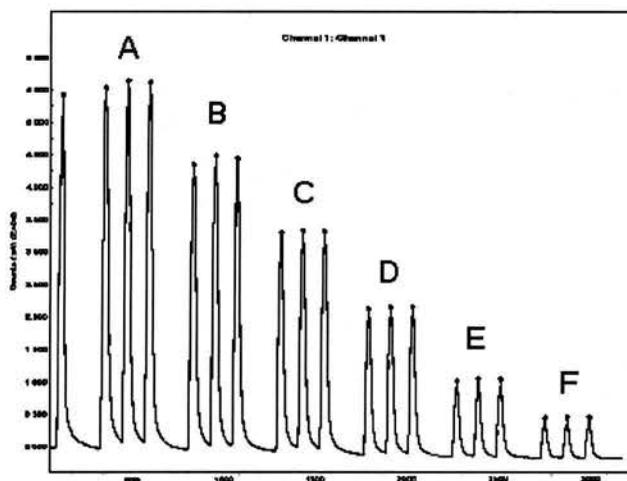


Figura 3. 6.- Fiagrama para la determinación de la interferencia directa de sulfuros. Inyecciones correspondientes a disoluciones que solo contienen cianuros. (A) 0.246 ppm CN^- ; (B) 0.196 ppm CN^- ; (C) 0.147 ppm CN^- ; (D) 0.098 ppm CN^- ; (E) 0.049 ppm CN^- ; (F) 0.024 ppm CN^- .

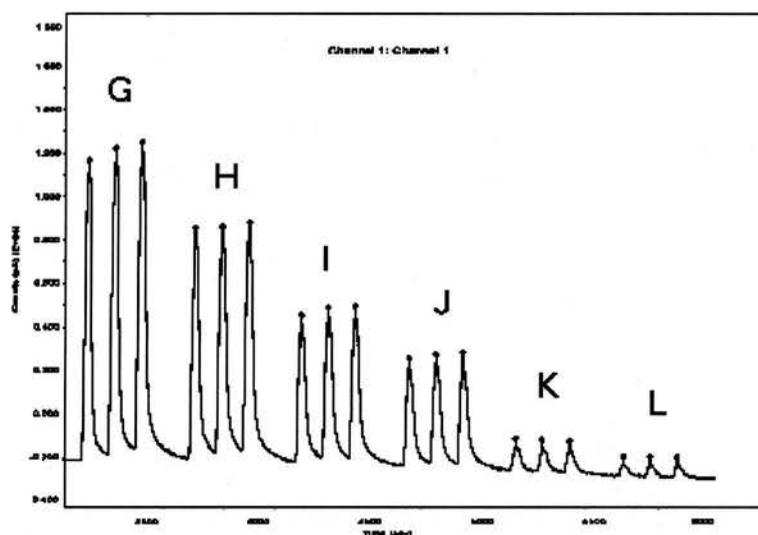


Figura 3. 7.- Fiagrama para la determinación de la interferencia de sulfuros. Inyecciones correspondientes a disoluciones que solo contienen sulfuros: (G) 0.40 ppm S^{2-} ; (H) 0.320 ppm S^{2-} ; (I) 0.24 ppm S^{2-} ; (J) 0.16 ppm S^{2-} ; (K) 0.08 ppm S^{2-} ; (L) 0.04 ppm S^{2-} .

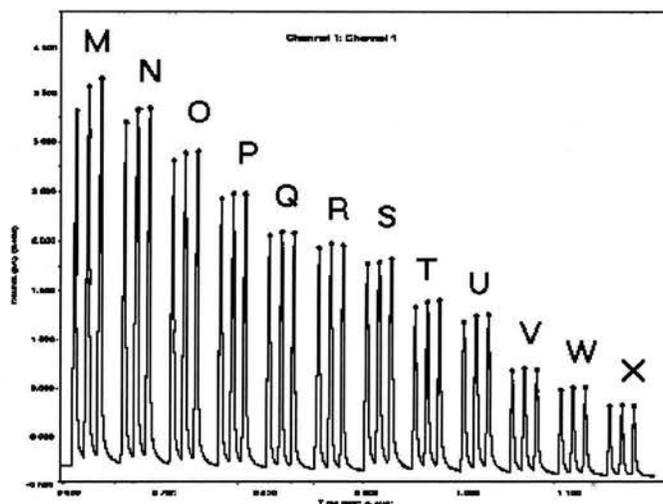
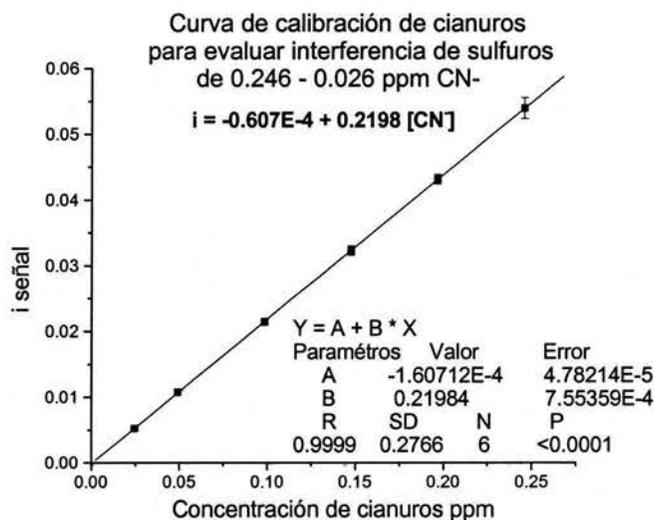


Figura 3. 8.- Diagrama para la determinación de la interferencia de sulfuros. Inyecciones correspondientes a mezclas de cianuros y sulfuros: (M) 0.098 ppm CN^- + 0.40 ppm S^{2-} ; (N) 0.098 ppm CN^- + 0.32 ppm S^{2-} ; (O) 0.098 ppm CN^- + 0.24 ppm S^{2-} ; (P) 0.098 ppm CN^- + 0.160 ppm S^{2-} ; (Q) 0.098 ppm CN^- + 0.08 ppm S^{2-} ; (R) 0.098 ppm CN^- + 0.04 ppm S^{2-} ; (S) 0.024 ppm CN^- + 0.40 ppm S^{2-} ; (T) 0.024 ppm CN^- + 0.32 ppm S^{2-} ; (U) 0.024 ppm CN^- + 0.24 ppm S^{2-} ; (V) 0.024 ppm CN^- + 0.16 ppm S^{2-} ; (W) 0.024 ppm CN^- + 0.08 ppm S^{2-} ; (X) 0.024 ppm CN^- + 0.04 ppm S^{2-} .

Con los datos obtenidos del diagrama 3.6. se construyó la curva de calibración que se muestra en la gráfica 3.6.



Gráfica 3. 6. Curva de calibración de cianuros en el intervalo de concentración de 0.246 - 0.026 ppm CN^- (para evaluar interferencias de sulfuros).

Con esta curva de calibración se calculó la concentración (como cianuros en ppm) de las disoluciones identificadas con las letras G–X en el fiagrama, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 3.2.

<i>Concentración</i>					<i>Parámetros</i>		
<i>real de CN</i>	<i>de S²⁻</i>	<i>calculada como CN en ppm</i>			\bar{X}	<i>S</i>	<i>I.C.</i>
/	0.4	0.0478	0.0602	0.0659	0.058	.0093	0.017
/	0.32	0.0432	0.0466	0.0477	0.046	.0023	0.004
/	0.24	0.0289	0.0307	0.0313	0.030	.0013	0.002
/	0.16	0.0208	0.0219	0.0224	0.021	.0008	0.001
/	0.08	0.0052	0.0054	0.0056	0.005	.0002	0.0004
/	0.04	0.0030	0.0032	0.0031	0.003	.0006	0.0001
0.098	0.4	0.1607	0.1714	0.1741	0.168	0.007	0.01
0.098	0.32	0.1533	0.1590	0.1600	0.157	0.004	0.007
0.098	0.24	0.1362	0.1399	0.1408	0.139	0.002	0.005
0.098	0.16	0.1195	0.1225	0.1225	0.121	.0017	0.003
0.098	0.08	0.1042	0.1062	0.1061	0.105	.0011	0.002
0.098	0.04	0.0997	0.1019	0.1014	0.100	.0011	0.002
0.024	0.4	0.0929	0.1007	0.1018	0.098	.0048	0.009
0.024	0.32	0.0672	0.0699	0.0710	0.069	.0019	0.004
0.024	0.24	0.0659	0.0688	0.0696	0.068	.0095	0.004
0.024	0.16	0.0438	0.0451	0.0450	0.044	.0007	0.001
0.024	0.08	0.0362	0.0375	0.0380	0.037	.0009	0.002
0.024	0.04	0.0297	0.0302	0.0298	0.030	.0002	0.0004

Tabla 3.2. Tabla de resultados de la evaluación de sulfuros en presencia de cianuros.

Los resultados muestran que a partir de una concentración de S²⁻ de 0.04 ppm se registra una señal detectable y puede ser cuantificada como cianuros, y que a partir de la concentración de 0.098 CN⁻ + 0.16 S²⁻ hay un incremento notable en la señal por lo que el cálculo de la concentración de CN⁻ será erróneo debido a la interferencia de S²⁻.

No se encontró interferencia indirecta de sulfuros en la determinación de cianuros, ya que al inyectar las disoluciones de mezclas de sulfuros y cianuros en 1, 2 y 15 días, no se encontró disminución en la señal, por lo que se considera que no hay formación de SCN^- en el medio estudiado.

3.1.4. Eliminación en línea de interferencia de sulfuros:

En base a los resultados anteriores, se integró a la configuración un reactor empacado en gránulos de Zn-Hg, como se describió en la sección 2.3.1.4. para retener a los sulfuros como sulfuro metálico y de esa manera eliminar la interferencia de sulfuros para la determinación de cianuros.

Para evaluar la columna se inyectaron una disolución de 0.1 ppm CN^- y una disolución de 0.1 ppm $\text{CN}^- + 1.0 \text{ ppm S}^{2-}$.

Estas disoluciones se inyectaron en la configuración que se muestra en la figura 2.3. y por medio de una válvula de selección el bolo inyectado pasa de manera alternada por el reactor de Zn-Hg o bien, directamente a la celda de difusión de gases.

La figura 3.9. muestra el fiagrama obtenido, en el que se puede observar que el reactor elimina a los sulfuros de manera satisfactoria.

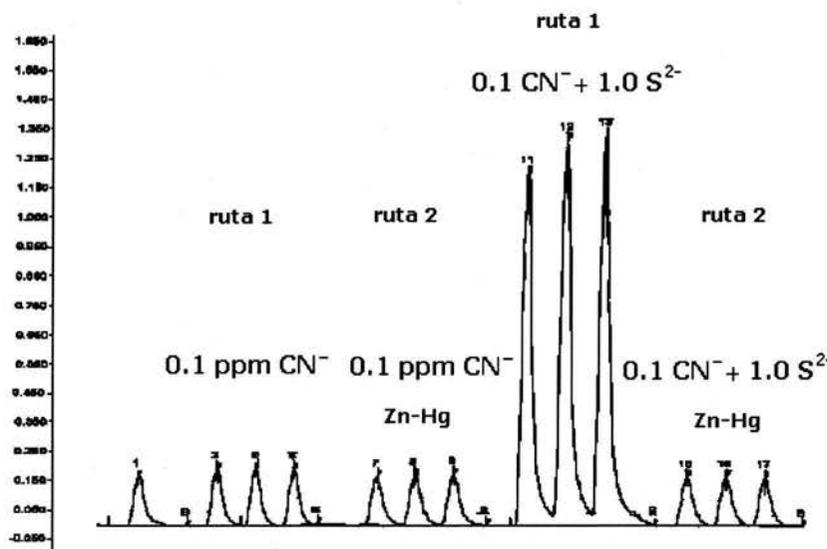


Figura 3.9. Fiagrama para la eliminación en línea de sulfuros y presencia de cianuros. Concentraciones de: (A) 0.1 ppm CN^- , (B) 0.1 ppm CN^- pasando por el reactor, (C) 0.1 ppm $\text{CN}^- + 1.0 \text{ ppm S}^{2-}$, (D) 0.1 ppm $\text{CN}^- + 1.0 \text{ ppm S}^{2-}$ pasando por el reactor.

3. 2. Determinación de sulfuros:

3. 2. 1. Curva de calibración de sulfuros.

- Se inyectaron por triplicado 7 estándares de sulfuros en un intervalo de concentración de: 2.5 - 0.08 ppm S^{2-} , obteniéndose el fiagrama que se muestra en la figura 3.10.

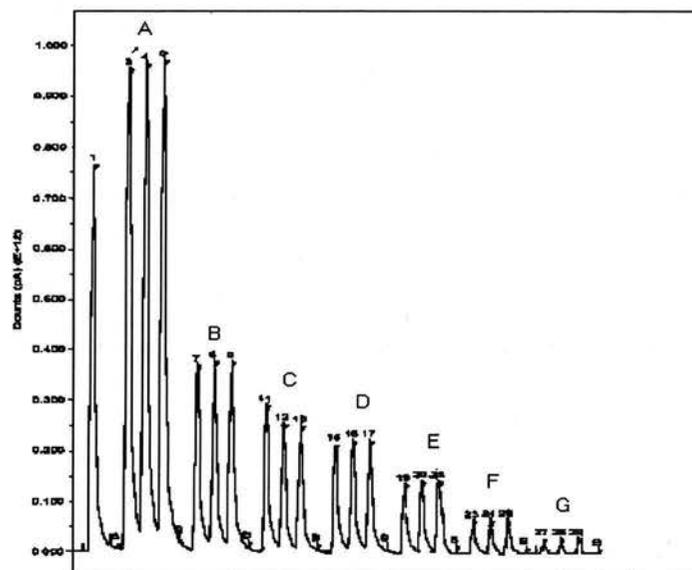
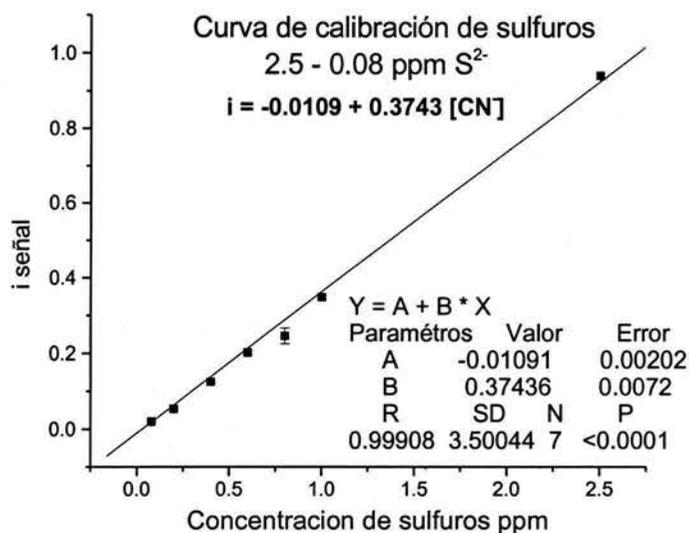


Figura 3. 10.- Fiagrama obtenido para la curva de calibración de sulfuros: (A) 2.5 ppm S^{2-} ; (B) 1.0 ppm S^{2-} ; (C) 0.8 ppm S^{2-} ; (D) 0.6 ppm S^{2-} ; (E) 0.4 ppm S^{2-} ; (F) 0.2 ppm S^{2-} ; (G) 0.08 ppm S^{2-}

A partir de los datos del fiagrama se construyó la curva de calibración de sulfuros correspondiente al intervalo de concentración de 2.5 - 0.08 ppm. Que se muestra en la gráfica 3.7. Los datos se muestran en el anexo A tabla 7 - A.



Gráfica 3. 7. Curva de calibración de sulfuros en el intervalo de concentración de 2.5 - 0.08 ppm.

Como puede observarse en la gráfica el método es lineal en todo este intervalo de concentraciones; no se prepararon disoluciones de concentraciones superiores de 2.5 ppm.

3. 2. 2. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de sulfuros:

Siguiendo el mismo criterio que se empleó para determinar el LD y LC para cianuros ahora utilizaremos para la determinación del LD y LC de sulfuros.

- Se inyectaron 6 estándares por triplicado en un intervalo de concentraciones de 0.2 - 0.02 ppm de S²⁻; el “fiagrama” obtenido se muestra en la figura 3.11.

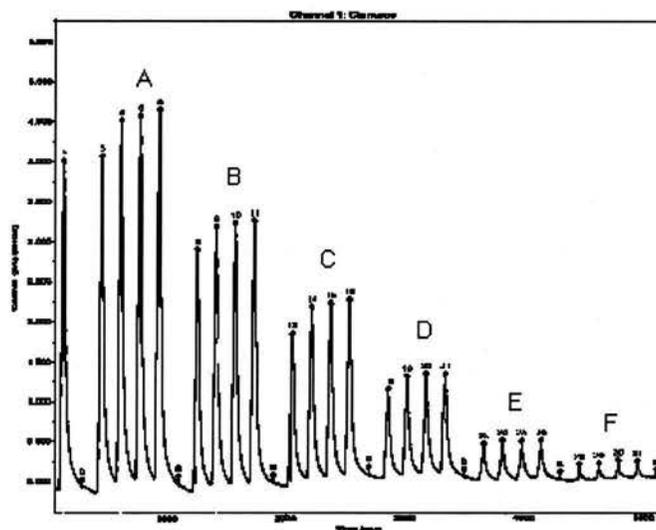
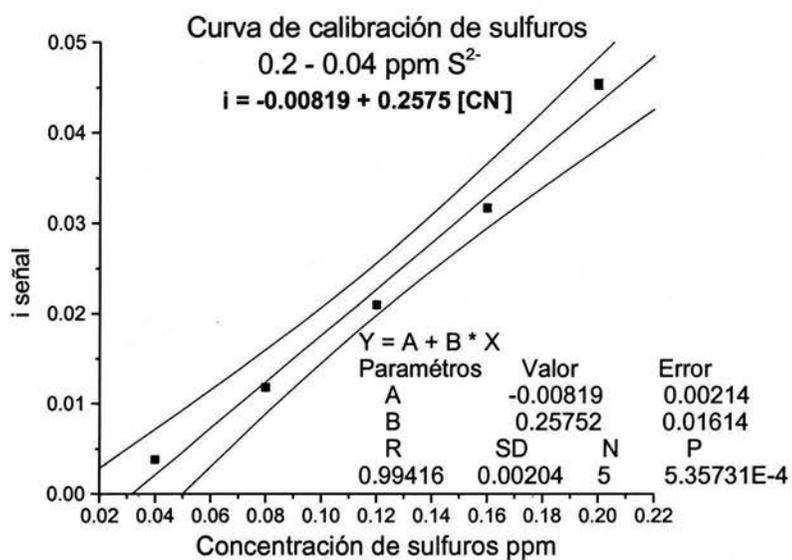


Figura 3. 11.- Diagrama para la determinación de limite de detección para sulfuros. Inyecciones correspondientes a la curva de calibración (A) 0.2 ppm S^{2-} ; (B) 0.16 ppm S^{2-} ; (C) 0.12 ppm S^{2-} ; (D) 0.08 ppm S^{2-} ; (E) 0.04 ppm S^{2-} ; (F) 0.02 ppm S^{2-} .



Gráfica 3. 8.- Curva de calibración de sulfuros en un intervalo de concentración de 0.2 - 0.04 ppm S^{2-} con las correspondientes barras de confianza al 95%.

Los datos obtenidos del fiagrama se muestran en el anexo A tabla 8-A. La gráfica 3.8. muestra la curva de calibración en un intervalo de 0.2 - 0.04 ppm, con las respectivas barras de confianza al 95 % (Y^+ y Y^-).

Con estos datos se calcularon el LD y LC como se describió en la sección 1.4. las ecuaciones empleadas para dichos cálculos y las tablas del tratamiento estadístico se encuentran en el apéndice B.

La aplicación del procedimiento estadístico para la evaluación del LD y LC arroja los siguientes resultados:

$$\underline{LD = 32 \text{ ppb } S^{2-}}$$

$$\underline{LC = 63 \text{ ppb } S^{2-}}$$

3. 4. *Determinación simultánea de cianuros y sulfuros por FIA.*

Los resultados hasta ahora obtenidos muestran que:

- Utilizando la misma configuración, pueden determinarse tanto sulfuros como cianuros.
- Cuando están presentes tanto cianuros como sulfuros, estos últimos pueden eliminarse satisfactoriamente integrando un reactor de Zn-Hg.

Por ello, se utilizó una configuración como la que se muestra en la figura 2.4. y el procedimiento descrito en la sección 2.3.3. para la determinación simultánea de cianuros y sulfuros.

- Se inyectaron 6 disoluciones estándar de cianuros de concentraciones de: 0.246 - 0.025 ppm.
- Se inyectaron 6 disoluciones estándar de sulfuros de concentraciones de: 0.32 - 0.08 ppm.
- Disoluciones preparadas como muestras (pag. 69 cap II).

Las figuras 3.12 y 3.13 muestran el fiagrama obtenido. Las inyecciones de la figura 3.12 corresponden a las disoluciones sin pasar por el reactor de Zn-Hg, por lo que la señal obtenida es debida a ambos aniones. En la figura 3.13 se muestran las señales obtenidas por las mismas disoluciones pero ahora después de haber pasado por el reactor de Zn-Hg, en donde se retienen los sulfuros, por lo que al detector llegan únicamente los cianuros

presentes. Los datos obtenidos del diagrama correspondientes a las disoluciones estándar se encuentran en el anexo A tablas 9-A y 10-A.

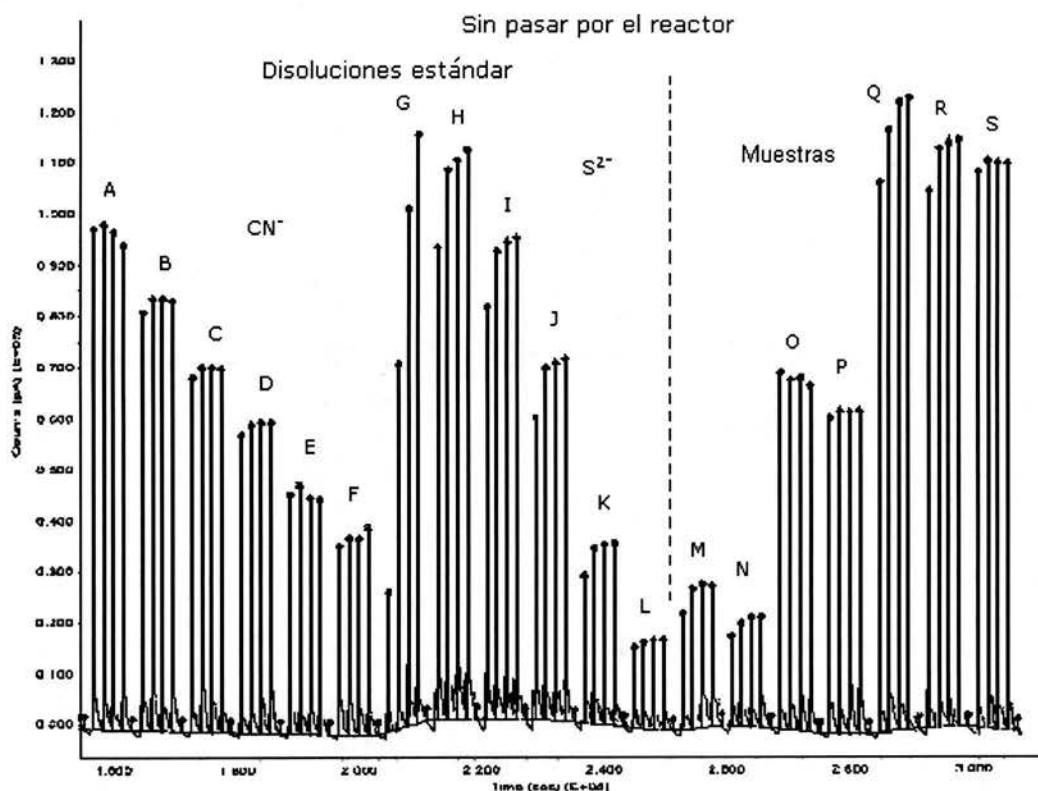


Figura 3. 12. Diagrama para la determinación de sulfuros y cianuros simultáneamente sin pasar por el reactor.

Estándares de cianuros: (A) 0.246 ppm CN^- ; (B) 0.197 ppm CN^- ; (C) 0.147 ppm CN^- ; (D) 0.984 ppm CN^- ; (E) 0.0492 ppm CN^- ; (F) 0.0246 ppm CN^- ;

Estándares de sulfuros: (G) 0.32 ppm S^{2-} ; (H) 0.28 ppm S^{2-} ; (I) 0.24 ppm S^{2-} ; (J) 0.20 ppm S^{2-} ; (K) 0.12 ppm S^{2-} ; (L) 0.08 ppm S^{2-} ;

Muestras: (M) 0.14 ppm S^{2-} ; (N) 0.12 ppm S^{2-} ; (O) 0.172 ppm CN^- ; (P) 0.147 ppm CN^- ; (Q) 0.172 ppm $\text{CN}^- + 0.14$ ppm S^{2-} ; (R) 0.098 ppm $\text{CN}^- + 0.18$ ppm S^{2-} ; (S) 0.246 ppm $\text{CN}^- + 0.08$ ppm S^{2-} .

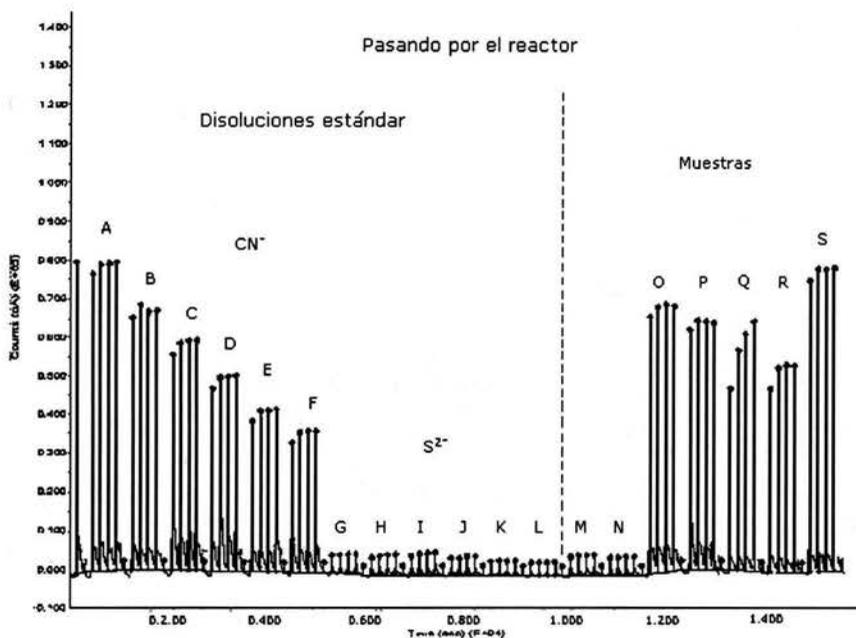


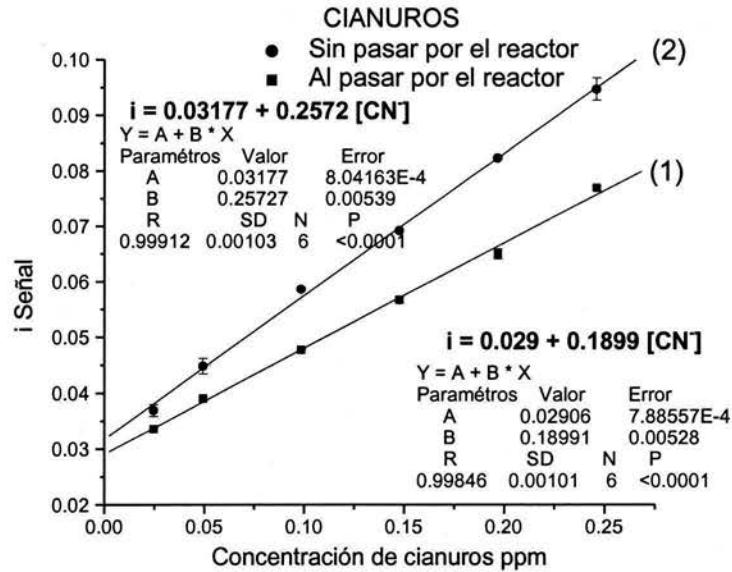
Figura 3. 13. Diagrama para la determinación de sulfuros y cianuros simultáneamente al pasar por el reactor,

Estándares de cianuros: (A) 0.246 ppm CN^- ; (B) 0.197 ppm CN^- ; (C) 0.147 ppm CN^- ; (D) 0.984 ppm CN^- ; (E) 0.0492 ppm CN^- ; (F) 0.0246 ppm CN^- ;

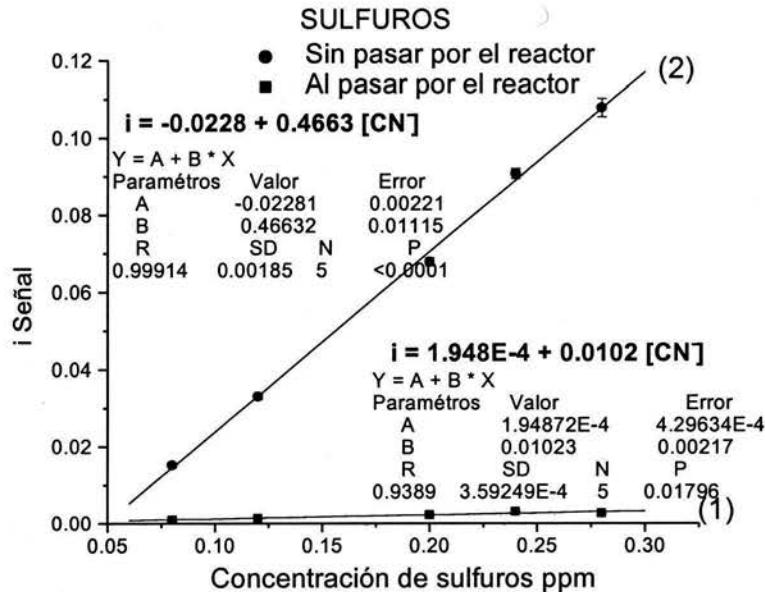
Estándares de sulfuros: (G) 0.32 ppm S^{2-} ; (H) 0.28 ppm S^{2-} ; (I) 0.24 ppm S^{2-} ; (J) 0.20 ppm S^{2-} ; (K) 0.12 ppm S^{2-} ; (L) 0.08 ppm S^{2-} ;

Muestras: (M) 0.14 ppm S^{2-} ; (N) 0.12 ppm S^{2-} ; (O) 0.172 ppm CN^- ; (P) 0.147 ppm CN^- ; (Q) 0.172 ppm $\text{CN}^- + 0.14$ ppm S^{2-} ; (R) 0.098 ppm $\text{CN}^- + 0.18$ ppm S^{2-} ; (S) 0.246 ppm $\text{CN}^- + 0.08$ ppm S^{2-} .

Con estos datos se construyeron las curvas de calibración correspondientes. La gráfica 3.9 corresponde a las curvas de calibración de cianuros pasando y no pasando por el reactor de Zn-Hg, puede observarse que al pasar el bolo inyectado por el reactor de Zn-Hg hay una mayor dispersión, por lo que la sensibilidad (pendiente de la curva de calibración) disminuye. La gráfica 3.10. corresponde a las curvas de calibración de sulfuros pasando y sin pasar por el reactor, en esta gráfica se puede observar que la pendiente de la recta obtenida al graficar los puntos correspondientes a las disoluciones estándares que pasan por el reactor representa el 2.19 % de la pendiente de la recta obtenida de los puntos correspondientes a las mismas disoluciones sin pasar por el reactor. Esto quiere decir que el 97.81 % de los sulfuros se retienen en el reactor.



Gráfica 3. 9. Curva de calibración de cianuros al pasar y no pasando por el reactor de zinc amalgamado en el intervalo de concentración de 0.246 - 0.0246 ppm.



Gráfica 3. 10. Curva de calibración de sulfuros al pasar y no pasando por el reactor de zinc amalgamado en el intervalo de concentración de 0.28 - 0.08 ppm.

Los datos obtenidos de las disoluciones preparadas como muestras se encuentran en la tabla 3.3.

Para calcular la concentración de sulfuros y cianuros en estas disoluciones se observan primero las señales obtenidas cuando el bolo pasa por el reactor.

Si la disolución no da señal, o bien la señal es despreciable (menor a $0.005 \mu\text{A}$) quiere decir que la disolución contiene solamente sulfuros (disoluciones M y N), que se retienen en el reactor. Con la señal correspondiente a dichas disoluciones sin pasar por el reactor, se calcula la concentración de sulfuros utilizando la ecuación de la recta 2 de la gráfica 10.

Si por el contrario, la disolución que pasa por el reactor si da señal (disoluciones O a S), ésta se debe a la cantidad de cianuros presentes, y su concentración se calcula con la ecuación de la recta 1 de la gráfica 3.9., la señal obtenida de las inyecciones de las disoluciones correspondientes sin pasar por el reactor, se le resta la señal de cianuros, siendo esta diferencia la señal debida a sulfuros presentes.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3.

<i>Disolución</i>	<i>Conc. Preparada ppm</i>	<i>CN⁻ calculado ppm</i>			<i>S²⁻ calculado ppm</i>		
		\bar{X}	<i>S</i>	<i>I.C.</i>	\bar{X}	<i>S</i>	<i>I.C.</i>
M	S ²⁻ 0.14	/	/	/	0.1123	0.0007	.0013
N	S ²⁻ 0.12	/	/	/	0.099	0.0017	0.003
O	CN ⁻ 0.172	0.196	0.0019	0.004	/	/	/
P	CN ⁻ 0.147	0.172	0.0015	0.003	/	/	/
Q	CN ⁻ 0.172 + S ²⁻ 0.14	0.158	0.025	0.046	0.150	0.0078	0.014
R	CN ⁻ 0.098 + S ²⁻ 0.18	0.114	0.0021	0.004	0.158	0.0018	0.003
S	CN ⁻ 0.246 + S ²⁻ 0.08	0.247	0.0009	0.096	0.078	0.0002	0.005

Tabla 3.3. Tabla de resultados de la determinación simultánea de cianuros y sulfuros.

CONCLUSIONES

El trabajo realizado ha permitido establecer un método analítico alternativo para la determinación de cianuros donde presenta grandes ventajas con respecto al Método establecido en la Norma Mexicana que hoy se lleva a cabo en los laboratorios ambientales del país, las ventajas son:

1. Se evita el proceso de destilación previa de las muestras, paso indicado en la Norma Mexicana, que es la mayor fuente de error en los resultados que se emiten. La destilación previa de la muestra (por el tiempo y materiales que requiere) hace que no se puedan establecer programas más adecuados de aseguramiento y control de la calidad de resultados analíticos. En la mayoría (si no es que en todos) de los laboratorios sólo se practica un análisis de las muestras de manera que cualquier error que pase inadvertido produciría resultados desastrosos. En el método de la norma mexicana el único control de calidad que puede establecerse es el meter una muestra de control dentro del lote analítico.
El método propuesto por FIA permite analizar una curva de calibración con cada lote de muestras y es fácil incluir blancos y muestras de control de calidad sin que esto involucre un incremento considerable de tiempo y costos.
2. El consumo de reactivos y materiales se minimiza con el método propuesto con respecto a la norma oficial, además se evita el uso de reactivos contaminantes como lo son el bismuto y el plomo empleados para la eliminación de S^{2-} .
3. La automatización del procedimiento analítico evita el error humano debido a equivocaciones en los diferentes ensayos de análisis, falta de capacitación y tedio (esto ya que el método de la norma mexicana requiere de por lo menos 4 horas en el proceso de destilación).

4. La ley federal de derechos de la materia del agua, establece los criterios de calidad de agua tanto para descargas como para fuentes de abastecimiento, fija como valores de límites máximos permisibles para CN^- un valor dentro del intervalo entre 2.0 a 1.0 ppm (Art. 278-B fracción II) y como valor en descargas a cuerpos receptores entre 0.05 y 0.02 ppm (Art. 224 fracción V), estos valores son difíciles de alcanzar con buena precisión a través del método de la norma mexicana, sin embargo el método propuesto permite registrar valores de CN^- de 1.5 ppb como Límite de Detección y 3.0 ppb como Límite de Cuantificación. Con lo que se muestra que el método propuesto puede analizar los valores de límites permisibles y permitiría dar cumplimiento a lo ordenado en la ley de aguas nacionales.

Es importante hacer notar que el método propuesto permite detectar concentraciones en el nivel de ppb (1.5 ppb) y de cuantificar (3.0 ppb) en ese mismo intervalo y eso a pesar de ser un método instrumental (detección electroquímica) por vía húmeda.

En la citada ley se establece también para el caso de descargas (Art. 224 fracción V) un límite para S^{2-} entre 0.2 y 0.002 ppm. El método tal como ha sido propuesto no permite alcanzar el límite inferior establecido en la ley de aguas nacionales ya que por este método el límite de detección de S^{2-} es de 32 ppb y el límite de cuantificación es de 63 ppb.

El valor tan alto para sulfuros en este caso es debido a la incorporación del reactor de Zn-Hg, por lo que sería necesario optimizar las características del reactor para lograr bajar el Límite de Detección y Límite de Cuantificación para sulfuros. Es necesario recalcar que existen otras metodologías FIA que permiten alcanzar valores de Límite de Detección y Límite de Cuantificación menores que los alcanzados por el método propuesto para sulfuros.

5. Como método alternativo a la norma mexicana una gran ventaja de este método es la capacidad de análisis ya que permite el análisis de 8 muestras por hora lo que se traduce en 64 muestras por turno; sin embargo si incluimos la corrida de una curva de calibración completa por lote, muestras y blancos de aseguramiento de control de calidad se podría analizar en el orden de 40 muestras por turno que comparadas con las 5 o 6 muestras por turno que se pueden realizar en un laboratorio ambiental con el método de la norma mexicana es una gran diferencia no solo en la cantidad sino también en la calidad de los resultados.

Por lo tanto el método propuesto es una buena alternativa al método de la norma mexicana para la determinación de cianuros en agua potable, residual, tratada en presencia de sulfuros, aunque resulta insuficiente para ser propuesto como método de análisis de sulfuros mientras no se optimicen las características del reactor.

Como corolario del método propuesto para análisis de CN^- y S^{2-} y mezclas de ambos se tiene:

- a) El método para análisis de CN^- es bueno y permite dar cumplimiento a las leyes en materia de agua, esto aun en presencia de interferencias como los sulfuros.
- b) Como método analítico para sulfuros resulta un buen método en cuanto a precisión pero insuficiente en cuanto a límite de detección y límite de cuantificación para dar cumplimiento a la norma mexicana.
- c) El análisis de resultados para la interferencia de nitritos muestra que a concentraciones de N-NO_2^- mayores de 50 ppm se inhibe la señal de CN^- en un valor cercano a 10 %; el cual deberá ser compensado si se registra la presencia de este anión.
- d) Los nitritos presentes no generan por sí solos una señal en el detector amperométrico.
- e) Los sulfuros interfieren de manera directa en la determinación de cianuros por la formación de H_2S , compuesto que al igual que el HCN es

volátil (permea a través de la membrana) y es activo en la celda electroquímica.

- f) No se encontró interferencia *indirecta* de sulfuros en la determinación de cianuros en el método considerado, ya que al inyectar las disoluciones de mezclas de sulfuros y cianuros a 1, 2 y 15 días, no se encontró disminución en la señal, por lo que se considera que no hay formación de SCN^- .
- g) Con el método propuesto es posible determinar cianuros en aguas en presencia de sulfuros tanto en concentraciones iguales como en exceso de sulfuros.
- h) El método propuesto permite determinar cianuros en un amplio intervalo de concentración de aproximadamente entre 10 – 0.001 ppm utilizando el método propuesto.

El método propuesto debe ser validado en cuanto a exactitud, pruebas de estabilidad de la muestra, reproducibilidad del método, repetibilidad, precisión del sistema, y emplear para ello materiales o patrones de referencia certificados. Así mismo será necesario evaluar el desempeño del método con muestras reales en las que se pudiera presentar interferencias diferentes a las aquí consideradas.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Niosh Criteria Documents. Criteria for a recommended occupational exposure to HCN and cyanide salts. October 1976. DHHS (NIOSH) Publication No. 77-108. www.cdc.gov/niosh/77-108.
- (2) Lee, J. I.; Karube, I.; *Anal Chim Acta* **313** (1995) 69.
- (3) Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta.* **78** (1975) 145.
- (4) Valcarcel Cases M., Luque de Castro M. D..Análisis por Inyección en Flujo. Departamento de química analítica. Universidad de Córdoba España . Editorial. Ellis Hoorwood Limited. (1987)
- (5) Zhaohai Zhu; Zhaolun Fang.; *Anal. Chim. Acta.* **198** (1987) 25.
- (6) Sulistyarti, H.; Cardwell, T. J.; Kolev, S. D.; *Anal. Chim. Acta.* **357** (1997) 103.
- (7) Themelis, D. G.; Tzanavaras, P.D.; *Anal. Chim. Acta.* **452** (2002) 295.
- (8) Hangps-Mahr, M.; Pungor, E.; *Anal. Chim. Acta.* **178** (1985) 289.
- (9) Linares, P.; Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M.; *Anal. Chim. Acta.* **161** (1984) 257.
- (10) Jianzhong Lu; Wei Qin; Zhujun Zhang; Manliang Feng; Yanjun Wang.; *Anal. Chim. Acta.* **304** (1995) 369.
- (11) Lynch, T. P.; *Analyst* **109** (1984) 421.

-
- (12) Figuerola, E.; Florido, A.; Aguilar, M.; De Pablo, J.; *Anal Chim Acta* **215** (1988) 283.
- (13) Frenzel, W.; Liu, C.Y.; Oleksy-Frenzel, J. *Anal Chim Acta* **233** (1990) 77.
- (14) Pihlar, B.; Kosta, L.; Hristovski, B.; *Talanta* **26** (1979) 805.
- (15) Pihlar, B.; Kosta, L.; *Anal. Chim. Acta* **114** (1980) 275.
- (16) Kolodsick, K.; Ramtad, T.; *Anal. Chim. Acta* **313** (1985) 75.
- (17) Backofen, U.; Matyxik, F. M.; Werner, G. Fres.; *J. Anal. Chem* **356** (1996) 271.
- (18) Sulistyarti, H.; Cardwell, T. J.; Luque de Castro, M.D.; Kolev, S. D.; *Anal. Chim. Acta* **390** (1999) 133.
- (19) Evans, J. D.; Thompson, L.; Clark, P. J.; *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 592.
- (20) Fogg, A. G.; Alonso, R. M.; *Analyst* **112** (1987) 1071.
- (21) Yan Liu; Rocklin, R. D. Joyce, R. J.; Doyle, M. J.; *Anal. Chem.* **62** (1990) 766.
- (22) Milosavljevic, E. B.; Solujic, L.; Hendrix, J. L.; Nelson, J. H.; *Anal. Chem.* **60** (1988) 2791.
- (23) Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D.; *Analyst* **118** (1993) 593.

-
- (24) Ruzicka, J.; Ryan, A. K. *Flow Injection Analysis.; Principles Tutorials and Resources.*; FIA lab Instruments Inc. 1st Ed.
- (25) Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **99** (1978) 37.
- (26) Ruzicka J., Hansen, E.H.,Zagatto, E. A.; *Anal. Chim. Acta* **88**(1977) 1
- (27) Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; Mosbaek, H.; *Anal. Chim. Acta* **92** (1977) 235.
- (28) Tijssen, R.; *Anal. Chim. Acta* **114** (1980) 71
- (29) Ramsing, A. U.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **129** (1981) 1.
- (30) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principios de Análisis Instrumental*; Mc. Graw Hill, 5^a. Edición , España (2001).
- (31) Norma Mexicana NMX-AA-058-SCFI-2001. Análisis de aguas.-determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables y residuales.
- (32) Método 4500-CN-E "Colorimetric Method". *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. USA 19th.- Ed. (1995).
- (33) *The merck Index* edition 13. 4816 cianuro de hidrógeno
- (34) Bard, A. J. *Enciclopedia electroquímica de los elementos*. Vol. VII. Editorial (2000)

-
- (35) EPA Method OIA-1677. *Available cyanide by Flow Injection, Ligand Exchange, and Amperometry*. United States Environmental Protection Agency. Office of Water. August (1999).
- (36) Sweileh, J. A.; *Anal. Chim. Acta* **336** (1996) 131.
- (37) Hollowell, D. A.; Pacey, G. E.; Gordon, G.; *Anal. Chem.* **57** (1985) 2851.
- (38) Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D. *Non-chromatographic continuous separation techniques*. The Royal Society of Chemistry, Great Britain (1991).
- (39) Meyer, R. E.; Lantz, P. M.; *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **61** (1975) 155.
- (40) Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauter-Villars, France (1963).
- (41) Frenzel, W. Fresenius; *J. Anal Chem.* **26** (1979) 21.
- (42) J. Ruzica and Elo H. Hansen.; *Anal. Chim. Acta.* **114** (1980) 19
- (43) Vogel Arthur Israel. *Química analítica cuantitativa*. 7ª edición. editorial longman. (1996)
- (44) Miller J.C., Miller J. N. "*Estadística para química analítica*". 2ª edición. editorial Addison Wesler Iberoamericana. Estados Unidos (1993)

- (45) Derivation of the Limits of Detection and Determination Applying the Calibration Curve Concept. (German version published 1991)
- (46) J. Ruzicka, E. H. Hansen and U. Ramsing. *Analytica chimica acta* **134**, (1982), 55-71
- (47) Leslie S. Ettre. John V. Hinshaw. *Basic Relationships of Gas Chromatography*. Edition (1993). advanstar Cleveland, Ohio.

APÉNDICE A

TABLAS

<i>Concentración de CN (ppm)</i>	<i>Señal registrada</i>			\bar{X}	<i>S</i>
12.31	0.8911	0.8785	0.8952	0.8882	0.008
6.15	0.5020	0.4946	0.4957	0.4975	0.004
3.69	0.2901	0.2913	0.2931	0.2915	0.001
2.46	0.2045	0.1919	0.1880	0.1948	0.008
1.23	0.0967	0.0992	0.1007	0.0989	0.002
0.615	0.0500	0.0483	0.0498	0.0493	0.001
0.246	0.0191	0.0179	0.0187	0.0186	0.001
0.123	0.0086	0.0085	0.0087	0.0086	0.0001

Tabla 1-A. Disoluciones de cianuros en un intervalo de 0.123 – 12.3 ppm.

<i>CN ppm</i>	<i>Señal promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>Pendiente</i>	<i>Log Concentración</i>
12.31	0.88828	0.00869	0.06348897	1.09028628
6.15	0.49748	0.00401	0.08363252	0.78925628
3.69	0.29156	0.00153	0.07854764	0.56740283
2.46	0.19486	0.0086	0.07792725	0.39130569
1.23	0.09893	0.002	0.08048218	0.09028628
0.615	0.04939	9.37E-04	0.08328595	-0.21074372
0.246	0.01863	6.13E-04	0.08082203	-0.60869431
0.123	0.00868	1.13E-04		
			Pendiente Promedio = 0.0807 X + 5 % = 0.0848 X - 5 % = 0.0767	

Tabla. 2-A. Estimación del intervalo lineal de cianuros.

Concentración de CN (ppm)	Señal registrada			\bar{X}	S
1.23	0.1185	0.1229	0.1230	0.1214	0.002
0.615	0.0669	0.0674	0.0685	0.0676	0.0008
0.246	0.02795	0.02864	0.02878	0.02846	0.0004
0.123	0.01466	0.01489	0.01502	0.01486	0.0002
0.098	0.01162	0.01181	0.01176	0.01173	0.00098
0.049	0.00593	0.00622	0.00575	0.00597	0.00023
0.025	0.00305	0.00307	0.00308	0.00307	0.00015
0.010	0.00141	0.0014	0.00134	0.00138	0.00038
0.007	0.00104	0.00096	0.0010	0.0010	0.00004
0.005	0.00065	0.00062	0.00064	0.00064	0.00015

Tabla 3-A Disoluciones de cianuros en un intervalo de 0.005 - 1.23 ppm.

Concentración de CN (ppm)	Señal registrada			\bar{X}	S
0.0196	0.002419	0.002532	0.002693	0.00255	0.0001
0.0172	0.002210	0.002357	0.002380	0.00232	0.0009
0.0147	0.001994	0.002088	0.002195	0.0020	0.0001
0.0120	0.001687	0.001745	0.001761	0.0017	0.00004
0.0098	0.001357	0.001453	0.001466	0.0014	0.00006
0.0073	0.001087	0.001139	0.001139	0.0011	0.00003
0.0049	0.000724	0.000747	0.000718	0.00073	0.00002
0.0024	0.000374	0.0004	0.000426	0.00040	0.00003
0.0012	0.000220	0.000235	0.000217	0.00022	0.00001
6×10^{-4}	0.000163	0.000164	0.000161	0.00016	0.00002

Tabla. 4-A. Datos para la determinación de límite de LD y LC de cianuros.

Concentración de CN (ppm)	Señal registrada			\bar{X}	S
0.615	0.2130	0.2146	0.2256	0.2177	0.0068
0.246	0.09553	0.09567	0.09631	0.0958	0.0004
0.123	0.0495	0.04947	0.05066	0.0498	0.0007
0.098	0.03955	0.04024	0.04027	0.040	0.0004
0.074	0.02924	0.02913	0.02869	0.029	0.0003
0.049	0.01376	0.01923	0.0183	0.017	0.0029
0.012	0.00377	0.00382	0.00375	0.0037	0.0002
0.005	0.00198	0.0017	0.00167	0.0017	0.0001

Tabla 5-A Datos para curva de calibración de cianuros para evaluar interferencia de nitritos

Concentración de CN (ppm)	Señal registrada			\bar{X}	S
0.246	0.052095	0.054992	0.054759	0.05395	0.0016
0.196	0.042256	0.043694	0.04340	0.04311	0.0007
0.147	0.031473	0.032649	0.032718	0.03228	0.0007
0.098	0.021118	0.021475	0.021645	0.02141	0.0003
0.049	0.010515	0.010889	0.010844	0.01075	0.0002
0.024	0.005047	0.005306	0.005295	0.00522	0.00015

Tabla 6-A Datos para curva de calibración de cianuros para interferencia de sulfuros.

Concentración de S²⁻ (ppm)	Señal registrada			\bar{X}	S
2.5	0.9350	0.9427	0.9456	0.9411	0.005
1.0	0.3421	0.3518	0.3528	0.3490	0.006
0.8	0.2704	0.2352	0.2328	0.2461	0.021
0.6	0.1978	0.2046	0.2052	0.2025	0.004
0.4	0.1206	0.1277	0.1280	0.1254	0.004
0.2	0.0518	0.0546	0.0560	0.0541	0.002
0.08	0.0195	0.0202	0.02057	0.0201	0.0005

Tabla 7–A. Curva de calibración de sulfuros en un intervalo de 0.08-2.5 ppm

Concentración de S²⁻ (ppm)	Señal registrada			\bar{X}	S
0.2	0.04484	0.04531	0.04597	0.0453	0.0005
0.16	0.03129	0.03173	0.03197	0.0317	0.0036
0.12	0.02068	0.02095	0.02119	0.0209	0.0003
0.08	0.01151	0.01188	0.01193	0.0118	0.0059
0.04	0.00372	0.00379	0.00393	0.0038	0.0086
0.02	0.00098	0.00128	0.00114	0.0011	0.0109

Tabla 8–A. Curva de calibración para LD y LC para sulfuros.

<i>Sin pasar por el reactor Zn-Hg</i>					
<i>Concentración de CN (ppm)</i>	<i>Señal detectada</i>			\bar{X}	<i>S</i>
0.246	0.09652	0.09528	0.09255	0.0947	0.002
0.197	0.08213	0.08258	0.08251	0.0824	0.0002
0.147	0.06920	0.06932	0.06913	0.0692	0.0001
0.984	0.05883	0.05880	0.05831	0.0586	0.0003
0.0492	0.04643	0.04408	0.04393	0.0448	0.0014
0.0246	0.03817	0.03632	0.03634	0.0369	0.0011
<i>Al pasar por el reactor Zn-Hg</i>					
<i>Concentración de CN (ppm)</i>	<i>Señal detectada</i>			\bar{X}	<i>S</i>
0.246	0.07675	0.07697	0.07735	0.077	0.0003
0.197	0.06611	0.06436	0.06462	0.065	0.0009
0.147	0.05629	0.05681	0.05704	0.0567	0.0004
0.984	0.04758	0.04769	0.04791	0.0477	0.0002
0.0492	0.03889	0.03898	0.03932	0.0390	0.0002
0.0246	0.03352	0.03369	0.03374	0.03365	0.0001

Tabla 9-A Curva de calibración de cianuros para la determinación simultánea de cianuros y sulfuros.

<i>Sin pasar por el reactor Zn-Hg</i>					
<i>Concentración de S²⁻ (ppm)</i>	<i>Señal detectada</i>			\bar{X}	<i>S</i>
0.28	0.1054	0.1082	0.1102	0.1079	0.0024
0.24	0.0894	0.0911	0.0920	0.0909	0.0013
0.20	0.0669	0.0679	0.0689	0.0679	0.001
0.12	0.0324	0.0331	0.0336	0.0331	0.0007
0.08	0.0147	0.0153	0.0156	0.0152	0.0005
<i>Al pasar por el reactor Zn-Hg</i>					
<i>Concentración de S²⁻ (ppm)</i>	<i>Señal detectada</i>			\bar{X}	<i>S</i>
0.28	0.0024	0.1079	0.0024	0.0026	0.0002
0.24	0.0029	0.0909	0.0013	0.0031	0.0002
0.20	0.0019	0.0679	0.001	0.0022	0.0003
0.12	0.0012	0.0331	0.0007	0.0013	0.0001
0.08	0.0009	0.0152	0.0005	0.0009	0.0001

Tabla 10-A Curva de calibración de sulfuros para la determinación simultánea de cianuros y sulfuros.

APÉNDICE B

Determinación de LD y LC.

Cálculos para determinar el Límite de Detección y Límite de Cuantificación usando el método matemático.

Si existe una relación lineal entre la señal analítica (y) y la concentración del analito (x), la “mejor” línea recta que pasa a través de los puntos de la curva de calibración se calcula por el método de los mínimos cuadrados.

Cada uno de los puntos de la gráfica está sujeto a un error experimental. El método de mínimos cuadrados supone que todos los errores se encuentran en (y), lo que provoca que haya desviaciones en esta dirección entre los puntos experimentales y la recta calculada. Algunas de esas desviaciones (conocidas como los residuos de (y)) serán positivas y otras negativas, por lo que se intenta minimizar la suma de los cuadrados de los residuos. La recta se calcula basándose en el principio de que “la línea debe pasar por el centro de gravedad de los puntos (\bar{x}, \bar{y})”.

Para la recta

$$y = a + bx \quad (1)$$

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (3)$$

Para calcular los errores aleatorios de los valores de la pendiente y de la ordenada al origen, primero se calcula el valor de $S_{y/x}$ (desviación estándar sobre la regresión) con la relación:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - y_{calc})^2}{n - 2}} \quad (4)$$

Las desviaciones estándar sobre la pendiente (b) y sobre la ordenada al origen (a) están dadas por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5)$$

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6)$$

Límite de detección.

Para calcular el límite de detección es necesario conocer los intervalos de confianza sobre la recta calculada:

$$y_{\pm} = \bar{y} + b(x_i - \bar{x}) \pm t S_{y/x} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (7)$$

en donde t es el valor de la “ t de student”, a dos colas, con un nivel de confianza s para $n-2$ grados de libertad.

Se calcula primero el valor de (y_+) para $x_i = 0$. Con este valor se calcula el valor correspondiente de x en la recta (y_-). Para despejar el valor de x de las ecuaciones de las rectas (y_{\pm}) se utiliza un término auxiliar:

$$C = b^2 - \frac{(t * S_{y/x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (8)$$

por lo que despejando x_i en la ecuación 7, para la recta (y_+) se obtiene:

$$x_1 = \bar{x} - \frac{b}{C}(\bar{y} - y_o) - \frac{tS_{y/x}}{C} \sqrt{\left(1 + \frac{1}{n}\right)C + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (9)$$

y para la recta (y_-):

$$x_2 = \bar{x} - \frac{b}{C}(\bar{y} - y_o) + \frac{tS_{y/x}}{C} \sqrt{\left(1 + \frac{1}{n}\right)C + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (10)$$

Entonces, el límite de detección se obtiene sustituyendo el valor calculado de (y_+) para $X=0$ en la ecuación 10.

Para calcular el límite de cuantificación, se calcula ahora el valor de (y_+) para $X=LD$, y nuevamente con este valor se calcula el valor de (x) en la recta (y). Este valor corresponde al límite de cuantificación.

Tabla 1.B Límite de detección y de cuantificación de cianuros.

	x	y	xi-x	(xi-x)2	yi-y	(yi-y)2	(xi-x)(yi-y)	y _{calc}	(yi-y _{calc})	(yi-y _{calc})2	(xi)2
	0.0147	0.001994	0.00715286	5.1163E-05	0.0009	7.9218E-07	6.3664E-06	0.00208933	-9.5326E-05	9.087E-09	0.00021609
	0.0147	0.002088	0.00715286	5.1163E-05	0.0010	9.6835E-07	7.0388E-06	0.00208933	-1.3259E-06	1.7579E-12	0.00021609
	0.0147	0.002195	0.00715286	5.1163E-05	0.0011	1.1904E-06	7.8041E-06	0.00208933	0.00010567	1.1167E-08	0.00021609
	0.0123	0.001688	0.00475286	2.259E-05	0.0006	3.4111E-07	2.7759E-06	0.0017587	-7.0703E-05	4.9989E-09	0.00015129
	0.0123	0.001745	0.00475286	2.259E-05	0.0006	4.1094E-07	3.0468E-06	0.0017587	-1.3703E-05	1.8778E-10	0.00015129
	0.0123	0.001761	0.00475286	2.259E-05	0.0007	4.3171E-07	3.1229E-06	0.0017587	2.2968E-06	5.2751E-12	0.00015129
	0.00984	0.001358	0.00229286	5.2572E-06	0.0003	6.454E-08	5.8249E-07	0.00141982	-6.1815E-05	3.8211E-09	9.6826E-05
	0.00984	0.001453	0.00229286	5.2572E-06	0.0003	1.2183E-07	8.0032E-07	0.00141982	3.3185E-05	1.1012E-09	9.6826E-05
	0.00984	0.001467	0.00229286	5.2572E-06	0.0004	1.318E-07	8.3242E-07	0.00141982	4.7185E-05	2.2264E-09	9.6826E-05
	0.00738	0.001088	-0.00016714	2.7937E-08	0.0000	2.5448E-10	2.6663E-09	0.00108093	7.0731E-06	5.0029E-11	5.4464E-05
	0.00738	0.001139	-0.00016714	2.7937E-08	0.0000	1.2283E-09	-5.858E-09	0.00108093	5.8073E-05	3.3725E-09	5.4464E-05
	0.00738	0.001140	-0.00016714	2.7937E-08	0.0000	1.2994E-09	-6.0251E-09	0.00108093	5.9073E-05	3.4896E-09	5.4464E-05
	0.00492	0.000725	-0.00262714	6.9019E-06	-0.0004	1.436E-07	9.9556E-07	0.00074204	-1.7039E-05	2.9032E-10	2.4206E-05
	0.00492	0.000748	-0.00262714	6.9019E-06	-0.0004	1.267E-07	9.3514E-07	0.00074204	5.9613E-06	3.5537E-11	2.4206E-05
	0.00492	0.000719	-0.00262714	6.9019E-06	-0.0004	1.4819E-07	1.0113E-06	0.00074204	-2.3039E-05	5.3078E-10	2.4206E-05
	0.00246	0.000375	-0.00508714	2.5879E-05	-0.0007	5.3137E-07	3.7083E-06	0.00040315	-2.8151E-05	7.9245E-10	6.0516E-06
	0.00246	0.000400	-0.00508714	2.5879E-05	-0.0007	4.9555E-07	3.5811E-06	0.00040315	-3.1505E-06	9.9257E-12	6.0516E-06
	0.00246	0.000426	-0.00508714	2.5879E-05	-0.0007	4.5962E-07	3.4488E-06	0.00040315	2.2849E-05	5.221E-10	6.0516E-06
	0.00123	0.000221	-0.00631714	3.9906E-05	-0.0009	7.796E-07	5.5777E-06	0.00023371	-1.2706E-05	1.6145E-10	1.5129E-06
	0.00123	0.000236	-0.00631714	3.9906E-05	-0.0009	7.5334E-07	5.483E-06	0.00023371	2.2936E-06	5.2605E-12	1.5129E-06
	0.00123	0.000217	-0.00631714	3.9906E-05	-0.0009	7.8668E-07	5.603E-06	0.00023371	-1.6706E-05	2.791E-10	1.5129E-06
suma	0.15849	0.023183	0.0000	0.00045518	0.0000	8.6803E-06	6.2705E-05	0.023183	3.6863E-18	4.2136E-08	0.00165132
promedio	0.00754714	0.00110395									
			L. D. = 1.5 ppb								
			L.C. = 3.0 ppb								

Tabla 2.B Límite de detección y de cuantificación de sulfuros.

	x	y	xi-x	(xi-x) ²	yi-y	(yi-y) ²	(xi-x)(yi-y)	y _{calc}	(yi-y _{calc})	(yi-y _{calc}) ²	(xi) ²
	0.2	0.044844	0.08	0.0064	0.0221	0.00048968	0.0017703	0.0433186	0.0015254	2.3268E-06	0.04
	0.2	0.045319	0.08	0.0064	0.0226	0.00051093	0.0018083	0.0433186	0.0020004	4.0016E-06	0.04
	0.2	0.045974	0.08	0.0064	0.0233	0.00054097	0.0018607	0.0433186	0.0026554	7.0511E-06	0.04
	0.16	0.031298	0.04	0.0016	0.0086	7.3664E-05	0.00034331	0.0330169	-0.0017189	2.9546E-06	0.0256
	0.16	0.031728	0.04	0.0016	0.0090	8.1231E-05	0.00036051	0.0330169	-0.0012889	1.6613E-06	0.0256
	0.16	0.031969	0.04	0.0016	0.0093	8.5633E-05	0.00037015	0.0330169	-0.0010479	1.0981E-06	0.0256
	0.12	0.020680	0.000	0.00	-0.0020	4.142E-06	0.000	0.0227152	-0.0020352	4.142E-06	0.0144
	0.12	0.020954	0.000	0.00	-0.0018	3.1018E-06	0.000	0.0227152	-0.0017612	3.1018E-06	0.0144
	0.12	0.021191	0.000	0.00	-0.0015	2.3232E-06	0.000	0.0227152	-0.0015242	2.3232E-06	0.0144
	0.08	0.011514	-0.04	0.0016	-0.0112	0.00012547	0.00044805	0.0124135	-0.0008995	8.091E-07	0.0064
	0.08	0.011878	-0.04	0.0016	-0.0108	0.00011744	0.00043349	0.0124135	-0.0005355	2.8676E-07	0.0064
	0.08	0.011932	-0.04	0.0016	-0.0108	0.00011628	0.00043133	0.0124135	-0.0004815	2.3184E-07	0.0064
	0.04	0.003723	-0.08	0.0064	-0.0190	0.0003607	0.00151938	0.0021118	0.0016112	2.596E-06	0.0016
	0.04	0.003794	-0.08	0.0064	-0.0189	0.00035801	0.0015137	0.0021118	0.0016822	2.8298E-06	0.0016
	0.04	0.003930	-0.08	0.0064	-0.0188	0.00035288	0.00150282	0.0021118	0.0018182	3.3059E-06	0.0016
suma	1.8	0.340728	0.0000	0.048	0.0000	0.00322247	0.01236204	0.340728	2.3419E-16	3.872E-05	0.264
promedio	0.12	0.0227152									
			L.D. = 32.5 ppb								
			L.C. = 63.5 ppb								