



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Desarrollo de un sistema en flujo para el análisis de aniones en aguas mediante técnicas potenciométricas

Licenciada en Química Mónica Martínez Machaín

Tesis de Maestría en Química

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Magíster en Química

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química
Universidad de la República
Julio de 2024

Desarrollo de un sistema en flujo para el análisis de aniones en aguas mediante técnicas potenciométricas

Tribunal:

Dra. Valery Bühl

Dra. Gianella Facchin

Dra. Elena Alvareda

Ing. Qca. Isabel Dol, Directora

Agradecimientos:

En primer lugar, a mis hijos Yoffe y Uriel y a mi compañero Sergio por regalarme parte de su tiempo, eso me permitió la finalización de esta tesis.

También a mis compañeros del proyecto CSIC I+D 2022 “Determinación del contenido de Cl^- (cloruro), NO_3^- (nitrato), F^- (fluoruro), SO_4^{2-} (sulfato), AsO_3^{3-} (arsenito), AsO_4^{3-} (arseniato) y CrO_4^{2-} (cromato) en agua de consumo humano mediante cromatografía iónica con detección conductimétrica y amperométrica”. La integración en este proyecto me dio el impulso necesario para finalizar esta tesis que empezó hace tanto. A Lucía y Ale por su amistad.

A Moisés Knochen y al PEDECIBA por el financiamiento de parte de este trabajo en sus comienzos.

A Mariela Pistón por el financiamiento de parte de este trabajo en sus comienzos y en la última etapa.

A mi directora de tesis, Isabel Dol.

A mis compañeros de Química Analítica.

Desarrollo de un sistema en flujo para el análisis de aniones en aguas mediante técnicas potenciométricas

Mónica Martínez Machaín, Mag.

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

2024

Directora: Isabel Dol

Química Analítica – DEC

Facultad de Química, Universidad de la República

El estudio del agua destinada al consumo humano, riego y otras actividades con impacto sanitario, requiere el análisis de un elevado número de muestras en períodos cortos de tiempo por parte de los laboratorios, de ahí el interés por desarrollar un dispositivo de bajo costo y que cumpla con los requisitos de rapidez, de determinación con aceptable precisión, bajo consumo de reactivos y producción de mínimos residuos.

El objetivo de esta tesis es desarrollar un sistema en flujo que permite cuantificar las concentraciones de los iones cloruro, nitrato y fluoruro en muestras de aguas naturales en forma simultánea con una metodología validada.

El sistema desarrollado requirió del diseño y construcción de celdas de acrílico en las que se adaptaron los electrodos selectivos a iones. El diseño del sistema es el siguiente, a una bomba peristáltica de 6 canales se conectan 2 tubos Tygon® para cada electrodo, por uno de ellos va la muestra y por el otro va la solución de ajuste iónico correspondiente. Se combinan con un reactor y el flujo resultante pasa por la celda procurando que la membrana a ion selectivo de cada electrodo esté en contacto con el mismo, para establecer la diferencia de potencial, en el menor tiempo posible.

Se optimizó la velocidad del flujo para la bomba Gilson Minipuls 2 en función de los tubos Tygon®, reactores, largo de tubo flexible, con el fin de aumentar la frecuencia de muestreo y disminuir el consumo de muestra y reactivos. La frecuencia de muestreo fue de 20 muestras/hora. La precisión del método fue mejor que 5% (Desviación estándar relativa (%) $n=6$).

La respuesta logarítmica de los electrodos potenciométricos da un amplio intervalo dinámico (hasta casi saturación). Para el sistema los límites de detección son, para cloruro $0,57 \text{ mgCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, nitrato $0,11 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ y fluoruro $0,02 \text{ mgF}^- \cdot \text{L}^{-1}$, lo que hace que esta propuesta sea adecuada para análisis de aguas naturales, de riego, para el consumo humano, entre otros.

Development of flow systems for the analysis of anions in water using potentiometric techniques

Mónica Martínez Machaín, Mag

Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química

Universidad de la República

2024

Directora: Isabel Dol

Química Analítica – DEC

Facultad de Química, Universidad de la República

The study of water intended for human consumption, irrigation and other activities with a health impact requires the analysis of a high number of samples in short periods of time by laboratories, hence the interest in developing a low-cost device that meets the requirements of speed, determination with acceptable precision, low consumption of reagents and production of minimal waste.

The objective of this thesis is to develop a flow system that allows quantifying the concentrations of chloride, nitrate and fluoride ions in natural water samples simultaneously with a validated methodology.

The developed system required the design and construction of acrylic cells in which the ion-selective electrodes were adapted. The design of the system is as follows: two Tygon® tubes are connected to a 6-channel peristaltic pump for each electrode; the sample goes through one of them and the corresponding ionic adjustment solution goes through the other. They are combined with a reactor and the resulting flow passes through the cell, ensuring that the ion-selective membrane of each electrode is in contact with it, to establish the potential difference, in the shortest possible time.

The flow rate for the Gilson Minipuls 2 pump was optimized based on the Tygon® tubes, reactors, and flexible tube length, in order to increase the sampling frequency and reduce sample and reagent consumption. The sampling frequency was 20 samples/hour. The precision of the method was better than 5% (relative standard deviation (%)) $n=6$).

The logarithmic response of the potentiometric electrodes gives a wide dynamic range (up to almost saturation). For the system the detection limits are, for chloride $0,57 \text{ mgCl}^{-1}$, nitrate $0,11 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ and fluoride $0,02 \text{ mgF} \cdot \text{L}^{-1}$, which makes this proposal suitable for analysis of natural waters, irrigation, for human consumption, among others.

CARRERA DE POSGRADO	MAESTRÍA EN QUÍMICA		
ESTUDIANTE	NOMBRE:	MÓNICA MARTÍNEZ MACHAÍN	
		C.I.	1552910-2
DEFENSA	LUGAR	FECHA	HORA
	FACULTAD DE QUÍMICA	11/11/2024	10:00
TÍTULO DE TESIS	DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS		
DICTAMEN ¹	CALIFICACIÓN	NOTA	
	APROBADO ACEPTABLE	4	

JUSTIFICACIÓN
LA TESIS CUMPLE RAZONABLEMENTE CON LOS OBJETIVOS PROPUESTOS. EL TEMA ES DE INTERÉS Y PODRÍA ENCONTRAR APLICACIÓN COMO MÉTODO DE BAJO COSTO PARA LABORATORIOS DISPERSOS EN EL PAÍS. EL MANUSCRITO PRESENTÓ ALGUNAS DEFICIENCIAS A SER CORREGIDAS PARA SU VERSIÓN A DEPOSITAR, QUE CONSIDERAMOS INDISPENSABLE REALIZAR, PARA PONER EN VALOR EL TRABAJO REALIZADO. LA BIBLIOGRAFÍA MANEJADA ES ACOTADA Y EN ALGUNOS CASOS NO ESTÁ ACTUALIZADA. LA PRESENTACIÓN FUE ACEPTABLE, PERO PODRÍA HABERSE ENFOCADO EN EL OBJETIVO DEL TRABAJO Y SUS RESULTADOS. LA TESIS RESPONDE ACEPTABLEMENTE A LAS PRESUNTES DEL TRIBUNAL.

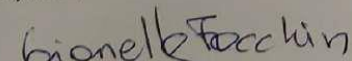
DIRECTORES DE TESIS

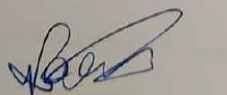
(nombres y firmas)

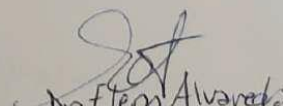

Isabel Dol

TRIBUNAL

(nombres y firmas)


Dra. G. Forchín


VALERY BUÑL


Dr. Elena Alvarado

¹ La Tesis podrá resultar:

a) Aprobada con las siguientes calificaciones (notas): Excelente (10, 11 ó 12); Muy Bueno (8 ó 9); Bueno (5, 6 ó 7); Aceptable (3 ó 4).
b) Reprobada con las siguientes calificaciones: Insuficiente (1 ó 2); Muy Insuficiente (0).

ÍNDICE GENERAL

Acrónimos.....	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 El recurso agua y sus características	1
1.2 Iones a determinar con electrodos selectivos	3
1.2.1 Nitrato	3
1.2.2 Fluoruro.....	4
1.2.3 Cloruro	5
1.3 Detectores potenciométricos	6
1.3.1 Principios de los electrodos selectivos a iones (ESI)	6
1.3.2 Clasificación de las membranas selectivas a iones	8
1.3.3 Propiedades de las membranas selectivas a iones	9
1.3.4 Electrodos de membrana sólida.....	10
1.3.5 Electrodos de membrana líquida.....	12
1.3.6 Interferencias en los electrodos a ion selectivo	14
1.3.7 Límite de detección en ESI	19
1.3.8 Medidores de diferencia de potencial y software de adquisición de datos	23
1.4 Sistemas en flujo	26
1.4.1 Causas de su desarrollo.....	26
1.4.2 Dispersión controlada	26
1.4.3 Electrodos selectivos a iones en sistemas fluidos.....	27
1.4.4 Sistema de transporte de muestras y reactivos	29
1.5 Validación de la metodología propuesta.	31
1.6 Cromatografía iónica	34
1.7 Tratamiento de datos	36

1.7.1	Ensayos de comparación de resultados apareados.....	36
1.7.2	El uso de rectas de regresión para comparar métodos analíticos.....	37
2.	OBJETIVO	40
2.1	Objetivos específicos.....	40
3.	SECCIÓN EXPERIMENTAL	41
3.1	Materiales	41
3.1.1	Reactivos	41
3.1.2	Muestras	41
3.1.3	Instrumentos	42
3.1.4	Software del equipo Orion Versa Star Pro	43
3.2	Caracterización de desempeño de los ESI en Batch.....	44
3.2.1	Desempeño para electrodos selectivos a aniones monovalentes.....	44
3.2.2	Desempeño del electrodo a ion nitrato.....	45
3.2.3	Desempeño del electrodo a ion cloruro.....	46
3.2.4	Desempeño del electrodo a ion fluoruro	46
3.3	Celda para flujo. Antecedentes y análisis	47
3.4	Optimización de velocidad del flujo para bomba Gilson Minipuls 2	50
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1	Diseño de celda y optimización de parámetros de flujo.....	51
4.1.1	Construcción de la celda	51
4.1.2	Optimización de velocidad del flujo para la bomba Gilson Minipuls 2	53
4.1.3	Determinación del flujo del sistema.....	53
4.2	Adquisición de datos desde el medidor Orion Versa Star por medio del software y procesamiento de señales.	54
4.3	Optimización de parámetros para el electrodo a ion nitrato en flujo.	59

4.3.1	Curva de calibración para nitrato e informe de resultados	59
4.3.2	Parámetros operativos comparados entre sistema en Batch y flujo para el electrodo selectivo a ion NO_3^-	60
4.3.3	Análisis de regresión para comparar resultados de Batch y flujo para el electrodo a ion NO_3^-	61
4.3.4	LOD y LOQ para el electrodo selectivo a ion nitrato en el sistema en flujo....	63
4.3.5	Características de desempeño del método integrado en flujo para nitrato	65
4.3.6	Análisis de regresión para comparar resultados por cromatografía iónica y flujo para 15 muestras con NO_3^-	66
4.3.7	Interferencias al electrodo a ion nitrato en el sistema en flujo integrado.....	68
4.4	Optimización de parámetros para el electrodo a ion cloruro en flujo.	70
4.4.1	Curva de calibración e informe de resultados	70
4.4.2	Parámetros operativos comparados entre sistema ESI en Batch y ESI en flujo para ion Cl^-	72
4.4.3	Análisis de regresión para comparar resultados de Batch y flujo para Cl^-	73
4.4.4	LOD y LOQ para el electrodo selectivo a ion cloruro en el sistema en flujo...	74
4.4.5	Características de desempeño del método integrado en flujo para cloruro ...	76
4.4.6	Análisis de regresión para comparar resultados por cromatografía iónica y flujo para 15 muestras con Cl^-	78
4.5	Optimización de parámetros para el electrodo a ion fluoruro en flujo.	79
4.5.1	Curva de calibración e informe de resultados	79
4.5.2	Parámetros operativos comparados entre sistema en Batch y flujo para el electrodo selectivo a ion F^-	81
4.5.3	Análisis de regresión para comparar resultados de Batch y flujo para F^-	81
4.5.4	LOD y LOQ para el electrodo selectivo a ion fluoruro en el sistema en flujo..	83
4.5.5	Características de desempeño del método integrado en flujo para fluoruro. .	85

4.5.6	Análisis de regresión para comparar resultados por cromatografía iónica y flujo para 8 muestras con F ⁻	86
5.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	88
5.1	Conclusiones	88
5.2	Perspectivas	88
6.	REFERENCIAS.....	89
7.	ANEXOS	93
7.1	Anexo I	93
7.2	Anexo II	117
7.3	Anexo III	118
7.4	Anexo IV	119

Acrónimos

Acrónimos	Significado
OMS	Organización mundial de la salud
M.S.P.	Ministerio de Salud Pública del Uruguay
UNIT	Instituto Uruguayo de Normas Técnicas
ESI	Electrodos selectivos a iones
E	Diferencia de potencial
LPD	Límite práctico de detección
LIRL	Límite inferior de respuesta lineal
LOD	Límite de detección, por sus siglas en inglés <i>(Limit of Detection)</i>
LOQ	Límite de cuantificación, por sus siglas en inglés <i>(Limit of Quantification)</i>
C.I.	Cromatografía iónica
ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés <i>(American Society for Testing and Materials)</i>
<i>Slope</i>	Pendiente de curva calibración de ESI
ISA	Solución de ajuste de fuerza iónica, por sus siglas en inglés <i>(Ionic Strength Adjuster)</i>

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El recurso agua y sus características

El agua es vital para la existencia de todos los organismos vivos, pero este valioso recurso se ve cada vez más amenazado a medida que las poblaciones humanas crecen y demandan más agua de alta calidad para fines domésticos y actividades económicas. La extracción de agua para uso doméstico, producción agrícola, minería, producción industrial, generación de energía y prácticas forestales puede conducir al deterioro de la calidad y cantidad del agua que afecta no solo al ecosistema acuático (es decir, el conjunto de organismos que viven e interactúan juntos dentro de un entorno acuático), sino también a la disponibilidad de agua potable para el consumo humano. En la actualidad, se acepta generalmente que los entornos acuáticos no pueden considerarse simplemente tanques de almacenamiento que suministran agua para las actividades humanas. Más bien, estos entornos son matrices complejas que requieren un uso cuidadoso para garantizar el funcionamiento sostenible de los ecosistemas en el futuro. Además, la gestión de los entornos acuáticos requiere una comprensión de los vínculos importantes entre las propiedades de los ecosistemas y la forma en que las actividades humanas pueden alterar la interacción entre los procesos físicos, químicos y biológicos que impulsan el funcionamiento de los ecosistemas (1)

Proporcionar agua potable y segura a personas en todo el mundo, promover el uso sostenible de los recursos hídricos son los fundamentos más relevantes de los Objetivos de Desarrollo del Milenio. La Asamblea General de las Naciones Unidas, en su reunión del Milenio en el año 2000, estableció ocho objetivos con metas a alcanzar para el año 2015, para acelerar la reducción de la pobreza y el desarrollo socio-económico. Fueron elaborados y avalados por las entidades intergubernamentales en la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible, celebrada en Johannesburgo en 2002 (1). En 2015 los progresos realizados han sido evaluados y por otra parte se ha extendido la lista, ahora llamados Objetivos de Desarrollo Sostenible.

La comunidad internacional ha reconocido los importantes vínculos entre los ecosistemas, la salud humana y el bienestar, especialmente cuando se expanden las poblaciones

humanas, se ejercen mayores presiones sobre los ambientes naturales. Sin embargo, la capacidad de seguir adecuadamente el progreso hacia la minimización del impacto en los ambientes naturales, además de mejorar el acceso de las personas al agua potable, depende de la disponibilidad de datos que documenten tendencias en el espacio y el tiempo. Tal supervisión permanente tanto de la calidad y cantidad de agua en los recursos hídricos superficiales y subterráneos es una actividad necesaria en todos los niveles de gobierno: local, nacional, e internacional (2)

La calidad y cantidad de agua están íntimamente ligadas, aunque no se mide a menudo simultáneamente. La cantidad de agua se mide, en muchos casos, por medio de las estaciones de monitoreo hidrológico remoto que graba el nivel de agua, la descarga y la velocidad. Es decir, el monitoreo de la cantidad de agua puede llevarse a cabo, en cierta medida, con una cantidad mínima de intervención humana, una vez que una estación de vigilancia se ha establecido. La calidad del agua, considerando la mayoría de los parámetros a medir, se determina mediante el análisis de muestras de agua recogidas por equipos de personal que visita las estaciones de monitoreo en intervalos regulares. Los costos asociados con el seguimiento de los muchos parámetros que influyen en la calidad del agua, en comparación con los asociados con el seguimiento de sólo unas pocas variables de cantidad de agua, por lo general significa que el monitoreo de la calidad del agua no se lleva a cabo con la frecuencia que el monitoreo cantidad de agua. Sin embargo, los resultados del monitoreo de la calidad del agua son vitales para poder realizar un seguimiento de ambas tendencias espaciales y temporales en las aguas superficiales y subterráneas (2).

Esta creciente preocupación acerca de la calidad del agua destinada al consumo humano, a riego y a otras actividades con impacto sanitario, inevitablemente conduce al análisis de un elevado número de muestras en períodos cortos de tiempo por parte de los laboratorios, de ahí el interés por desarrollar un dispositivo económico que procure cumplir con los requisitos de rapidez de determinación con aceptable precisión, bajo consumo de reactivos y mínimos residuos.

1.2 Iones a determinar con electrodos selectivos

Entre los analitos de interés ambiental se encuentran los aniones nitrato, fluoruro, y cloruro (3). Para este trabajo se seleccionan los analitos antes mencionados debido a que la actividad antropogénica sumada a las condiciones ambientales naturales genera gran variabilidad de los mismos en matrices de diverso origen (4).

1.2.1 Nitrato

El nitrógeno se presenta en el agua en una variedad de formas inorgánicas y orgánicas y la concentración de cada forma está mediada principalmente por la actividad biológica.

La fijación de nitrógeno, realizado por las cianobacterias (algas verde-azuladas), convierten (reduce) el nitrógeno molecular disuelto (N_2) a ion amonio (NH_4^+).

Las bacterias aeróbicas convierten (oxidán) el ion amonio (NH_4^+) a ion nitrito (NO_2^-) y a ion nitrato (NO_3^-) a través de la nitrificación.

Las bacterias anaerobias y facultativas convierten al ion nitrato (NO_3^-) y al ion nitrito (NO_2^-) a nitrógeno molecular gas (N_2) a través de la denitrificación.

Los productores primarios asimilan N inorgánico como ion amonio (NH_4^+) e ion nitrato (NO_3^-) y el N orgánico es devuelto al grupo de los nutrientes inorgánicos a través de la descomposición bacteriana y la excreción del ion amonio (NH_4^+) y aminoácidos por los organismos vivos.

El nitrógeno en el agua por lo general se mide como (1):

- nitrógeno total
- amonio
- nitrato y nitrito

La contaminación por nitratos de las aguas subterráneas es un problema ambiental importante en los países en desarrollo, así como en los países industrializados. Sin embargo, una revisión de la carga mundial de morbilidad relacionada con el nitrato en el agua potable llegó a la conclusión de que el nitrato es sólo uno de los factores que juegan un papel en la, a veces compleja, red causal subyacente metahemoglobinemia ("síndrome del bebé azul"). Esta condición puede ocurrir cuando grandes cantidades de nitratos en el

agua son ingeridas por un niño y convertidas a nitrito por el sistema digestivo. El nitrito cambia la proteína de la sangre que transporta el oxígeno. Como resultado, los tejidos del cuerpo pueden ser privados de oxígeno, haciendo que el niño pase a desarrollar una coloración azul. Dado al parecer, la baja incidencia de esta condición y la naturaleza compleja de la función de los nitratos y el comportamiento individual, es actualmente inadecuado tratar de vincular únicamente la incidencia de la enfermedad con niveles de nitratos del agua potable, siendo este uno de los 3 factores que la determinan (5).

Pero el nitrógeno inorgánico, medido como el nitrato más el nitrito, es un indicador de estrés trófico de los ecosistemas, como resultado de las actividades humanas. El nitrógeno inorgánico puede entrar en los ecosistemas acuáticos a través de actividades agrícolas, en forma de escorrentía de las aplicaciones de fertilizantes, así como de los procesos industriales y municipales. El nitrógeno, en conjunción con el fósforo, controlan el crecimiento de plantas y algas en sistemas acuáticos y niveles elevados de estos nutrientes puede conducir a condiciones excesivamente productivas o eutróficas que pueden perjudicar la salud del ecosistema.

Las directrices de calidad del agua para beber siempre han incluido los niveles permisibles de sustancias químicas, para el nitrato es de $50\text{mgNO}_3\text{-L}^{-1}$ según indica el Ministerio de Salud Pública del Uruguay (M.S.P.) tomando como referencia al Instituto uruguayo de normas técnicas (UNIT 833:2008). Los productos químicos en el agua potable pueden ser de origen natural (geogénico) o provenir de la contaminación por las actividades agrícolas (fertilizantes, pesticidas), los asentamientos humanos y las actividades industriales.

1.2.2 Fluoruro

Mientras que la versión revisada de las directrices de la Organización mundial de la salud (OMS) establece que los peligros microbianos continúan siendo una preocupación prioritaria en los países desarrollados y en desarrollo, hay un creciente reconocimiento de que unos pocos productos químicos clave, especialmente flúor y arsénico, causan efectos en la salud a gran escala.

Para un análisis de riesgos sobre la afectación a la salud, la información de la cuenca sobre las sustancias químicas que ocurren naturalmente es esencial. Si los productos químicos

tales como fluoruro o arsénico están presentes en concentraciones inusualmente altas en las rocas, el suelo o las aguas subterráneas, hay un elevado riesgo para la salud pública. El ion fluoruro (F^-) parece estar relacionado con la alteración de rocas plutónicas. Su concentración raramente sobrepasa $2 \text{ mgF} \cdot \text{L}^{-1}$. El flúor es esencial para la estructura ósea y dental de los animales superiores y el hombre. En contenidos superiores a $1,5 \text{ mgF} \cdot \text{L}^{-1}$ puede ser nocivo mientras que si no está presente o su concentración es ínfima pueden producirse caries. En muchos países, el desarrollo de estrategias adecuadas de gestión del riesgo se ve obstaculizada por la falta de información sobre la presencia y concentraciones de sustancias químicas en el agua potable y la falta de información sobre los casos de enfermedad (2)

El flúor puede ser añadido al agua potable para ayudar en el control de la caries dental. Tales adiciones requieren un estrecho control de las concentraciones de fluoruro de aproximadamente $1,0 \text{ mgF} \cdot \text{L}^{-1}$, ya que los niveles más altos pueden causar fluorosis dental. El valor de referencia de $1,5 \text{ mgF} \cdot \text{L}^{-1}$ en el agua potable ha sido propuesto por la OMS. La aplicación local de este valor (en Uruguay M.S.P. de UNIT-ISO 833:2008) debe tener en cuenta las condiciones climáticas y niveles de consumo de agua. Las manchas en los dientes se han clasificado, en los EE.UU., como un efecto cosmético, pero se ha establecido un límite máximo de $4 \text{ mgF} \cdot \text{L}^{-1}$ de fluoruro para evitar la fluorosis esquelética (una enfermedad paralizante que puede resultar de la ingesta de exceso de flúor) (6).

El fluoruro se utiliza en ciertos procesos industriales y en consecuencia se presenta en las aguas residuales resultantes. Fuentes industriales importantes de fluoruro son la producción de coque, vidrio y cerámica, electrónica, procesamiento de acero y aluminio, pesticidas y fertilizantes, y las operaciones de galvanoplastia. Los niveles de residuos pueden variar desde varios cientos a varios miles de miligramos por litro en las aguas residuales no tratadas (7).

1.2.3 Cloruro

La determinación del ion cloruro (Cl^-) es de interés para conocer la calidad del agua. Existen niveles máximos admitidos en normas nacionales, para el agua de consumo humano ($250 \text{ mgCl} \cdot \text{L}^{-1}$ en Uruguay M.S.P. de UNIT-ISO 2008). Eventos meteorológicos pueden modificar

los niveles de cloruro en el agua, por otro lado, el consumo excesivo de aguas subterráneas en las zonas costeras puede generar inclusión salina aumentando el contenido del mismo en dichas aguas.

El cloro es uno de los elementos que más abundan y en el agua aparece como anión cloruro. Es indispensable para el desarrollo de la planta, ya que actúa en procesos vitales como la fotosíntesis, transporte de cationes, apertura y cierre de estomas y división celular. Las plantas lo requieren en pequeñas cantidades (no más de $0,5 \text{ mgCl}^{-1}$ en la solución del suelo), pero cuando su concentración es muy alta, él puede convertirse en un elemento tóxico (8).

Altas concentraciones de cloruro se presentan en aguas que han estado en contacto con las formaciones geológicas que lo contienen. También puede indicar contaminación por aguas residuales o desechos industriales o por la intrusión de agua de mar o agua salina en un cuerpo de agua dulce o acuífero.

Un sabor salado en el agua depende de los iones con los que los cloruros están asociados. Con iones de sodio el sabor es detectable a aproximadamente 250 mgCl^{-1} , pero con calcio o magnesio el sabor puede ser indetectable en 1000 mgCl^{-1} .

Un alto contenido de cloruro tiene un efecto corrosivo en las tuberías y estructuras metálicas, y es perjudicial para la mayoría de los árboles y las plantas como se indicó (7).

Por estos motivos es importante el monitoreo de este anión ya sea en agua de consumo humano, animal o para riego.

1.3 Detectores potenciométricos

1.3.1 Principios de los electrodos selectivos a iones (ESI)

La configuración de una medición potenciométrica (una celda galvánica) consta de un electrodo indicador y otro de referencia que se sumergen en la solución de muestra y se conectan a los dos terminales de un voltímetro, este grupo de electrodos indicadores se clasifican como selectivos a iones (ESI) (9)

La membrana selectiva a iones conectada al extremo de un cuerpo cilíndrico, separa la solución de muestra y la solución de llenado interna del electrodo indicador. El contacto

eléctrico del ESI se realiza a través de un segundo electrodo de referencia (de doble unión) sumergido en la solución de llenado interna. En la Ilustración 1 se muestran dos figuras, la de arriba es un conjunto de celda potenciométrica con un electrodo de membrana selectivo de iones de contacto interno líquido convencional como electrodo indicador y un electrodo de referencia de doble unión. La figura de abajo grafica los potenciales de frontera de fase individual en el conjunto de celda potenciométrica anterior: metal-metal (ϵ_1 y ϵ_8), metal-sal (ϵ_2 y ϵ_7), sal-electrolito (ϵ_3 y ϵ_6), electrolito-electrolito (ϵ_4 y E_D), y electrolito-membrana sólida o líquida (E_{PB} y ϵ_5); E_{cell} es la suma de los potenciales de límite de fase que se pueden medir entre los terminales de electrodo de referencia y selectivo de iones de la celda, E_{PB} y E_D (E_D es el potencial de difusión y E_{PB} es el potencial de límite de fase) son los dos términos potenciales que están influenciados por la composición de la muestra (9)

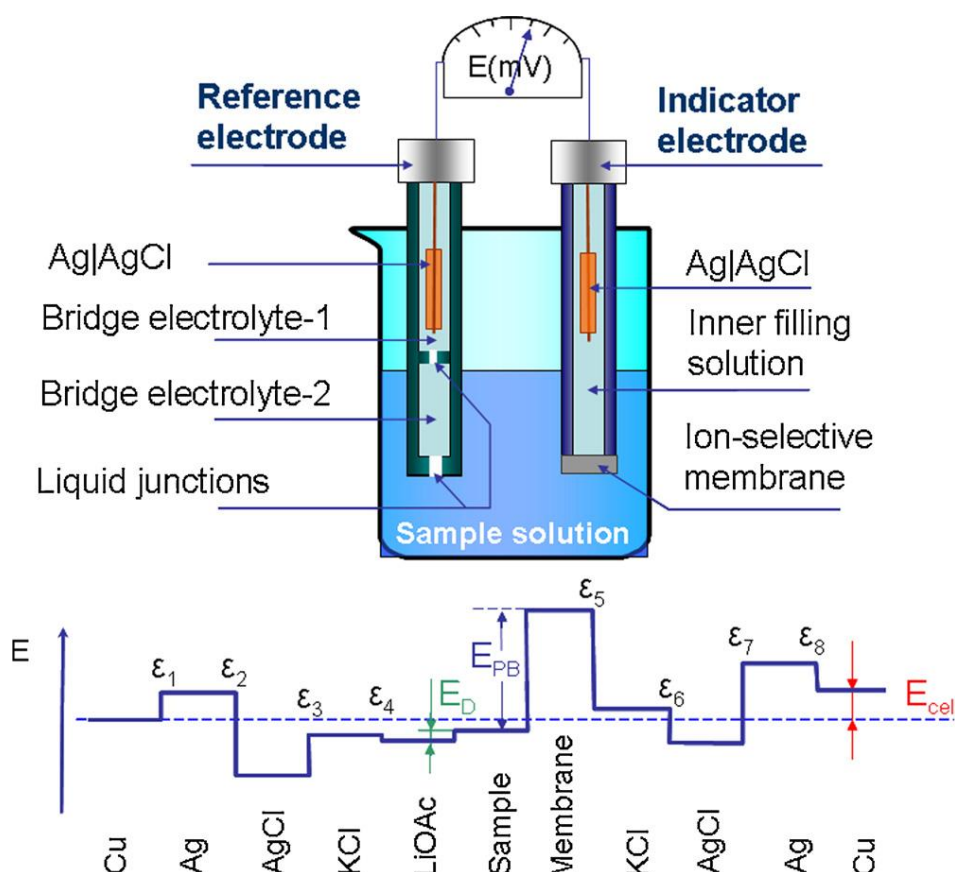


Ilustración 1: Figura arriba: Conjunto de celda potenciométrica con un electrodo de membrana selectivo de iones. Figura abajo: Gráfica de los potenciales de frontera de fase individual (ver texto). Extraído de (9).

La respuesta de la diferencia de potencial tiene, como su componente principal, el cambio de energía libre de Gibbs asociada con la transferencia de masa a través de la frontera de la fase de permeabilidad selectiva (por intercambio iónico, extracción con disolventes o algún otro mecanismo). Las diferencias de potencial medida (ESI frente a potenciales de electrodo de referencia exteriores) son linealmente dependiente del logaritmo de la actividad de un ion en una solución dada (9).

El potencial de límite de fase lo proporciona la ecuación de Nernst (Ecuación 1) es una función logarítmica de la actividad iónica en la solución (9).

El potencial de límite de fase de un ESI ideal está determinado por la actividad de un solo ion en una muestra compleja. El término electrodo selectivo de iones apunta a esta propiedad única de esta clase de electrodos indicadores.

Ecuación 1:

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i(aq) = E_i^0 + \frac{2.303RT}{z_i F} \log a_i(aq)$$

donde E_i es el potencial de frontera de fase del electrodo indicador, E_i^0 es una constante, a_i es la actividad del ion i en la solución de muestra, z_i es la carga del ion i , R es la constante del gas ideal, T es la temperatura absoluta, y F es el número de Faraday. Según la Ecuación [1] un cambio de 10 veces en la actividad del ion i con la carga z_i da como resultado un cambio de 59,16 mV/ z_i en el potencial de límite de fase a 25 °C. Para cationes y aniones monovalentes ($z_i = \pm 1$), un error de ± 1 mV en la medición del potencial del electrodo indicador introduce un error de $\pm 4\%$ en la actividad iónica única calculada (9).

1.3.2 Clasificación de las membranas selectivas a iones

El mecanismo general por el cual se forma en los ESI un potencial selectivo de iones depende de la naturaleza de la membrana. Como se ve en la Ilustración 2, existe una clasificación de las membranas en función de su diferenciación física o química (10).

-
- ```
graph TD; A[A. Electrodos de membrana cristalina] --> B[1. Cristal único]; A --> C[2. Policristalina o mezcla de cristales]; B --> B1[Ejemplo: LaF3 para F-]; C --> C1[Ejemplo: Ag2S para S2- y Ag+]; D[B. Electrodos de membrana no cristalina] --> E[1. Vidrio]; D --> F[2. Líquido]; D --> G[3. Líquido inmovilizado en un polímero rígido]; E --> E1[Ejemplos: vidrios de silicato para Na+ e H+]; F --> F1[Ejemplos: líquidos intercambiadores de iones para Ca2+ y transportadores neutros para K+]; G --> G1[Ejemplo: matriz de policloruro de vinilo para Ca2+ y NO3-];
```
- A. Electrodos de membrana cristalina
1. Cristal único  
Ejemplo:  $\text{LaF}_3$  para  $\text{F}^-$
  2. Policristalina o mezcla de cristales  
Ejemplo:  $\text{Ag}_2\text{S}$  para  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{Ag}^+$
- B. Electrodos de membrana no cristalina
1. Vidrio  
Ejemplos: vidrios de silicato para  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$
  2. Líquido  
Ejemplos: líquidos intercambiadores de iones para  $\text{Ca}^{2+}$  y transportadores neutros para  $\text{K}^+$
  3. Líquido inmovilizado en un polímero rígido  
Ejemplo: matriz de policloruro de vinilo para  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$

**Ilustración 2:** Tipos de electrodos de membrana selectivos a iones. Extraído de (10).

### 1.3.3 Propiedades de las membranas selectivas a iones

Las membranas selectivas a iones en los electrodos presentan propiedades comunes que dan origen a su sensibilidad y selectividad hacia ciertos cationes y aniones (10). Entre estas propiedades están las siguientes:

1. Mínima solubilidad. Una propiedad necesaria de un medio selectivo de iones es que su solubilidad en las soluciones de analito, generalmente acuosas, se aproxime a cero. Por consiguiente, muchas membranas están formadas por moléculas grandes o grupos de ellas, como los vidrios de sílice o las resinas poliméricas. Los compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad, como los haluros de plata, también se pueden convertir en membranas.
2. Conductividad eléctrica. Una membrana debe presentar algo de conductividad eléctrica, aunque sea pequeña. En general, esta conducción toma la forma de migración de iones con una sola carga en el interior de la membrana.
3. Reactividad selectiva con el analito. La membrana o alguna de las especies contenida en la matriz de la membrana debe ser capaz de unirse en forma selectiva con los iones del analito. Hay tres tipos de uniones: por intercambio iónico, por cristalización y por complejación.

### 1.3.4 Electrodo de membrana sólida

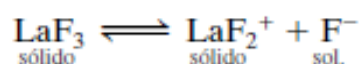
Los tipos más importantes de membranas cristalinas (categoría A del cuadro presentado en la Ilustración 2) se fabrican a partir de un compuesto iónico o de una mezcla homogénea de compuestos iónicos. En algunos casos, la membrana se corta de un solo cristal; en otros, se forman discos mediante presiones elevadas a partir del sólido cristalino finamente molido o a partir del producto fundido. Las membranas características tienen un diámetro de alrededor de 10 mm y un espesor de 1 a 2 mm. Para formar un electrodo, la membrana se sella al final de un tubo construido con un plástico químicamente inerte, como el teflón o el policloruro de vinilo (10).

Respecto a la conductividad de las membranas cristalinas, la mayoría de los cristales iónicos son aislantes y carecen de la suficiente conductividad eléctrica a temperatura ambiente como para servir de electrodos de membrana. Los que son conductores se caracterizan por tener un pequeño ion monovalente móvil en la fase sólida. Algunos ejemplos son el ion fluoruro en ciertos fluoruros de tierras raras, el ion plata en haluros y sulfuros de plata, el ion cobre(I) en sulfuro de cobre(I) (10).

#### 1.3.4.1 El electrodo a ion fluoruro

El fluoruro de lantano,  $\text{LaF}_3$ , es una sustancia casi ideal para la preparación de un electrodo de membrana cristalina para determinar ion fluoruro. Aunque este compuesto es un conductor natural, su conductividad puede intensificarse mediante la adición de fluoruro de europio,  $\text{EuF}_2$ . Las membranas se preparan cortando discos a partir de un solo cristal del compuesto impuro. El mecanismo de desarrollo de un potencial sensible al fluoruro en una membrana de fluoruro de lantano es que la ionización crea una carga en la superficie de la membrana en las dos interfaces (10), como se muestra mediante la Ecuación 2:

**Ecuación 2:**



La magnitud de la carga depende de la concentración de ion fluoruro en la solución. Por consiguiente, el lado de la membrana en contacto con una concentración de ion fluoruro

más baja se hace positivo respecto a la otra superficie. Esta carga produce una diferencia de potencial que es una medida de la diferencia de concentración de ion fluoruro en las dos soluciones considerando que el coeficiente de actividad permanece constante.

El potencial de una celda se vincula con la actividad del ion fluoruro, en un electrodo con membrana de fluoruro de lantano, según se representa por la Ecuación 3 (adaptación de la Ecuación 1 al ESI fluoruro).

**Ecuación 3:**

$$E_{\text{ind}} = L - 0.0592 \log a_{\text{F}^-} = L + 0.0592 p a_{\text{F}^-}$$

El signo del segundo miembro (de la derecha) cambia debido a que se está determinando un anión (10).

El parámetro L corresponde al valor suma de los potenciales de unión que permanecen constantes durante la medición.

Los electrodos comercializados de fluoruro de lantano tienen diferentes formas y tamaños y se pueden conseguir a través de diferentes casas comerciales.

La mayoría son fuertes y pueden utilizarse a temperaturas de entre 0° y 80°C.

La respuesta del electrodo de fluoruro es lineal hasta  $10^{-6}$  M (0,02 ppm F<sup>-</sup>), por debajo de este punto la solubilidad del fluoruro de lantano empieza a contribuir a la concentración de ion fluoruro en la solución de analito.

El único ion que interfiere de manera directa en las medidas de fluoruro es el ion hidróxido; esta interferencia empieza a ser grave a pH mayor a 8 ya que por abundancia empieza a entrar en las vacantes de la membrana (ver Ilustración 3).

A pH menor a 5, los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones del fluoruro total. En estas condiciones se forma fluoruro de hidrógeno no disociado y el electrodo no responde a esta especie.

En la mayoría de los aspectos, el electrodo de ion fluoruro se acerca al ideal de los electrodos selectivos (10).

#### **1.3.4.2 Electrodos basados en sales de plata. El electrodo a ion cloruro.**

Las membranas fabricadas a partir de un único cristal o de discos prensados de varios haluros de plata actúan de manera selectiva respecto a los iones haluros y plata (10). En

general, su comportamiento está lejos del ideal debido a su baja conductividad, baja resistencia mecánica y a su tendencia a desarrollar elevados potenciales fotoeléctricos. Estas desventajas se reducen al mínimo si las sales de plata se mezclan con sulfuro de plata cristalino en una relación molar aproximada de 1:1. Las mezclas homogéneas se forman a partir de soluciones equimolares de iones sulfuro y haluro por precipitación con nitrato de plata. Después de lavar y secar el precipitado, se le moldea en forma de disco bajo la acción de una presión de  $7,4 \text{ kgcm}^{-2}$  (105 libras por pulgada cuadrada). El disco resultante presenta una buena conductividad eléctrica debido a la movilidad del ion plata en la matriz de sulfuro (10). El electrodo a ion cloruro usado en esta tesis tiene esta composición.

Hay disponibles otros electrodos de cristales mixtos de  $\text{Ag}_2\text{S}$  para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  (ver Ilustración 3). Estos electrodos, por supuesto, están sujetos a la interferencia de otros iones que reaccionan con  $\text{Ag}^+$  (en el caso de los electrodos de aniones) o con el  $\text{S}^{2-}$  (en el caso de electrodos de cationes).

| Ion analito                 | Intervalo de concentraciones, M                                                              | Interferentes principales                                                                      |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Br}^-$               | $10^0$ a $5 \times 10^{-6}$                                                                  | $\text{CN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$                                                 |
| $\text{Cd}^{2+}$            | $10^{-1}$ a $1 \times 10^{-7}$                                                               | $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$      |
| $\text{Cl}^-$               | $10^0$ a $5 \times 10^{-5}$                                                                  | $\text{CN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{NH}_3$ |
| $\text{Cu}^{2+}$            | $10^{-1}$ a $1 \times 10^{-8}$                                                               | $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cd}^{2+}$                                            |
| $\text{CN}^-$               | $10^{-2}$ a $1 \times 10^{-6}$                                                               | $\text{S}^{2-}$ , $\text{I}^-$                                                                 |
| $\text{F}^-$                | Sat. a $1 \times 10^{-6}$                                                                    | $\text{OH}^-$                                                                                  |
| $\text{I}^-$                | $10^0$ a $5 \times 10^{-8}$                                                                  | $\text{CN}^-$                                                                                  |
| $\text{Pb}^{2+}$            | $10^{-1}$ a $1 \times 10^{-6}$                                                               | $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$                                            |
| $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ | $\text{Ag}^+$ : $10^0$ a $1 \times 10^{-7}$<br>$\text{S}^{2-}$ : $10^0$ a $1 \times 10^{-7}$ | $\text{Hg}^{2+}$                                                                               |
| $\text{SCN}^-$              | $10^0$ a $5 \times 10^{-6}$                                                                  | $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{S}^{2-}$                                 |

Tomado de *Orion Guide to Ion Analysis*, Boston, MA: Thermo Orion, 1992. Con autorización de Thermo Electron Corp., Waltham, MA.

**Ilustración 3: Electrodos de membrana al estado sólido. Extraído de (10).**

### 1.3.5 Electrodos de membrana líquida

Las membranas líquidas (dentro de la categoría B en la Ilustración 2) se forman a partir de líquidos inmiscibles que se unen de manera selectiva con algunos iones. Las membranas

de este tipo son importantes, en particular, porque permiten la determinación potenciométrica directa de las actividades de varios cationes polivalentes y también de algunos aniones y cationes monovalentes (10).

#### **1.3.5.1 ESI basados en ionóforos. El electrodo a ion nitrato.**

Cuando compuestos neutros, lipofílicos (llamados ionóforos, que forman complejos con iones blanco) se añaden a membranas líquidas o poliméricas junto con una pequeña cantidad de un intercambiador de iones lipofílico, los iones blancos son transportados al otro lado del límite solución-membrana mediante la formación del complejo (10). La selectividad de la membrana por un ion específico está regida por la estabilidad del complejo formado entre el ionóforo y el ion blanco, y la separación de cargas en la barrera solución-membrana produce una respuesta tipo Nernst cuya forma es similar a la Ecuación 2. Los ionóforos están diseñados y sintetizados para maximizar la selectividad por un ion específico (11,12); han aparecido cientos de ejemplos en las publicaciones especializadas junto con sus coeficientes de selectividad y otras características (13,14).

En la Ilustración 4 se muestra una lista de algunos electrodos comunes de membrana líquida con sus características. Los electrodos sensibles a aniones emplean una solución de un intercambiador aniónico en un solvente orgánico. Como se presenta en el cuadro de la Ilustración 2 (categoría B 3), muchos de los llamados electrodos de membrana líquida son de hecho sólidos en los cuales el líquido está retenido en una matriz polimérica plástica. El primer polímero que se utilizó para los electrodos de membrana es el policloruro de vinilo (15), ahora se usan otros materiales tanto por compatibilidad con los ionóforos como con los materiales de fabricación. Los electrodos hechos de polímeros son un tanto más adecuado para el uso y más fuertes que los electrodos de discos porosos más antiguos. Todos los electrodos de la ilustración 4 son del tipo de membrana plástica.

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

| Ion analito                                            | Intervalo de concentraciones, M <sup>†</sup>    | Principales interferencias <sup>‡</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                           | 10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-7</sup>          | <1 H <sup>+</sup> , 5 × 10 <sup>-1</sup> Li <sup>+</sup> , 8 × 10 <sup>-2</sup> Na <sup>+</sup> , 6 × 10 <sup>-4</sup> K <sup>+</sup> , 5 × 10 <sup>-2</sup> Cs <sup>+</sup> , >1 Mg <sup>2+</sup> , >1 Ca <sup>2+</sup> , >1 Sr <sup>2+</sup> , >0.5 Sr <sup>2+</sup> , 1 × 10 <sup>-2</sup> Zn <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Cd <sup>2+</sup>                                       | 10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-7</sup>          | Hg <sup>2+</sup> y Ag <sup>+</sup> (el electrodo se contamina a >10 <sup>-7</sup> M), Fe <sup>3+</sup> (a >0.1[Cd <sup>2+</sup> ]), Pb <sup>2+</sup> (a >[Cd <sup>2+</sup> ]), Cu <sup>2+</sup> (posible)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Ca <sup>2+</sup>                                       | 10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-7</sup>          | 10 <sup>-5</sup> Pb <sup>2+</sup> ; 4 × 10 <sup>-3</sup> Hg <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup> , 6 × 10 <sup>-3</sup> Sr <sup>2+</sup> ; 2 × 10 <sup>-2</sup> Fe <sup>2+</sup> ; 4 × 10 <sup>-2</sup> Cu <sup>2+</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> Ni <sup>2+</sup> ; 0.2 NH <sub>3</sub> ; 0.2 Na <sup>+</sup> ; 0.3 Tris <sup>+</sup> ; 0.3 Li <sup>+</sup> ; 0.4 K <sup>+</sup> ; 0.7 Ba <sup>2+</sup> ; 1.0 Zn <sup>2+</sup> ; 1.0 Mg <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                                              |
| Cl <sup>-</sup>                                        | 10 <sup>0</sup> a 5 × 10 <sup>-6</sup>          | Razón máxima admisible de interferente para [Cl <sup>-</sup> ]: OH <sup>-</sup> 80, Br <sup>-</sup> 3 × 10 <sup>-3</sup> , I <sup>-</sup> 5 × 10 <sup>-7</sup> , S <sup>2-</sup> 10 <sup>-6</sup> , CN <sup>-</sup> 2 × 10 <sup>-7</sup> , NH <sub>3</sub> 0.12, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0.01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>                           | 10 <sup>0</sup> a 7 × 10 <sup>-6</sup>          | 5 × 10 <sup>-7</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-6</sup> I <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-5</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-4</sup> CN <sup>-</sup> ; 10 <sup>-3</sup> Br <sup>-</sup> ; 10 <sup>-3</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-3</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 3 × 10 <sup>-3</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> Cl <sup>-</sup> ; 8 × 10 <sup>-2</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; 0.2 OAc <sup>-</sup> ; 0.6 F <sup>-</sup> ; 1.0 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                           | 10 <sup>0</sup> a 7 × 10 <sup>-6</sup>          | 10 <sup>-7</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-6</sup> I <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-5</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 10 <sup>-4</sup> CN <sup>-</sup> ; 7 × 10 <sup>-4</sup> Br <sup>-</sup> ; 10 <sup>-3</sup> HS <sup>-</sup> ; 10 <sup>-2</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 2 × 10 <sup>-2</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; 3 × 10 <sup>-2</sup> Cl <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; 0.2 OAc <sup>-</sup> ; 0.6 F <sup>-</sup> ; 1.0 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                     |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                           | 1.4 × 10 <sup>-6</sup> a 3.6 × 10 <sup>-6</sup> | 7 × 10 <sup>-1</sup> salicilato, 2 × 10 <sup>-3</sup> I <sup>-</sup> , 10 <sup>-1</sup> Br <sup>-</sup> , 3 × 10 <sup>-1</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 2 × 10 <sup>-1</sup> acetato, 2 × 10 <sup>-1</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 2 × 10 <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 2 × 10 <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 1 × 10 <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> , 1 × 10 <sup>-1</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , 1 × 10 <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>                                                                                                                                                  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                          | 10 <sup>0</sup> a 7 × 10 <sup>-6</sup>          | 2 × 10 <sup>-3</sup> I <sup>-</sup> ; 2 × 10 <sup>-2</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 4 × 10 <sup>-2</sup> CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 2 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , OAc <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                                                                                                 |
| K <sup>+</sup>                                         | 10 <sup>0</sup> a 1 × 10 <sup>-6</sup>          | 3 × 10 <sup>-4</sup> Cs <sup>+</sup> ; 6 × 10 <sup>-3</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> ; 10 <sup>-2</sup> H <sup>+</sup> ; 1.0 Ag <sup>+</sup> , Tris <sup>+</sup> ; 2.0 Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Dureza del agua (Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> ) | 10 <sup>-3</sup> a 6 × 10 <sup>-6</sup>         | 3 × 10 <sup>-5</sup> Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ; 10 <sup>-4</sup> Ni <sup>2+</sup> ; 4 × 10 <sup>-4</sup> Sr <sup>2+</sup> ; 6 × 10 <sup>-5</sup> Fe <sup>2+</sup> ; 6 × 10 <sup>-4</sup> Ba <sup>2+</sup> ; 3 × 10 <sup>-2</sup> Na <sup>+</sup> ; 0.1 K <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

Todos los electrodos son del tipo de membrana de plástico.

<sup>†</sup>Del catálogo de productos, Boston, MA: Thermo Orion, 2006. Con autorización de Thermo Electron Corp., Waltham, MA.

<sup>‡</sup>De los manuales de instrucciones para los productos, Boston, MA: Thermo Orion, 2003. Con autorización de Thermo Electron Corp., Waltham, MA.

**Ilustración 4: Electrodos selectivos de membrana líquida con soporte polimérico. Extraído de (10).**

### 1.3.6 Interferencias en los electrodos a ion selectivo

Si el ion medido está en la solución de la muestra, el ion puede penetrar la membrana. Se modifican entonces las propiedades electroquímicas de la membrana y esto provoca una modificación del potencial. Sin embargo, muy raramente es posible una selectividad total para un tipo preciso de ion. La mayoría de los electrodos a ion selectivos tienen una sensibilidad especial para un tipo de ion, pero también responden a iones con propiedades químicas similares o con una estructura semejante. Por esta razón, al seleccionar el ESI siempre hay que considerar la sensibilidad a otros iones que podría haber en la solución de la muestra.

### 1.3.6.1 Descripción de la selectividad

Como se vio anteriormente el potencial de límite de fase de un ESI **ideal** está determinado por la actividad de **un solo ion** en una muestra compleja, por lo que ningún electrodo ESI real es por completo específico.

Se puede escribir una ecuación general, llamada la ecuación de Nicolsky, para mezclas de dos iones A y B:

**Ecuación 4:**

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{z_A} \log (a_A + K_{AB} a_B^{z_A/z_B})$$

Donde:  $K_{AB}$  es el coeficiente de selectividad entre A (analito) y B (ion interferente).

$z_A$  es la carga en el ion A (analito), y  $z_B$  es la carga en el ion B.

$a_A$ = actividad del ion A y  $a_B$ = actividad del ion B

El **coeficiente de selectividad** es una medida de la respuesta de un electrodo con selectividad iónica frente a otros iones. Varía desde cero (sin interferencia) hasta valores superiores a la unidad. Cuanto menor sea su valor, más selectivo será el electrodo.

En un caso, si un electrodo a un ion A responde con una intensidad 20 veces mayor para el ion B, el valor de  $K_{AB}$  es 20. Analizándolo según la Ecuación 4, la actividad del ion B deberá hacerse muy baja (por eliminación de interferencias) para que el producto tienda a cero y la determinación produzca un resultado sin sesgo (10).

En otro ejemplo, si el coeficiente de selectividad tiene un valor de 0,001 ( $K_{AB}= 0,001$ ) quiere decir que el electrodo responde con una intensidad 1000 veces mayor al ion A que al ion B, esta es una situación muy favorable para disminuir el tratamiento de la muestra.

Si  $K_{AB}$  tiende a cero entonces el producto tiende a cero y queda la ecuación de Nernst.

Se debe mencionar un problema con los coeficientes de selectividad. A menudo varían con las concentraciones relativas de iones y no son constantes. Por estas razones, es difícil usarlos en cálculos en los que participan mezclas de iones. Son útiles para predecir las condiciones en las que se pueden despreciar los iones que interfieren; es decir, en la

práctica, las condiciones se ajustan en general de tal manera que el producto  $K_{AB} a_B^{(z_A/z_B)}$  sea despreciable y opera la simple ecuación de Nernst para el ion de interés (12).

### 1.3.6.2 ¿Cómo resolver la interferencia? Método de la interferencia fija

Es aplicable en aquellos casos en que es posible discriminar cuál de los componentes de la matriz es el responsable de la interferencia multiplicativa. En tal caso es posible agregar un exceso de este tanto a los patrones como a la muestra, de modo de igualar la interferencia provocada.

Por lo regular si se conoce que un ion interferente está presente en la matriz se prepara una curva de calibración, se puede agregar a los estándares a las mismas concentraciones como en las incógnitas; el resultado será una curva de calibración corregida. Esta técnica obviamente sólo se puede usar si la concentración del ion que interfiere permanece casi constante en las muestras (12).

### 1.3.6.3 Interferencias para el uso en Batch del electrodo selectivo a ion fluoruro

Trabajar en sistemas en Batch con los ESI, consiste en preparar una cantidad de producto determinada (soluciones estándar o muestra) pasando por un conjunto de operaciones previamente definido y ordenado para aumentar la selectividad y reproducibilidad de los resultados.

Como ya se describió, la mayoría de los cationes y aniones no interfieren con la respuesta del electrodo al ion fluoruro. Los aniones comúnmente asociados con el fluoruro, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y acetato, no interfieren con el funcionamiento del electrodo. El ion  $\text{OH}^-$  es una interferencia del electrodo.

Por ejemplo, a pH 7, cuando la concentración de hidróxido es  $10^{-7}$  M o menos, no hay interferencia de hidróxido con las mediciones de fluoruro. A pH 10, la concentración de hidróxido es  $10^{-4}$  M, no hay error con concentración de fluoruro  $10^{-2}$  M. Empieza a ser de aproximadamente un 10% de error con concentración de fluoruro de  $10^{-4}$  M y pasa a ser un error considerable con concentración de fluoruro de  $10^{-5}$  M.

Algunos aniones, como  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{PO}_4^{3-}$ , hacen que la muestra sea más básica, lo que aumenta la interferencia  $\text{OH}^-$ , pero no son interferencias directas de electrodos.

Los iones fluoruro forman complejos con aluminio, silicio, hierro (+3) y cationes polivalentes, así como con el ion hidrógeno. El grado de complejación depende de la concentración del agente complejante, la concentración total de fluoruro, el pH de la solución, y la fuerza iónica total de la solución.

Para aumentar la selectividad de este electrodo, es común el agregado de un reactivo que iguale la fuerza iónica en las disoluciones a medir (buffer de ajuste de la fuerza iónica total), según su composición, puede también lograr los objetivos de dejar los iones fluoruro libres para ser determinados (secuestrando a los posibles interferentes) y mantener el pH del medio en un rango en el que no haya problemas con los iones hidroxilo e hidrógeno (16).

#### **1.3.6.4 Interferencias para el uso en Batch del electrodo selectivo a ion cloruro.**

Cuando se utiliza un electrodo con una membrana sólida de cloruro de plata/sulfuro de plata, se puede formar una capa superficial de plata metálica si se utiliza en soluciones fuertemente reductoras, o se puede depositar una capa de sal de plata sobre la membrana si en la muestra hay altos niveles de iones que forman sales muy insolubles. En ambos casos el rendimiento se puede restaurar puliéndola cuidadosamente.

Las mediciones se pueden realizar en soluciones que contienen agentes oxidantes como  $\text{MnO}_4^-$ , pero los iones de mercurio no deben estar presentes en las muestras ya que reaccionan con la plata.

La relación máxima permitida de ion de interferencia a ion de cloruro se presenta en la Ilustración 5. Esta relación se expresa como el cociente de la molaridad del ion interferencia a la molaridad del ion cloruro. Las lecturas serán erróneas si se excede esta proporción. La precisión de la medición no se verá afectada ni la superficie de la membrana del electrodo si la relación es menor que las de la tabla de la ilustración (17).

| <u>Interferences</u>           | <u>Interfering Ion (M) / Chloride Ion (M)</u> |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\text{OH}^{-1(1)}$            | 80                                            |
| $\text{NH}_3^{(2)}$            | $1.2 \times 10^{-1}$                          |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{-2(2)}$ | $1.0 \times 10^{-2}$                          |
| $\text{Br}^{-1(3)}$            | $3.0 \times 10^{-3}$                          |
| $\text{S}^{-2(4)}$             | $1.0 \times 10^{-6}$                          |
| $\text{I}^{-1(3)}$             | $5.0 \times 10^{-7}$                          |
| $\text{CN}^{-1(4)}$            | $2.0 \times 10^{-7}$                          |

*Ilustración 5: Relación máxima permitida entre ion interferencia a ion cloruro. Extraído de (17).*

### 1.3.6.5 Interferencias para el uso en Batch del electrodo selectivo a ion nitrato.

Los aniones que son interferencias de los electrodos selectivos a ion nitrato causarán mal funcionamiento del electrodo, deriva o errores de medición si están presentes en niveles suficientemente altos. La concentración de aniones comunes que interfieren y que causarán un error del 10% en tres niveles de nitrato se da en el cuadro de la Ilustración 6

| <u>Interferences</u><br><u>(ppm)</u> | <u>100 ppm N</u> | <u>10 ppm N</u> | <u>1 ppm N</u> |
|--------------------------------------|------------------|-----------------|----------------|
| $\text{Cl}^{-1}$                     | 7600             | 760             | 76.0           |
| $\text{NO}_2^{-1}$                   | 230              | 23.0            | 2.30           |
| $\text{Br}^{-1}$                     | 400              | 40.0            | 4.00           |
| $\text{CN}^{-1}$                     | 20.0             | 2.00            | 0.20           |
| $\text{ClO}_3^{-1}$                  | 30.0             | 3.00            | 0.30           |
| $\text{I}^{-1}$                      | 4.00             | 0.40            | 0.04           |
| $\text{ClO}_4^{-1}$                  | 0.07             | 0.007           | 0.0007         |

*Ilustración 6: Relación máxima permitida entre el ion interferencia y el ion nitrato. Extraído de (18).*

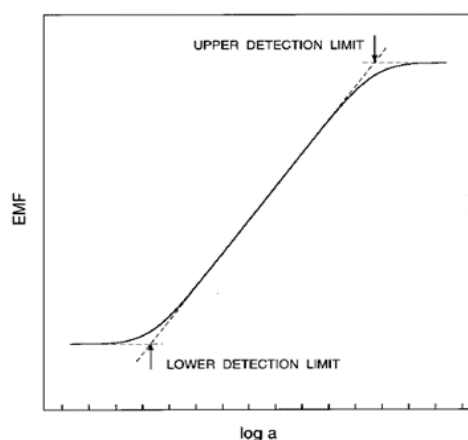
Las interferencias como cloruro, bromuro, yoduro y cianuro se pueden eliminar mediante precipitación añadiendo 0,5 gramos de sulfato de plata a 100 mL de muestra. La interferencia de nitrito se puede eliminar añadiendo 0,3 gramos de ácido sulfámico a 100 mL de muestra. El carbonato y el bicarbonato, que son interferencias débiles, se pueden eliminar acidificando la muestra a pH 4,5 con ácido sulfúrico. Los aniones orgánicos (carboxílicos) dificultan la respuesta del electrodo de nitrato y pueden eliminarse añadiendo 10 gramos de sulfato de aluminio a 100 mL de muestra.

Para las medidas del electrodo selectivo a ion nitrato en Batch se prepara una disolución buffer con la composición descrita anteriormente y se mide la muestra con agitación en presencia de sólidos de haluros de plata (19).

En el sistema en flujo propuesto no es viable la presencia de sólidos, por lo que el agregado de este buffer para eliminar las interferencias mayoritarias, como el cloruro, no es posible.

### 1.3.7 Límite de detección en ESI

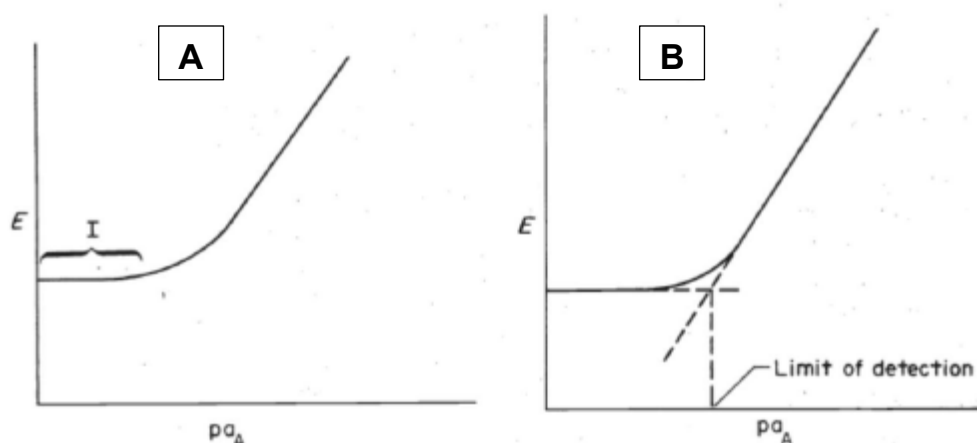
Cada electrodo selectivo de iones tiene un límite de detección superior e inferior donde la respuesta comienza a desviarse significativamente de la pendiente del electrodo de Nernst. Generalmente, caen en rangos de actividad donde el electrodo comienza a perder sensibilidad hacia el ion primario (20). Según la recomendación IUPAC (21) el límite de detección está definido por la sección transversal de la curva de calibración lineal extrapolada hacia valores inferiores y superiores (ver Ilustración 7).



**Ilustración 7: Definición de los límites de detección superior e inferior de un electrodo de ion selectivo según las recomendaciones de la IUPAC. Extraído de (20).**

También se ha propuesto una definición del límite de detección de ESI en analogía con otras técnicas analíticas (22), es útil si el electrodo está destinado a usarse en un rango de actividad de interferencia severa, es decir, baja sensibilidad. Sin embargo, para uso general, la recomendación de la IUPAC es útil ya que es simple y ampliamente aceptada y los resultados experimentales de diferentes autores pueden compararse fácilmente.

Una curva de calibración normalmente tiene la forma que se muestra en la Ilustración 8 A. Por analogía con las definiciones adoptadas en otros campos, el límite de detección debe definirse como la concentración para la cual, bajo las condiciones especificadas, el potencial  $E$  se desvía del potencial promedio en la región I por algún múltiplo arbitrario del error estándar de una sola medición del potencial en la región I. Por razones de conveniencia práctica, se recomienda una definición más simple (21), el límite práctico de detección (LPD): Este parámetro representa el nivel inferior de concentración posible a determinar con el ESI y se obtiene extrapolando las dos zonas lineales de la curva de calibración, la zona nernstiana (concentraciones altas) y a la zona de comportamiento no nernstiano (concentraciones bajas), como se muestra en la Ilustración 8 B.

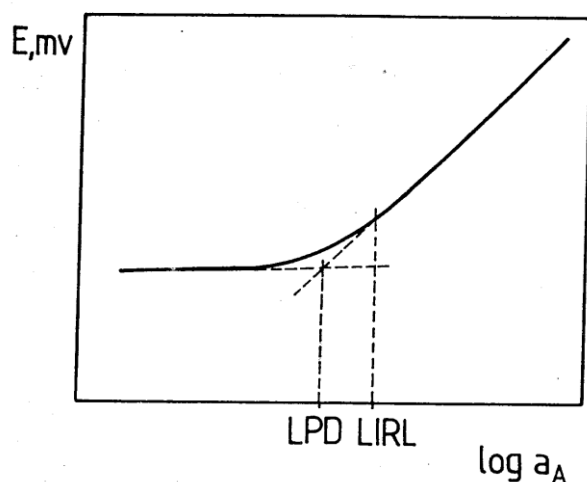


**Ilustración 8: A Curva de calibración de un ESI. B el mismo gráfico con la extrapolación de las dos zonas lineales de la curva. Extraído de (21).**

Dado que muchos factores afectan el límite de detección, se deben informar las condiciones experimentales utilizadas, es decir, la composición de la solución, la historia y el preacondicionamiento del electrodo, la velocidad de agitación, etc.

### 1.3.7.1 Límite Inferior de Respuesta Lineal (LIRL)

El LIRL es un parámetro característico de cada ESI y como su nombre lo indica, representa el valor mínimo de la actividad del ion principal, a partir del cual la respuesta del electrodo sigue la ley de Nernst. Este parámetro se determina gráficamente a partir de la curva de calibración de los electrodos (ver Ilustración 9). Las curvas de calibración de esta experiencia se obtienen hasta valores de concentración inferiores a los de un calibrado de rutina. La razón principal es el estudio del comportamiento de los electrodos a concentraciones inferiores al LIRL (21).



**Ilustración 9:** Determinación gráfica del límite inferior de respuesta lineal (LIRL) y del límite de detección práctico (LPD) utilizando el método sugerido por la IUPAC. Extraído de (21).

### 1.3.7.2 Límite de detección para electrodo a ion nitrato en Batch

El límite superior de detección en soluciones que tienen sólo nitrato de sodio es 1 M según el Manual del ESI de Cole Parmer (18).

En presencia de otros iones, el límite superior de detección está por encima de  $10^{-1}$  M de nitrato, pero dos factores influyen en este límite superior. Tanto la posibilidad de que se desarrolle un potencial de unión líquida en el electrodo de referencia como el efecto de extracción de sal influyen en este límite superior.

Algunas sales pueden infundirse en la membrana del electrodo en altas concentraciones de sal, provocando una desviación de la respuesta teórica, por eso se debe diluir las muestras entre 1 M y  $10^{-1}$  M o calibrar el electrodo en 4 o 5 puntos intermedios.

El límite inferior de detección está influenciado por la ligera solubilidad en agua del intercambiador de iones utilizado en la parte sensible del electrodo.

Las mediciones de nitrato por debajo de  $10^{-5}$  M  $\text{NO}_3^{-1}$  (LOQ = 0,6 ppm como  $\text{NO}_3^{-1}$ ) deben emplear procedimientos de bajo nivel (adiciones estándar) (18).

### **1.3.7.3 Límite de detección para electrodo a ion cloruro en Batch**

El límite superior de detección en soluciones que tienen sólo cloruro de sodio es 1M, según el Manual de Cole Parmer (17).

En presencia de otros iones, el límite superior de la detección está por encima  $10^{-1}$  M de cloruro, pero dos factores influyen en este límite superior. Tanto la posibilidad de un potencial de unión líquida en desarrollo en el electrodo de referencia y el efecto de extracción de sal influencia que este límite superior. Algunas sales pueden extraer en la membrana del electrodo a altas concentraciones de sal, provocando la desviación de la respuesta teórica, por eso se debe diluir las muestras.

El límite inferior de detección se ve influida por la solubilidad en agua pura de la membrana del electrodo. Mediciones de cloruro por debajo de  $10^{-4}$  M (3,5 ppm) deben emplear procedimientos de bajo nivel (adiciones estándar) (17).

### **1.3.7.4 Límite de detección para electrodo a ion fluoruro en Batch**

En soluciones neutras, la concentración de fluoruro se puede medir hasta  $10^{-6}$  M (0,02 ppm) de fluoruro. Sin embargo, se debe tener cuidado al realizar determinaciones por debajo de  $10^{-5}$  M (0,2 ppm) para evitar la contaminación de la muestra.

El límite superior de detección es una solución saturada de fluoruro (16).

### 1.3.8 Medidores de diferencia de potencial y software de adquisición de datos

#### 1.3.8.1 Medidor de diferencia de potencial Orion Versa Star Pro

La oportunidad de disponer de un medidor de diferencia de potencial con posibilidad de conectar los tres electrodos selectivos en forma simultánea, permite tener las señales en forma casi simultánea (Ilustración 10, 11 y 12).



**Ilustración 10: Medidor de diferencia de potencial Orion Versa Star Pro utilizado con los valores en mV para los 3 electrodos utilizados.**

| Especificaciones del medidor Orion Versa Star Pro |                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Canales de medida                                 | De 1 a 4                                                                                                                   |
| Pantalla                                          | LCD gráfica a color con tamaño de fuente de medida personalizable                                                          |
| Ver opciones                                      | Ver de 1 a 4 canales de medida simultáneamente                                                                             |
| Tipos de lectura de medida                        | Auto-Read, Timed, Single-Shot, Continuous                                                                                  |
| Memoria del registro de datos                     | 2000 puntos de datos con registro de fecha y hora                                                                          |
| Funciones del registro de datos                   | Registro de datos automático con Auto-Read, Timed y Single-Shot; registro de datos manual con tipo de lectura Temporizada. |
| Transferencia del registro de datos               | Transferencia simple, de rango o de todos los puntos de datos a la impresora o al ordenador                                |
| Edición del registro de datos                     | Elimine los puntos de datos individuales o todos los puntos de datos                                                       |
| Registro de calibración                           | 30 calibraciones por modo de medida con marca de fecha y hora                                                              |
| Software                                          | Software de transferencia de datos Orion Star Com disponible gratuitamente en el sitio web                                 |
| Métodos                                           | 10 por canal, 40 en total                                                                                                  |
| Puertos de comunicación                           | RS232, USB B bidireccional y USB AB para impresora                                                                         |
| Puertos de la sonda de agitador                   | 2                                                                                                                          |
| Fuente de alimentación                            | Adaptador de alimentación universal CA, 90-260 VCA, 50-60 Hz                                                               |

**Ilustración 11: Especificaciones del medidor de diferencia de potencial utilizado. Extraído del Manual de usuario Thermo Scientific Orion Versa Star Pro (23)**

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

Para lograr diseñar y poner a punto el sistema en flujo se utilizan las medidas en mV así se puede establecer correctamente el desempeño de los parámetros de validación del diseño.

| Especificaciones del módulo de pH/ISE Orion Versa Star |                             |                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Número de catálogo                                     |                             | VSTAR-ISE                                                                                                                                                                                                  |
| pH                                                     | Intervalo                   | de -2,000 a 20,000                                                                                                                                                                                         |
|                                                        | Resolución                  | 0,1, 0,01, 0,001                                                                                                                                                                                           |
|                                                        | Exactitud relativa          | ± 0,002                                                                                                                                                                                                    |
|                                                        | Puntos de calibración       | Hasta 6                                                                                                                                                                                                    |
|                                                        | Edición de calibración      | Si                                                                                                                                                                                                         |
|                                                        | Punto ISO ajustable         | Si                                                                                                                                                                                                         |
|                                                        | Impedancia de entrada       | > 10 <sup>12</sup> ohmios                                                                                                                                                                                  |
| mV/RmV                                                 | Intervalo                   | ±2000,0 mV                                                                                                                                                                                                 |
|                                                        | Resolución                  | 0,1 mV                                                                                                                                                                                                     |
|                                                        | Exactitud relativa          | ± 0,2 mV o ± 0,05 % de la lectura, lo que sea mayor                                                                                                                                                        |
|                                                        | Modo mV relativo            | Si                                                                                                                                                                                                         |
|                                                        | Modo Eh ORP                 | Si                                                                                                                                                                                                         |
| ISE                                                    | Intervalo                   | 0,0001 al 19990                                                                                                                                                                                            |
|                                                        | Resolución                  | 0,0001 mínimo, de 1 a 4 dígitos significativos (seleccionable por el usuario)                                                                                                                              |
|                                                        | Exactitud relativa          | ± 0,2 mV o ± 0,05 % de la lectura, lo que sea mayor                                                                                                                                                        |
|                                                        | Unidades                    | ppm, Molar, mg/L, %, ppb, ninguna                                                                                                                                                                          |
|                                                        | Puntos de calibración       | Hasta 6                                                                                                                                                                                                    |
|                                                        | Edición de calibración      | Si                                                                                                                                                                                                         |
|                                                        | Punto ISO ajustable         | Si                                                                                                                                                                                                         |
|                                                        | Características avanzadas   | Regresión lineal o de pendiente segmentada (punto a punto), auto-blank no lineal seleccionable, estabilidad de intervalo de concentración baja, pantalla de tipo de electrodo, compensación de temperatura |
|                                                        | Técnicas incrementales      | Adición y sustracción conocida individual, adición y sustracción conocida doble, adición y sustracción de analito individual                                                                               |
| Temperatura                                            | Intervalo                   | De -5 a 105 °C (de 22 a 221 °F)                                                                                                                                                                            |
|                                                        | Resolución                  | 0,1 °C, 0,1 °F                                                                                                                                                                                             |
|                                                        | Exactitud relativa          | ±0,1 °C (±0,1 °F)                                                                                                                                                                                          |
|                                                        | Calibración de compensación | 1 punto                                                                                                                                                                                                    |
|                                                        | Opciones de alimentación    | Manual o automática con sonda ATC                                                                                                                                                                          |
| Entradas                                               | BNC                         | pH, ORP o electrodo de ion selectivo (ISE)                                                                                                                                                                 |
|                                                        | Punta                       | Electrodo de referencia                                                                                                                                                                                    |
|                                                        | MiniDIN de 8 pines          | Sonda de temperatura ATC                                                                                                                                                                                   |

**Ilustración 12: Especificaciones del módulo ESI utilizado en unidades de mV. Extraído del Manual de usuario Thermo Scientific Orion Versa Star Pro (23).**

En el capítulo 8 del Manual de usuario Versa Star Plus el software de adquisición de datos

del Orion Versa Star Pro plantea la posibilidad de imprimir el registro de señales o de conectar con Hyperterminal.

El software de comunicación Thermo Scientific™ Orion™ Star Com es compatible con los medidores Thermo Scientific™ Orion™ VERSA STAR™ y los medidores de la serie Thermo Scientific™ Orion™ Star™ A200 y medidores de la serie Orion Star A300.

El software Star Com facilita la transferencia de datos de calibración y medición desde el medidor a una computadora y luego permite exportar los datos a un archivo de Microsoft Excel® (.xls) o de valores separados por comas (.csv). Los datos transferidos también se pueden imprimir desde la computadora.

### **Opción temporizada**

La opción de medición cronometrada solicitará al medidor que tome una serie de lecturas en intervalos de tiempo preestablecidos. Los canales son seleccionados por el operador antes de iniciar la medición cronometrada. El modo de medición de cada canal es lo que se muestra activamente en la pantalla del medidor

Para este trabajo, se activan 3 de los 4 canales para los 3 electrodos selectivos en unidades de mV con medidas a intervalos de 5 segundos durante el tiempo que dure la medición de la curva de calibración para cada electrodo y la introducción manual de las muestras.



***Ilustración 13: Funcionamiento del sistema en flujo con el software de adquisición de datos midiendo a intervalos de 5 segundos.***

Los resultados se pueden abrir en Excel, se grafica la señal en función del tiempo y se obtiene un gráfico donde se puede visualizar los valores de cada muestra. Luego se trasladan esos valores a la planilla validada de cada electrodo y se informa el resultado.

## **1.4 Sistemas en flujo**

### **1.4.1 Causas de su desarrollo.**

La manipulación de soluciones es una de las tareas de laboratorio que se realizan con más frecuencia. El laboratorio analítico, también es el más exigente y laborioso, ya que las soluciones deben dosificarse, mezclarse, incubarse, calentarse, separarse y controlarse con precisión de forma reproducible, mediante espectroscopia u otros medios para la cuantificación del analito objetivo (24).

Un número importante de ensayos químicos en todo el mundo todavía se realizan manualmente, mediante material de vidrio volumétrico que se ha mantenido prácticamente sin cambios en los últimos 200 años. La automatización del análisis químico basado en reactivos se ha implementado siempre que sea necesario procesar muchas muestras o cuando se desea un seguimiento continuo. La reducción de escala de los ensayos automatizados es la tendencia actual, ya que disminuye el consumo de muestras y reactivos y la generación de desechos. El procesamiento de volúmenes más pequeños de materiales química o biológicamente peligrosos dentro de un sistema cerrado mejora la seguridad del laboratorio (24).

### **1.4.2 Dispersión controlada**

Todos los ensayos basados en reactivos dependen de principios establecidos hace casi 300 años, cuando la gravimetría era la única herramienta disponible para el análisis cuantitativo. Para recuperar “cuantitativamente” un analito objetivo, se utiliza un exceso de reactivo de precipitación, las soluciones se mezclan completamente y se deja suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio de la reacción. Cuando se desarrolló la titulación (25), el equilibrio entre el analito y el valorante se logró paso a paso, hasta alcanzar el punto de equivalencia. Desde entonces, los principios de mezcla homogénea y equilibrio de reacción se han aplicado a todas las técnicas basadas en reactivos, independientemente de si se realizan de forma manual o automática, en formato discontinuo o de flujo.

El principio de medición de la velocidad de reacción en química húmeda (26) y ensayos enzimáticos (27) fue ampliamente aceptado hace sólo 50 años, cuando la automatización y la reducción de escala de la “química de vasos de precipitado” eliminaron las limitaciones impuestas por el manejo manual de soluciones.

Por lo tanto, mientras que para los ensayos basados en la velocidad de reacción ya no era necesario alcanzar el equilibrio químico, el primer principio del análisis cuantitativo, es decir, la mezcla rápida y completa de una muestra analizada completa con un exceso de reactivo, seguía siendo necesario para obtener resultados precisos y exactos.

Curiosamente, las técnicas basadas en flujo como la cromatografía (28) y la técnica segmentada en aire basada en reactivos (29) se adhieren al principio de mezcla homogénea. En cromatografía, los picos se integran para dar cuenta de todas las moléculas de analito. La segmentación de aire en Skeggs Autoanalyzer no solo separó las muestras adyacentes, sino que también promovió la mezcla homogénea de muestras y reactivos dentro de cada segmento, para alcanzar un "estado estable" (24).

Las técnicas de inyección de flujo se basan en un concepto completamente diferente. A medida que la muestra inyectada se mueve hacia el detector y a través de él, ocurren simultáneamente dos procesos, de naturaleza cinética: la física de la dispersión de la muestra y las reacciones químicas entre la muestra y los reactivos. Ninguno de estos procesos alcanza el equilibrio, sin embargo, el proceso de dispersión está controlado con tanta precisión que las muestras y los estándares se procesan exactamente de la misma manera y, por lo tanto, la señal transitoria así obtenida produce resultados reproducibles (24).

### **1.4.3 Electrodo selectivo a iones en sistemas fluidos.**

La compatibilidad del principio de flujo continuo con las propiedades de los sensores es uno de los criterios más importantes a considerar. A este respecto, conviene estudiar dos problemas; el comportamiento de los sensores en el sistema de flujo continuo y las condiciones requeridas para su incorporación al canal de análisis (30).

El uso de electrodos selectivos de iones en sistemas de flujo ha aumentado notablemente desde las primeras aplicaciones (15). Ofrecen varias ventajas como sensores (30).

- Aumento de la sensibilidad, ya que los efectos (por ejemplo, la disolución del material del electrodo, los procesos de adsorción) que influyen en el límite de detección son pequeños,
- Se mejoran las características dinámicas ya que, con un diseño de celda adecuado, se incrementa la velocidad de los procesos de transporte.
- El electrolito que sale del electrodo de referencia influye poco en la respuesta del electrodo indicador.
- Las interferencias químicas y mecánicas con el funcionamiento del electrodo (lavado, limpieza, cambio de solución, etc.) son significativamente menores en los sistemas de flujo en comparación con las condiciones estacionarias clásicas.

Vale la pena señalar que los sensores potenciométricos se pueden adaptar fácilmente a los sistemas de flujo continuo, ya que la señal es básicamente independiente del caudal de la solución (30).

El potencial de flujo (diferencia de potencial eléctrico inducida entre los dos extremos de un capilar al forzar los líquidos a través de él) se puede reducir utilizando una solución de fondo de alta fuerza iónica o asegurando un flujo constante (30).

Los electrodos selectivos de iones de flujo continuo se pueden preparar o están disponibles comercialmente. (30).

Aunque generalmente requieren un pretratamiento simplificado de la muestra debido a las características de selectividad y el amplio rango dinámico lineal, las mediciones basadas en potencimetría generalmente mejoran si se realizan en condiciones de flujo (31, 32).

La corriente de líquido permanente tiene un efecto acondicionador sobre la membrana ESI, lo que conduce a una mejor estabilidad potencial. El volumen de muestra reproducible y el tiempo de transporte contribuyen a reducir el tiempo de análisis y aumentar la reproducibilidad y sensibilidad de las lecturas potenciales en comparación con las obtenidas mediante un enfoque convencional (Batch).

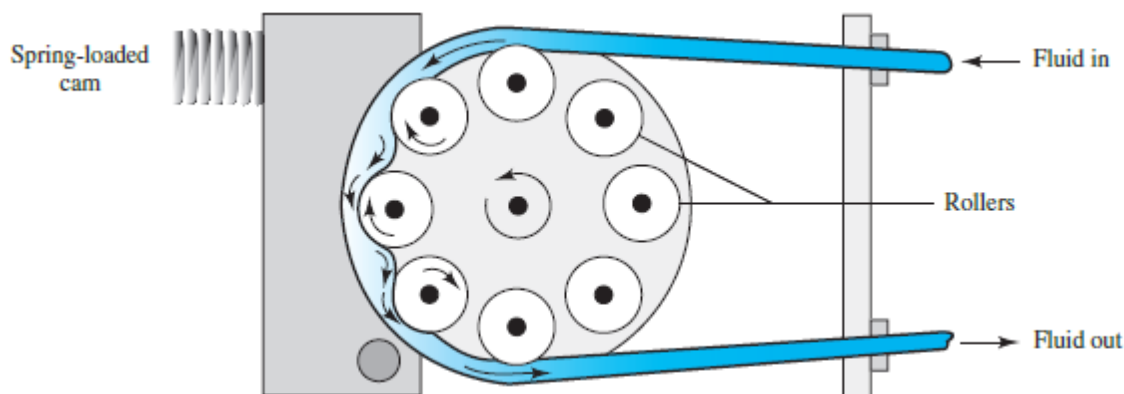
Además, se pudo encontrar una mejora en los coeficientes potenciométricos de selectividad respecto a los convencionales (33).

En general, esta mejora se puede observar en interferencias con mayor afinidad por el sistema de membrana que el ion principal detectado, ya que para las determinaciones se suelen utilizar tanto concentraciones transitorias como la ausencia de equilibrio termodinámico (33,34,35).

### 1.4.4 Sistema de transporte de muestras y reactivos

#### 1.4.4.1 Bomba peristáltica

En un análisis por inyección en flujo, la solución circula por un tubo flexible en el sistema impulsada por medio de una bomba peristáltica, un dispositivo que comprime, mediante unos rodillos, un fluido, gas o líquido, que se encuentra en el interior de un tubo de plástico (12). En la Ilustración 14 se muestra el principio de operación de una bomba peristáltica.



**Ilustración 14:** Diagrama que muestra un canal de una bomba peristáltica. Se pueden ubicar tubos adicionales en la parte inferior del canal que se muestra, debajo del plano del diagrama, para tener varios canales de reactivo o muestra. Extraído de (12).

La leva de resorte o banda comprime en forma continua el tubo contra dos o más rodillos para lograr una corriente constante de fluido a través del tubo. Las bombas modernas tienen de 8 a 10 rodillos dispuestos en configuración circular para que en todo momento la mitad de ellos presione sobre el tubo. Este diseño produce un flujo relativamente libre de pulsos. La tasa de flujo se controla mediante la velocidad del rotor, que debe ser superior a 30 revoluciones por minuto, y por el diámetro interno del tubo para bomba. Existen diversos materiales para los tubos que usan estas bombas, Tygon®, Viton, Solvaflex, silicona, PVC. Cada uno presenta cierta resistencia química y mecánica.

En las bombas peristálticas ordinarias los rodillos son lo suficientemente largos como para poder bombear varias corrientes de muestras y reactivos a la vez.

#### 1.4.4.2 Tubos

Son elementos de conexión y se emplean para construir reactores o bobinas de mezclado.

Se emplean tubos de pequeño calibre, menor a 1 mm diámetro interno, los más comunes son de 0,5 mm y 0,8 mm de diámetro interno.

Los materiales pueden ser, polietileno, Teflon PTFE, Teflon FEP, Teflon PFA, PVC

Las características de esos materiales son:

- Polietileno: buena resistencia química y fácilmente enrollable
- Teflon PTFE (poli-tetrafluoroetileno): excelente resistencia química pero muy duro y difícil de enrollar o curvar
- Teflon FEP (*fluorinated ethylene propylene*): más fácil de curvar, excelente resistencia química
- Teflon PFA (*perfluoroalkoxy*): similar al FEP, más translúcido
- PVC (*poly-vinyl chloride*): mala resistencia química

Para el diseño de un sistema en flujo, se debe evitar variaciones de diámetro de tubo en el trayecto analítico y se debe cuidar las uniones para tener el menor volumen muerto.

#### 1.4.4.3 Conectores y uniones roscadas

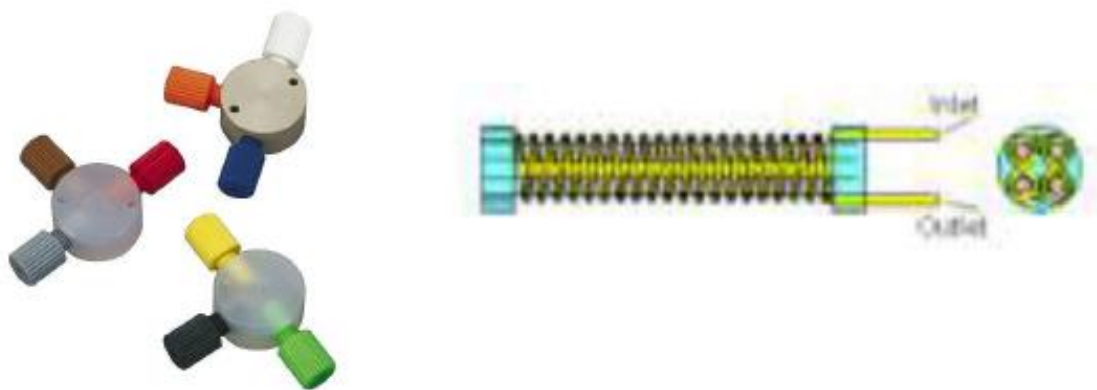
Pueden ser uniones simples de dos tubos, uniones en “T”, uniones con ángulos determinados, cruces

La forma más segura para implementar es por medio de la unión roscada.

Son de materiales plásticos resistentes (Kel-F: policlorotrifluoroetileno, PEEK) y son dispositivos de precisión. Tienen dimensiones de rosca y orificios normalizados, minimizan el volumen muerto, y aunque más costosas son más confiables.

#### 1.4.4.4 Bobinas de mezclado

Existen distintos tipos de bobina de mezcla, tubo recto, tubo enrollado, con cámara de mezcla, bobina empacada con bolitas, anudada, tejida y bobina en ocho. Cada tipo de reactor tiene influencia en la señal del detector porque afecta en la dispersión.



**Ilustración 15:** Se muestran los conectores Cheminert (Valco) para las confluencias de tubos de Teflon PFA de 0,8 mm de diámetro interno y una bobina de mezclado de tubo enrollado (0,8 mm diámetro interno)<sup>6</sup>.

### 1.5 Validación de la metodología propuesta.

Existe la necesidad de validar un método y el procedimiento que se ha de seguir, ya que es una herramienta imprescindible que permite dar credibilidad a los datos generados en el proceso analítico. En la actualidad existen procedimientos y lineamientos bastante bien pre-escritos que ayudan en la toma de decisiones (12).

Las organizaciones gubernamentales e internacionales han establecido lineamientos para la realización de una correcta validación de métodos analíticos, en especial para uso regulatorio (10, 12). En estos lineamientos, por lo general, se incluyen estudios sobre: linealidad, sensibilidad, veracidad, precisión, selectividad (estudio de interferencias), límite de detección y límite de cuantificación, entre otros.

Para validar la metodología propuesta se presentarán los resultados del análisis de las cifras de mérito anteriormente nombradas.

## LINEALIDAD

Un estudio de linealidad verifica que la respuesta sea linealmente proporcional a la concentración del analito en el intervalo de concentración de las soluciones de muestra. El estudio debe realizarse usando soluciones estándar a tres niveles de concentración, en el intervalo de 50 a 150% de la concentración de referencia del analito para los electrodos a ion selectivos (16, 17, 18). Estos niveles de concentración deben permitir la detección de curvatura de la curva de calibración. Cada estándar se debe medir por lo menos tres veces. Los datos de linealidad se juzgan a menudo con base en el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) y la intersección con el eje y de la línea de regresión lineal. Un valor  $r^2 > 0,998$  es indicio de ajuste aceptable de los datos a la línea de regresión. La intersección con el eje y debe ser un pequeño porcentaje de la concentración de referencia del analito, por ejemplo,  $< 2\%$ . Aunque estas evaluaciones estadísticas son una forma práctica de evaluar la linealidad, no la garantizan. Siempre se debe hacer una inspección visual de la curva de calibración (12).

## SENSIBILIDAD

La sensibilidad es la capacidad de distinguir dos concentraciones diferentes y es determinada por la pendiente de la curva de calibración. Se puede medir la pendiente o las muestras de concentraciones muy próximas a niveles de concentración alto, intermedio y bajo. La sensibilidad y la precisión dictarán con cuántas cifras significativas se debe informar una medición (12).

## VERACIDAD

La veracidad de un método es la cercanía del valor obtenido al valor verdadero para la muestra. Tal vez éste sea el parámetro más difícil de evaluar. Se debe considerar el muestreo y el tratamiento de la muestra, además de la exactitud del método de medición. La veracidad del método se puede determinar en una de tres maneras: En orden creciente de importancia, éstas son (12):

- Estudios de recuperación
- Comparación de resultados usando otro método que se sabe que es exacto
- Análisis de un material de referencia

Los estudios de recuperación se realizan añadiendo una cantidad conocida del analito a una matriz en blanco (una muestra que tiene un nivel no medible del analito de prueba) o

añadiendo una muestra en la que se mide el analito de fondo mediante el mismo procedimiento y restando del valor total (muestra + adición) para obtener la recuperación. La recuperación de la adición se puede calcular como el porcentaje de la cantidad añadida a la muestra, cuya presencia se mide según el método (es decir, el porcentaje de una cantidad conocida que se recupera). Esta estrategia tiene algunas limitaciones, por ejemplo, que no corrige interferencias aditivas.

Mejor que los estudios de recuperación, consiste en realizar el análisis por dos métodos independientes, de los cuales el segundo método se sabe que es exacto para la matriz de muestra que interesa. Idealmente, incluso el tratamiento de la muestra debería ser diferente. En la literatura científica (revistas, libros de referencia, libros de métodos estándar) será posible encontrar a menudo un método que sea aplicable a la muestra (pero que tal vez no sea adecuado para usarse debido al costo, a la falta de equipo, etc.). Si no se puede encontrar alguno que se haya aplicado a la matriz de la muestra, pero se conoce uno que generalmente es aplicable y exacto, entonces ése es el que se debe usar. Si los resultados por un método y por el otro concuerdan, desde un punto de vista estadístico, es un buen indicio de que ambos funcionan bien para el grupo de muestras seleccionado en un amplio rango de concentraciones. Si no concuerdan, entonces no será posible sacar alguna conclusión, ya que cualquiera de los dos puede dar resultados erróneos con la muestra específica, aunque quizá sea más probable que el nuevo método sea el menos confiable. La forma ideal de validar un método consiste en analizar la composición de un material de referencia idéntico a la muestra (12) pero en este caso no fue posible por no disponer del mismo.

Cuando se hagan mediciones en materiales de referencia o por comparación con otro método, las consideraciones estadísticas sugieren que se hagan por lo menos seis grados de medición (siete mediciones) para una validación adecuada (10). Para estudiar la veracidad para el sistema en flujo propuesto se realizaron las mediciones para 15 muestras y se compararon los resultados con Análisis de regresión.

## PRECISIÓN

La precisión de un método analítico se obtiene por análisis múltiples de una muestra homogénea. La precisión general del método se puede determinar incluyendo la preparación de la muestra. Tales datos de precisión se obtienen en el laboratorio en un día

usando alícuotas de la muestra homogénea que han sido preparadas en forma independiente, consideraciones estadísticas sugieren que se hagan por lo menos seis mediciones. Tal precisión intralaboratorios se denomina repetibilidad (12). Para la validación de esta cifra de mérito en esta tesis se realizaron 6 mediciones como mínimo.

**SELECTIVIDAD** (Estudio de interferencias).

La selectividad es el grado en que el método puede medir al analito de interés en las matrices de las muestras que se analizan sin interferencia de la matriz (incluyendo otros analitos). Los efectos de la matriz pueden ser positivos o negativos (12). La selectividad (o su carencia) se manifiesta a través de la veracidad. Para el sistema en flujo que se presenta en esta tesis, sólo el ESI para nitrato puede presentar interferencia por parte del cloruro.

**LÍMITE DE DETECCIÓN** (LOD: *Limit of Detection*)

Es la menor concentración o masa que puede ser detectada a un nivel de confianza especificado (aunque no cuantificada) (10). Para los ESI se aplica una definición especial como ya se ha visto (21).

**LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN** (LOQ: *Limit of Quantification*)

Es la menor concentración o masa que puede ser cuantificada a un nivel de confianza especificado (10). Para los ESI no se aplica generalmente por lo que se considerará como valor arbitrario el Límite Inferior de Respuesta Lineal explicitado anteriormente (1.3.7.1).

## 1.6 Cromatografía iónica

La cromatografía iónica (C.I.) se refiere a los métodos modernos y eficientes para separar y determinar iones en columnas con relativamente baja capacidad de intercambio iónico. Las separaciones con intercambio iónico se han utilizado desde que se inventaron las resinas de intercambio iónico a mediados de los años treinta del siglo XX, la cromatografía iónica tal como se practica en la actualidad se formuló a mediados de los años setenta cuando se demostró que las mezclas de aniones o de cationes se podían separar en columnas para HPLC rellenas con resinas de intercambio aniónico o catiónico. Por entonces, la detección se realizaba por lo general con mediciones de conductividad, las cuales no son las ideales debido a sus altas concentraciones de electrolito en la fase móvil. La investigación sobre las columnas de baja capacidad de intercambio facilitó el uso de

fases móviles de baja potencia iónica que podrían ser además desionizadas (ionización inhibida) para permitir la detección por conductividad de alta sensibilidad (10).

La cromatografía iónica evolucionó al margen de la cromatografía de intercambio iónico y durante el proyecto Manhattan se perfeccionó para separar los cationes de las tierras raras estrechamente relacionados mediante resinas de intercambio catiónico. Este espectacular trabajo, en el cual se basa la teoría de las separaciones por intercambio iónico, se extendió tras la Segunda Guerra Mundial a muchos otros tipos de materiales y al final llevó a los métodos automáticos para la separación y detección de aminoácidos y otras especies iónicas en mezclas complejas. El desarrollo de la HPLC moderna empezó a finales de los años sesenta, pero su aplicación a la separación de especies iónicas se retrasó debido a la falta de un método general y sensible para detectar las especies iónicas eluidas, como los cationes alcalinos y alcalinotérreos, y aniones como los haluros, acetato y nitrato. Esta situación se remedió en 1975, cuando un técnico de la Dow Chemical Company, W. Bauman, ideó una técnica de supresión del eluyente que hace posible la detección conductimétrica de los iones eluidos (10).

Bauman, sugirió una forma de eliminar el eluyente de fondo con una segunda columna de intercambio iónico permitiendo así la detección de los iones del analito con un detector muy sensible (micromhos). Esta segunda columna se llama columna supresora. Para analizar aniones, ésta es una columna de intercambio catiónico, en la forma ácida (12)

Supóngase que se separa la sal MA de un anión  $A^-$  en una resina intercambiadora de aniones (columna analítica) y se eluye con NaOH. Al eluir de la columna se producirá una mezcla de MA y NaOH, al pasarla por la columna supresora (intercambiadora de cationes), remueve los iones del eluyente e intercambia los cationes del analito por  $H^+$ , por lo se puede usar un detector de conductividad de alta sensibilidad. Así el NaOH se convierte en  $H_2O$  y el ion analito se convierte al ácido HA correspondiente. El ácido HA se detecta en el detector de conductividad (12).

En el año 2018 se instaló un cromatógrafo iónico en la Facultad de Química. La metodología utilizada para determinar fluoruro, cloruro y nitrato en agua potable con ese equipo, fue validada por un grupo de trabajo y algunos parámetros de aseguramiento de la calidad, difundidos por medio de un póster, presentado por la autora de esta tesis en el año 2018 (37).

## 1.7 Tratamiento de datos

Para cada sistema en flujo diseñado, adecuado a cada electrodo, se comparan los resultados en flujo con Batch por medio de dos tratamientos estadísticos. El primero es el ensayo de comparación de resultados apareados (38) y el segundo, el uso de rectas de regresión para comparar métodos analíticos (39).

### 1.7.1 Ensayos de comparación de resultados apareados

El ensayo de comparación de resultados apareados se utiliza para comparar dos conjuntos de  $n$  resultados cada uno, cuyos datos en función de algún criterio objetivo se pueden reunir de dos en dos formando parejas:  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots (x_i, y_i), \dots (x_n, y_n)$ .

Por una parte, existe una variable que distingue una pareja de otra, y que sabemos (o suponemos) que es significativa, esto es, sabemos que  $x_1 \neq x_2 \neq \dots \neq x_n$  y también que  $y_1 \neq y_2 \neq \dots \neq y_n$ .

Por otra parte, existe otra variable, la que distingue los dos valores dentro de cada pareja  $((x_1 \text{ de } y_1), (x_2 \text{ de } y_2), \text{etc} \dots)$ , cuya significación se desea evaluar.

La hipótesis nula es  $H_0: x_i = y_i$  para todos los valores de  $i$ .

La hipótesis alternativa es  $H_1: x_i < y_i$ , o bien  $x_i > y_i$  pero no ambas a la vez, para el ensayo de un lado, y  $H_1: x_i \neq y_i$  para el de dos lados (38).

Ejemplo: Se comparan los resultados obtenidos al aplicar dos procedimientos analíticos distintos a un conjunto de muestras de referencia, todas ellas con concentraciones distintas de analito. La concentración de analito es el factor significativo (distinta entre muestra y muestra), y el cambio de metodología es el factor cuya significación se quiere comprobar.

Para realizar el ensayo se hallan las diferencias,  $d_i = x_i - y_i$ , para cada pareja (con su signo). y se calcula la media aritmética de las diferencias,  $x_{m.a.dif.}$  y su desviación estándar  $s_{dif.}$

La hipótesis nula es  $H_0: x_{m.a.dif.} = 0$ , y el estadístico a calcular:

**Ecuación 5:**

$$t_0 = \frac{\bar{x}_d \sqrt{n}}{s_d}$$

donde  $n$  es el número de parejas.

El estadístico calculado con la Ecuación 5 sigue la distribución de la  $t$  de Student.

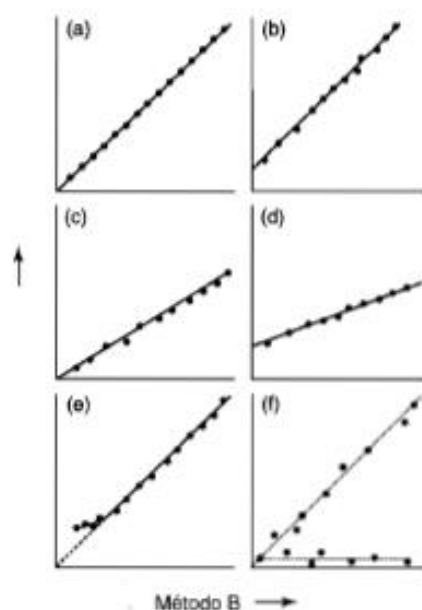
Si  $t_0 < t_{\text{crítico}}$  para  $T = n - 1$  y para el valor crítico de  $\alpha$  adoptado, se acepta  $H_0$ .

**1.7.2 El uso de rectas de regresión para comparar métodos analíticos**

Cuando se desarrolla un método nuevo (en química analítica) para la determinación de un analito concreto, el método debe ser validado aplicándolo a un conjunto de materiales ya estudiados mediante otro procedimiento de referencia. El interés principal al realizar tal comparación será la identificación de errores sistemáticos respondiendo a la pregunta: ¿proporciona el nuevo método resultados significativamente más altos o más bajos que el procedimiento establecido?

Cuando dos métodos se comparan a diferentes concentraciones de analito, se adopta normalmente el procedimiento que ilustra la Ilustración 16.

Uno de los ejes del gráfico de regresión se usa para los resultados obtenidos por el nuevo método, y el otro para los resultados obtenidos aplicando a las mismas muestras el de comparación o referencia (la razón por la que los ejes deben asignarse a cada método se discute posteriormente). En estas circunstancias, cada punto del gráfico representa una muestra única analizada por dos métodos distintos. (A veces cada método se aplica solamente una vez a cada muestra problema, mientras que en otros casos se usan medidas repetidas en las comparaciones).



**Ilustración 16:** El uso de rectas de regresión para comparar dos métodos analíticos: (a) concordancia perfecta entre los dos métodos para todas las muestras; (b) a (f) ilustran los resultados de varios tipos de errores sistemáticos. Extraído de (37).

Se aplican los métodos para calcular la pendiente ( $b$ ), la ordenada en el origen ( $a$ ) y el coeficiente de correlación ( $r$ ) de la recta de regresión. Queda claro que, si cada muestra conduce a un resultado idéntico con ambos métodos analíticos, la recta de regresión tendrá una ordenada en el origen cero, y una pendiente y un coeficiente de correlación con el valor 1, Ilustración 16a. En la práctica, por supuesto, esto nunca ocurre: incluso estando completamente ausentes los errores sistemáticos, los errores aleatorios aseguran que los dos procedimientos analíticos no darán resultados en exacta concordancia para todas las muestras. Desviaciones de la situación “ideal” ( $a = 0$ ,  $b = r = 1$ ) pueden ocurrir en una serie de situaciones diferentes.

En primer lugar, es posible que la recta de regresión tenga una pendiente de 1, pero no una ordenada en el origen de 0. Esto es, un método de análisis puede conducir a un resultado más alto o más bajo que el otro en una cantidad fija. Tal error podría ocurrir si la señal de fondo de uno de los métodos se hubiera calculado erróneamente (Ilustración 16 b).

Una segunda posibilidad es que la pendiente de la recta de regresión sea  $>1$  ó  $<1$ , indicando que puede darse un error sistemático en la pendiente de una de las gráficas de calibrado individuales (Ilustración 16 c). Estos dos errores pueden darse simultáneamente (Ilustración

16 d). Otros tipos posibles de error sistemático se ponen de manifiesto si la representación gráfica es curva Ilustración 16 e.

Problemas de especiación pueden proporcionar resultados sorprendentes (Ilustración 16 f). Este tipo de representación gráfica podría surgir si un analito se encuentra en dos formas químicas distintas, en proporciones que varían de muestra a muestra. Uno de los métodos bajo estudio (aquí representado en el eje  $y$ ) podría detectar sólo una forma del analito, mientras que el segundo método detecta ambas formas.

En la práctica, el analista desea muy a menudo realizar una prueba para contrastar una ordenada en el origen significativamente diferente de cero, y una pendiente significativamente diferente de 1. Tales contrastes se realizan determinando los límites de confianza para  $a$  y  $b$ , generalmente al 95% de nivel de significación (39).

El cálculo es más sencillo realizarlo utilizando un programa como Excel con la activación de las funciones “Análisis de datos - Regresión”.

El cuadro de análisis de la varianza es un resultado que debe ser atentamente analizado. Es en este nivel que comprobamos si podemos considerar que la variable explicativa seleccionada (análisis en Batch) originan una cantidad de información significativa al modelo (hipótesis nula  $H_0$ ) o no. En otros términos, es una manera de comprobar si la media de la variable a modelizar (análisis en flujo) bastaría con describir los resultados obtenidos o no.

Se realiza la prueba F de Fisher. Si se cumple que el valor obtenido en la prueba es menor que el valor crítico de la tabla de Fisher, para un nivel de confianza del 95% y de acuerdo con los grados de libertad entonces se concluye que existe una relación entre  $x$  e  $y$ , (el cuadrado medio de la regresión es mucho más grande que el cuadrado medio residual) (39).

Análisis de los residuos. Los residuos centrados reducidos deben tener una atención particular, dado que las hipótesis vinculadas a la regresión lineal, deben ser distribuidos según una ley normal  $N(0,1)$ , eso significa que el 95% de los residuos estandarizados deben encontrarse en el intervalo  $[-1.96, 1.96]$  (39).

## 2. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es desarrollar un sistema en flujo con detección potenciométrica, que permita cuantificar las concentraciones de los iones cloruro, nitrato y fluoruro en muestras de aguas de red.

### 2.1 Objetivos específicos

Los objetivos específicos del trabajo son:

1. Diseñar y construir adaptadores adecuados a las geometrías de los detectores potenciométricos (electrodos a ion selectivos), para los sistemas en flujo.
2. Estudiar las condiciones de aplicación con el fin de optimizar resultados en función del tiempo de respuesta y volumen de residuo generado.
3. Validar los resultados de los sistemas estudiados.

## 3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Reactivos

El nitrato de potasio, cloruro de sodio y fluoruro de sodio todos de grado analítico fueron obtenidos de Merck (Alemania). El sulfato de amonio, nitrato de sodio, hidróxido de sodio, sulfato de aluminio 18-hidrato, sulfato de plata, ácido bórico, ácido sulfámico, citrato de sodio di hidratado de grado analítico fueron obtenidos de Sigma-Aldrich (USA). El ácido acético glacial grado analítico fue obtenido de Dorwil Analytical Chemistry (Argentina). Se utilizó agua purificada tipo I según ASTM.

#### 3.1.2 Muestras

Muestras de agua de red de la región metropolitana de Montevideo conservadas según las recomendaciones de la American Public Health Association (APHA) (19).

Muestreo de agua potable

Se describen los procedimientos de recolección de muestras de agua potable para la realización de análisis físico-químicos, el alcance es todos los muestreos de agua potable, lo cual incluye entre otros:

- Plantas de tratamiento, redes de distribución y tanques de almacenamiento
- Dispensadores y bebederos de agua potable
- Tanques de almacenamiento de edificios y empresas

Etapas a seguir:

Identificación de las muestras y registro de las condiciones de muestreo, los frascos son rotulados identificando el sitio de recolección de la muestra, se añade toda otra información necesaria como fecha y hora de recolección, olor, concentración de cloro residual y cualquier observación que contribuya a esclarecer las condiciones de la muestra.

- Selección del punto de muestreo: se debe elegir un grifo alimentado por un tubo que se desprenda directamente de la red de distribución y no de un depósito o tanque de almacenamiento. En las viviendas, el grifo seleccionado debe encontrarse lo más cerca posible del medidor, preferiblemente en el jardín. En caso de no ser posible, se muestreará en una llave interior, siempre que visualmente las condiciones higiénicas del punto sean adecuadas. Para los tanques de almacenamiento se tomarán del grifo presente en ellos, o en caso de ausencia, empleando una pita amarrada a la boca del frasco, la cual debe ser estéril para muestras microbiológicas.
- Drenaje de la tubería: abrir completamente el grifo y dejar correr el agua al menos un minuto; si la apariencia del agua lo requiere, el tiempo puede prolongarse, pero no más de 5 minutos. Si pasado este tiempo, aún la apariencia del agua no es adecuada, se procede a recolectar la muestra.
- Recolección de muestra para análisis físico-químicos: se recolecta en frasco plástico cuyo volumen será función de los parámetros a analizar y que habitualmente es de 250 mL para turbiedad, pH y color y de 500 a 1000 mL para los análisis de los parámetros inorgánicos que son objeto de estudio en este trabajo. Se enjuaga 2-3 veces el frasco con el agua a muestrear y finalmente se llena y tapa.
- Conservación y almacenaje: inmediatamente recolectadas, las muestras se almacenan en una heladera portátil para su traslado al Laboratorio.

### 3.1.3 Instrumentos y accesorios

- Bomba peristáltica Gilson modelo Minipuls 2 (Villiers-le-Bel, Francia).
- Tubos para bombas peristálticas. Tygon® 2 topes. Código color: Amarillo/Amarillo. Diámetro interno (mm): 1,422. Diámetro externo (mm): 3,098. Espesor pared (mm): 0,838
- Tubo para bombas peristálticas. Tygon® 2 topes. Código color: Rojo/Rojo. Diámetro interno (mm): 1,143. Diámetro externo (mm): 2,819. Espesor pared (mm): 0,838
- Bobinas de mezclado enrolladas (50 cm de largo) y tubos, ambos materiales de Teflon PFA, de 0,8 mm de diámetro interno.

- Conectores Cheminert (Valco) para las confluencias de tubos de Teflon PFA de 0,8 mm de diámetro interno.
- Medidor de diferencia de potencial Orion Versa Star con su software de transferencia de datos Star.com.
- Computadora con terminal R232 para instalar el software Star.com.
- Electrodo combinado selectivo para ion nitrato Cole Parmer N° 27505-12
- Solución de ajuste de fuerza iónica para nitrato. Cole-Parmer, 2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , catálogo N° 27503-60.
- Electrodo combinado selectivo para ion fluoruro Cole Parmer N° 05723-02
- Solución tampón de ajuste de fuerza iónica para fluoruro (TISAB) N° 940911.
- Electrodo combinado selectivo para ion cloruro Cole Parmer N° 27502-13
- Solución de ajuste de fuerza iónica para cloruro. Cole-Parmer, 5 M  $\text{NaNO}_3$ , catálogo N° 27503-51.
- Balanza analítica (Precisa, Dietikon, Suiza, modelo XB 220 A, mínima división 0.1 mg).
- Purificador de agua Millipore Direct-Q 5.
- Agitador magnético (Thermolyne, Iowa, USA, modelo Nuova),
- Cromatógrafo de iones Dionex ICS 5000+ System Dionex Anion Electrolytically Regenerated Suppressor (AERS 500) Para la determinación mediante cromatografía iónica se trabaja con:
  - muestras de agua en viales de 5 mL
  - columna aniónica (AS20 4x250mm)
  - supresor electrolítico
  - detector de conductividad

### 3.1.4 Software del equipo Orion Versa Star Pro

La Opción de medición temporizada del software del equipo es muy útil para las mediciones en flujo como ya se describió.

Presionando el ícono Configuración se ingresan los valores de hora, minutos y segundos en los campos Tiempo entre lecturas sucesivas, luego el ícono Guardar guarda la configuración. Con el ícono de Datos en vivo se presione el ícono Iniciar para comenzar a tomar la medición.

Se marca la opción Temporizado, en el canal o canales deseados y se presione OK, los datos de medición se recopilarán en los intervalos de tiempo establecidos.

Las medidas se mostrarán por canal en el programa Star Com.

Se presiona el ícono Imprimir para enviar los datos a una impresora conectada con la computadora o se presiona el ícono Exportar para guardar los datos como un archivo Excel (.xls) o valores separados por comas (.csv) en la computadora.

En este trabajo se utilizaron las dos posibilidades de transferencia de datos, debido a problemas técnicos en la máquina de adquisición de datos con el software de comunicación Star.com, también se estudió y puso en práctica la adquisición de datos pasando los registros de medidas de señal al programa Hyperterminal en particular a la versión 6.3.

## **3.2 Caracterización de desempeño de los ESI en Batch**

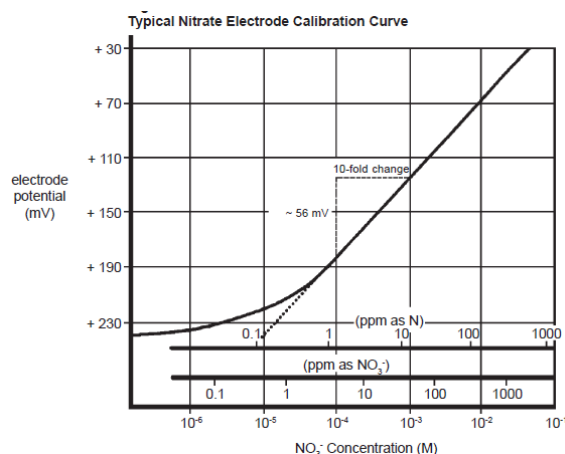
### **3.2.1 Desempeño para electrodos selectivos a aniones monovalentes**

Para la curva de calibración del ESI Slope se define como el cambio de potencial observado cuando la concentración cambia en un factor de 10. Una diferencia de  $[56 \pm 2]$  mV indica el funcionamiento correcto del electrodo para fines comerciales (garantía del producto), suponiendo que la temperatura de la solución esté entre 20° y 25°C (16,17,18).

Estrictamente en el cálculo utilizando la ecuación de Nernst produce valores algo mayores de pendiente, para un valor de temperatura de 20°C corresponde un valor de potencial de 58,18 mV y para el de 25°C le corresponde un valor de 59,18 mV por lo que el criterio de aceptación en este trabajo, para pendiente Nernsiana será de  $[56 \pm 4]$  mV.

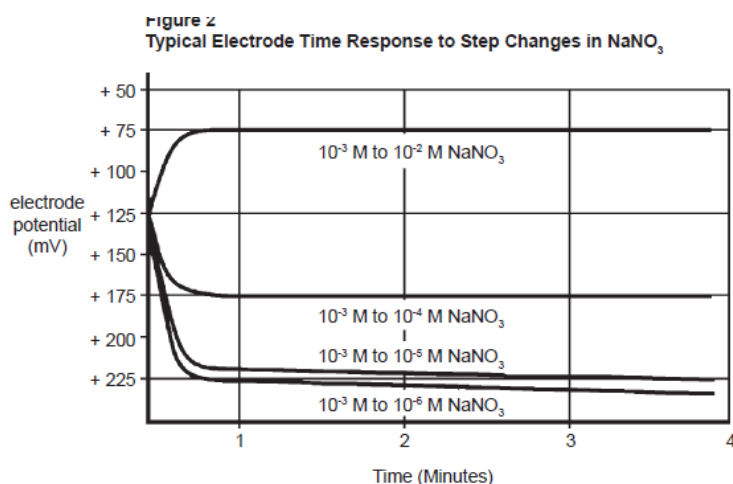
### 3.2.2 Desempeño del electrodo a ion nitrato

Respuesta del electrodo según Manual Cole Parmer: Al trazar el potencial de mV frente a la concentración de nitrato en papel semilogarítmico se obtiene una línea recta con una pendiente de aproximadamente 56 mV por década. (Ilustración 17) (18).



**Ilustración 17:** Curva de calibración típica para ESI nitrato. Extraído de (18).

El tiempo necesario para alcanzar el 99% de la lectura del potencial estable del electrodo, el tiempo de respuesta del electrodo, varía desde un minuto o menos en soluciones altamente concentradas hasta varios minutos cerca del límite de detección. (Ilustración 18).



**Ilustración 18:** Respuesta típica del tiempo del electrodo a cambios en  $[\text{NaNO}_3]$  Extraído de (18).

Para poder utilizar las medidas de potencial electroquímico en la determinación de concentraciones, el coeficiente de actividad y deberá permanecer constante y ser el mismo para las disoluciones patrón que se emplean para el calibrado del instrumento y las muestras. La forma de lograrlo es agregando a las disoluciones de medida (tanto muestra como patrones de calibración) un buffer de ajuste de la fuerza iónica. En general y según el analito a determinar, estos buffers suelen tener además de un componente iónico que ajusta la fuerza iónica del medio, otros componentes que ajustan el pH o minimizan potenciales interferencias (18).

Ajustador de fuerza iónica (ISA) Cole-Parmer, 2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (cat. N° 27503-60) (18).

La disociación:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow I = (1/2)[2.C(1)^1 + C(2)^2] = 1/2[6C] = 6M$

Por eso al diluir 2 mL de ISA con fuerza iónica 6M a 100 mL da una fuerza iónica de 0,12M

### 3.2.3 Desempeño del electrodo a ion cloruro

Como para el electrodo selectivo a ion nitrato, Slope se define como el cambio de potencial observado cuando la concentración cambia en un factor de 10 (17).

El criterio de aceptación para pendiente Nernsiana será de  $(56 \pm 4)$  mV.

Ajustador de fuerza iónica (ISA) Cole-Parmer, 5 M  $\text{NaNO}_3$ . En Batch, se ponen 2 mL de ISA a 100mL para producir una fuerza iónica de 0,1 M (17).

### 3.2.4 Desempeño del electrodo a ion fluoruro

La medición de la muestra se puede realizar después de una calibración directa de dos puntos. Se recomienda que las dos concentraciones estándar utilizadas en la calibración incluyan la concentración de la muestra. También se recomienda que las dos concentraciones estándar estén separadas 10 veces para aplicaciones generales (16).

El tampón de ajuste de fuerza iónica total (TISAB), que proporciona una fuerza iónica de fondo constante, descompleja los iones de fluoruro y ajusta el pH de la solución, se usa en proporción 1:10 con la muestra (16).

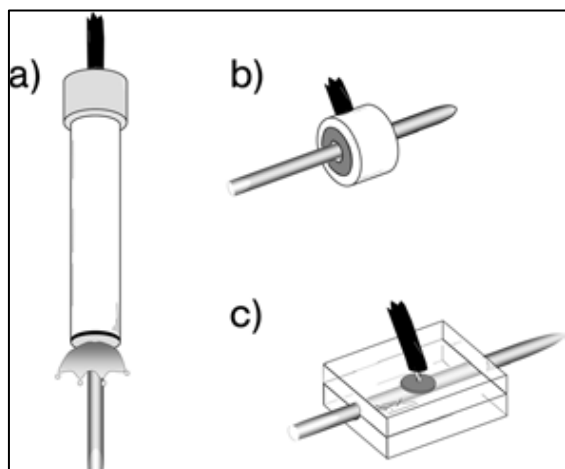
### **3.3 Celda para flujo. Antecedentes y análisis**

Cualquiera que sea el sistema particular considerado, la celda de detección de flujo monitorea el perfil de concentración (o masa) del analito a lo largo del tiempo, en la corriente que fluye.

Se podría encontrar una gran cantidad de celdas de detección de flujo, cada una de las cuales se caracteriza por la longitud, el diámetro y la geometría de los canales en la celda, determinando así el principal mecanismo de transporte de la muestra a la interfaz del electrodo de membrana (40).

Las celdas están concebidas con diseños que aseguran un transporte eficaz del analito hacia la interfaz del electrodo indicador para explotar plenamente las características de respuesta del electrodo (40).

Dependiendo de cómo el detector esté sondeando la zona de muestra dispersa, la celda de detección mide la concentración promedio sobre la sección transversal del canal en configuraciones de chorro de pared o la concentración local en la superficie de la sonda de detección en configuraciones tubulares y de celda delgada (Ilustración 19) donde se mantiene una condición de flujo tangencial (41).

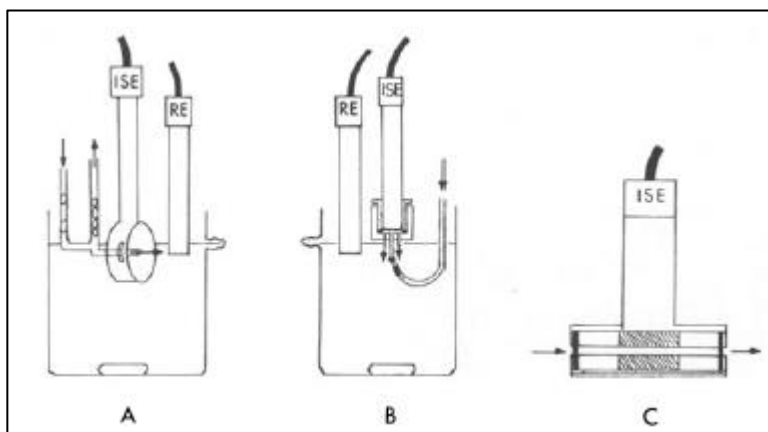


**Ilustración 19: Modos generales de acoplamiento de ESI en sistemas de flujo continuo (a) En el modo de detección de chorro de pared, la zona de muestra que fluye golpea la superficie del electrodo perpendicularmente. (b) En electrodos tubulares y (c) de celda delgada, la muestra fluye tangencialmente a la superficie del electrodo. Extraído de (41).**

Los detectores potenciométricos pueden caracterizarse como dispositivos de detección de superficies, lo que implica la adopción de una distribución de concentración radial reproducible (40).

Cualquiera sea el caso, se requieren electrodos robustos en los métodos de análisis hidrodinámicos. Los materiales utilizados para construir una superficie ESI físicamente robusta varían desde membranas líquidas y polímeros conductores hasta materiales cerámicos y metales (40).

También son posibles varios conjuntos de electrodos de flujo continuo, algunos de los cuales se muestran en la Ilustración 20 (42).



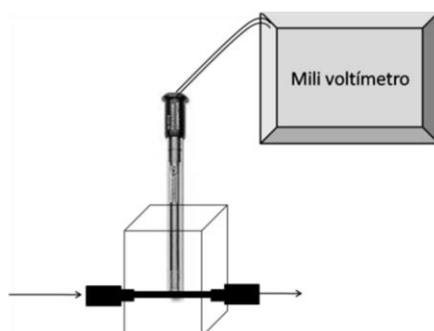
**Ilustración 20: Conjuntos de electrodos de flujo continuo: (A) Electrodo de "piruleta" de flujo continuo (43). (B) Tapa de flujo convencional (43). (C) Electrodo tubular de flujo continuo. Extraído de (44).**

Para el diseño que se presenta en esta Tesis, los sensores son electrodos selectivos a iones combinados donde el electrodo de referencia es interno (un cilindro interior) y la membrana selectiva está dispuesta en un círculo de 1 cm de diámetro aproximadamente que es la base del cilindro exterior, ver Ilustración 21.



**Ilustración 21: Forma de los electrodos combinados a ion nitrato, cloruro y fluoruro. Extraído de (18).**

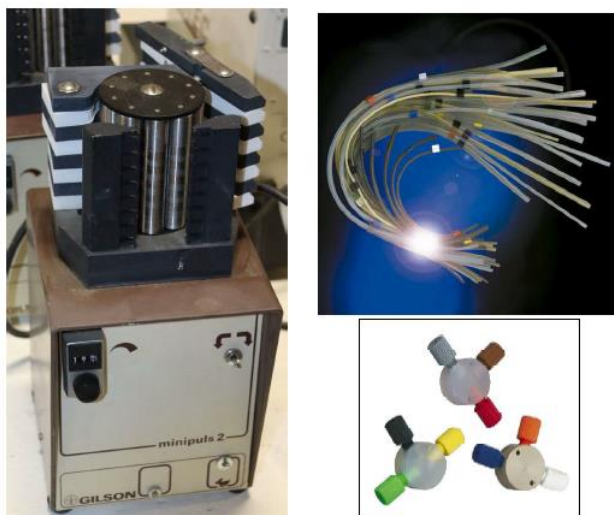
Con esta geometría para el ESI, el diseño más apropiado es el de la Ilustración 22. El ancho del canal dentro del acrílico es de 0,8 mm para mantener el flujo laminar.



**Ilustración 22: Diseño de la celda de acrílico**

### 3.4 Optimización de velocidad del flujo para bomba Gilson Minipuls 2

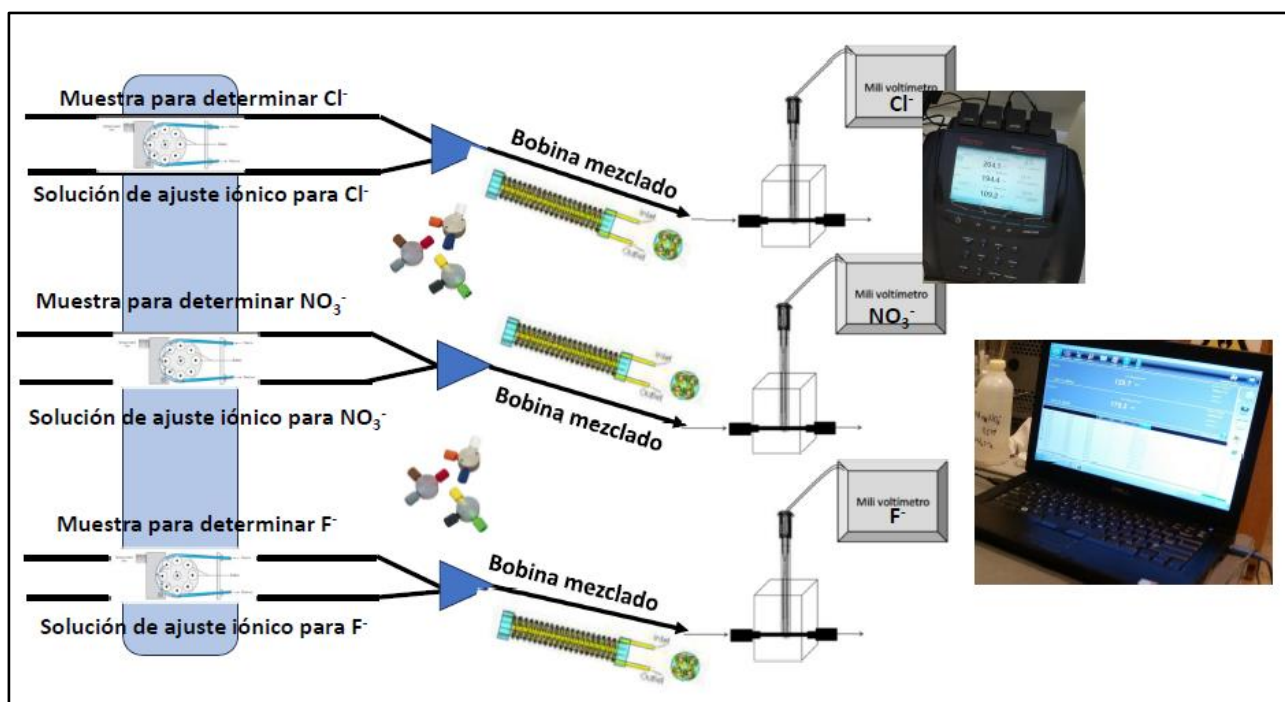
Las soluciones fueron impulsadas por una bomba peristáltica Gilson Minipuls 2 equipada con tubos de bombeo Tygon®. Para conectar los diferentes componentes del sistema se utilizó tubería de teflón PFA de 0,8 mm de diámetro interno y se utilizaron terminales y conectores Cheminert (Valco). Se estudió la optimización con tres velocidades de la bomba peristáltica, al 30%, 60% y 90% (del valor máximo de capacidad de trabajo) y se compararon los resultados en términos de tiempo de respuesta del electrodo y mililitros de descarte obtenido.



**Ilustración 23:** Foto de Bomba Gilson, tubos flexibles y conectores utilizados.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Diseño de celda y optimización de parámetros de flujo



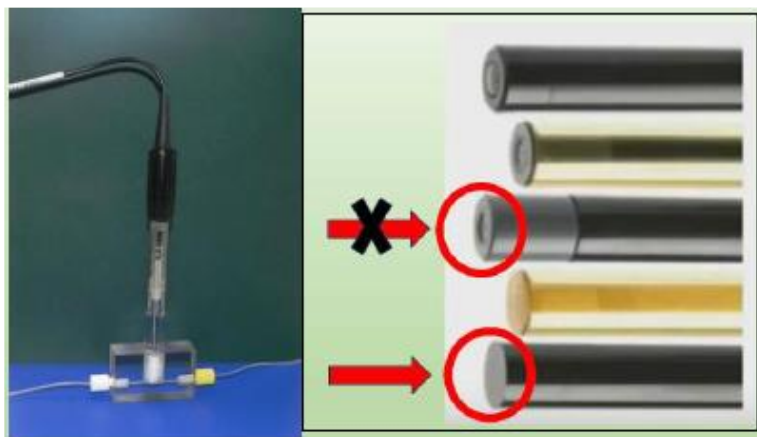
**Ilustración 24:** Esquema representando el sistema en flujo desarrollado en este trabajo.

#### 4.1.1 Construcción de la celda

Tomando en cuenta la geometría de los electrodos selectivos a iones comerciales a utilizar, las celdas fueron construidas en acrílico por artesanos locales muy idóneos, Ilustración 25.



**Ilustración 25:** Celda de acrílico con tubos de Teflon PFA de 0,8 mm de diámetro interno y conectores



**Ilustración 26:** *Izquierda: Celda de acrílico (canales de 0,8 mm) y electrodo selectivo a ion nitrato con tubos de Teflon PFA de 0,8 mm de diámetro interno y conectores. Derecha: Configuración adecuada del electrodo selectivo para el sistema en flujo*

Tan relevante es la celda de acrílico adecuada a la geometría del electrodo que, cuando se rompió el primer electrodo a ion nitrato utilizado (ver Ilustración 26) a finales del año 2013 se evaluó, en conjunto con las directoras de tesis del momento, adquirir otro electrodo ya que faltaba aún establecer algunas cifras de mérito. Se compró un electrodo a ion nitrato Cole Parmer P/N 27505-12 combinado con membrana reemplazable y Kit de membrana de repuesto que contenía 3 cartuchos de membrana, juntas tóricas (arandelas), solución de llenado interna y solución de llenado de referencia (P/N 27505-62). La geometría de este nuevo electrodo era levemente diferente ya que tenía la membrana sostenida con una tapa roscada para poder intercambiar las membranas en caso de deterioro. El sistema en flujo no funcionó con este nuevo material, aunque las pruebas en Batch indicaban que estaba en desempeño. En ese momento no se veía la forma de resolución del problema y el desarrollo de los experimentos se suspendieron. En el año 2018 realizando un curso de Electroanálisis en facultad de Ciencias, se destacó la relevancia de las superficies de trabajo y ese concepto resolvió la problemática. La superficie efectiva de este nuevo electrodo se disminuía levemente para aplicar el Batch, pero en flujo no permitía realizar la determinación. En el año 2022 la Profesora Mariela Pistón habilitó la compra de otro electrodo selectivo a ion nitrato combinado, pero con las mismas características que el primero y eso produjo resultados comparables y se logró finalizar los experimentos varios años después.

#### 4.1.2 Optimización de velocidad del flujo para la bomba Gilson Minipuls 2

Se estudió la optimización con tres velocidades de la bomba peristáltica, al 30%, 60% y 90% y se compararon los resultados en términos de tiempo de respuesta del electrodo y mililitros de descarte obtenido, los resultados se muestran en la Tabla 1

**Tabla 1: Respuesta de los electrodos a la variación del % de velocidad y medida del descarte final del sistema.**

| % velocidad<br>Bomba Gilson | t de análisis (min.)<br>Electrodo NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | t de análisis (min.)<br>Electrodo Cl <sup>-</sup> | t de análisis (min)<br>Electrodo F <sup>-</sup> | Descarte del<br>sistema en mL |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|
| 30                          | 1                                                              | 2                                                 | 1                                               | 25                            |
| 60                          | 1                                                              | 1,5                                               | 1                                               | 51                            |
| 90                          | 4                                                              | 1,5                                               | 1                                               | 78                            |

En base a este resultado se eligió trabajar al 30% de la velocidad de la bomba ya que el tiempo de estabilización es semejante y se produce menos descarte.

#### 4.1.3 Determinación del flujo del sistema.

La determinación del flujo del sistema fue empírica tomando en cuenta la velocidad de la bomba peristáltica, ya establecida y los materiales involucrados.

Se utilizaron tubos para bomba peristáltica de Tygon® ya que ningún reactivo es corrosivo en particular, de doble tope amarillo para ingreso de la muestra y doble tope rojo para el ingreso de las respectivas soluciones de ajuste iónico para los 3 sistemas.

Al ingreso al tubo de Tygon® se ensamblan unos 10 cm de tubo flexible de Teflon PFA de 0,8 mm (capilar), luego se ajusta a la bomba peristáltica con sus topes y a la salida 20 cm de tubo flexible de 0,8 mm de espesor lleva tanto la solución de ajuste iónico (Tygon® doble tope rojo) como la muestra (Tygon® doble tope amarillo) para combinarse en un conector en forma de T y luego pasa por una bobina de mezclado de 50 cm donde se homogeniza

adecuadamente para fluir en un tubo flexible de 10 cm hasta la entrada del detector, celda de acrílico con el electrodo a ion selectivo. Desde el otro extremo de la celda de acrílico 10 cm más de tubo flexible llevan la solución al descarte. En el recipiente final se mide el pH y si se cumple la condición que  $6 < \text{pH} < 8$  se descarta por pileta, en caso contrario se neutraliza y descarta.

La configuración para los 3 electrodos es la misma por lo que el flujo es el mismo y tiene el valor de  $4,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  para cada uno.

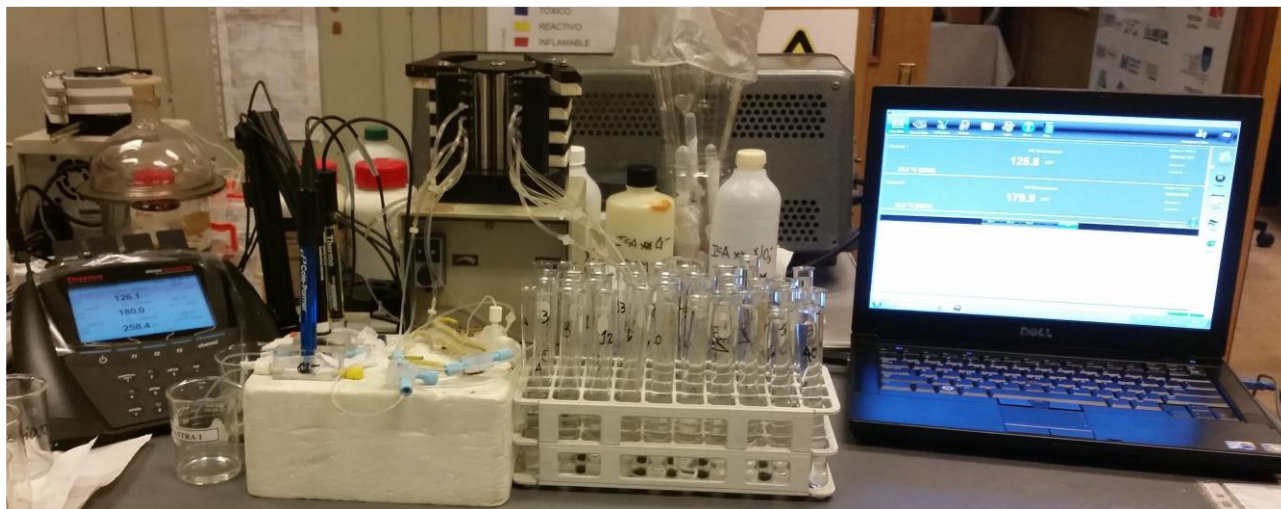
El sistema integrado usa 6 canales en la bomba peristáltica de los cuáles 3 quedan fijos, que corresponden a las soluciones de ajuste iónico para cada electrodo selectivo. Estas soluciones están dispuestas en botellas, en cantidad suficiente, e ingresan al sistema, cuando se enciende la bomba, desde los capilares conectados al tubo Tygon® con ambos topes rojos como se estableció anteriormente. Los otros 3 canales (tubos Tygon® con ambos topes amarillos) corresponden al ingreso de la muestra para cada electrodo. Luego de realizada la verificación de la condición de desempeño para los electrodos selectivos con el menor número de puntos (2), se juntan esos canales para introducir la muestra.

## **4.2 Adquisición de datos desde el medidor Orion Versa Star por medio del software y procesamiento de señales.**

El sistema integrado con los 3 electrodos en la modalidad del software de Medición cronometrada, obtiene medidas cada 5 segundos como se describió anteriormente para caracterizar completamente el sistema en flujo.

Esta funcionalidad del software no es tan conveniente cuando la medición se realiza en Batch ya que la medida entre muestras es más distante en el tiempo y la infraestructura para la medición es mayor. Se requiere de un volumen mayor de muestras, agregado de la solución de ajuste iónico en cada recipiente, plancha para agitación, entre otros.

En el sistema integrado para las medidas en flujo se pueden disponer todas las soluciones en tubos de ensayo dentro de una gradilla, como se ve en la Ilustración 27.



**Ilustración 27: Foto del sistema integrado midiendo 20 muestras con software Star.Com**

Los capilares de ingreso de muestra irán desde las soluciones patrón (P1 y P2) para cada electrodo, pasando por el enjuague con agua purificada en un recipiente dispuesto para ello, hasta la introducción al tubo de ensayo con la muestra correspondiente. Entre muestras se alterna con el enjuague con agua purificada.

La determinación simultánea del contenido de nitrato, cloruro y fluoruro en 20 muestras con las respectivas curvas de calibración se exporta en un Excel de 2 columnas y 2935 filas para una duración de 1 hora y 20 minutos de medidas.

La primera columna corresponde al tiempo expresado en horas, minutos y segundos (hh:mm:ss) por triplicado para cada electrodo. La segunda a los valores de diferencia de potenciales asociados a las medidas y al enjuague con agua purificada tipo I según ASTM. Las señales desde las primeras celdas hasta cercana a la mil corresponden al electrodo ubicado en el medidor 1, en este caso el de Fluoruro, en el medidor 2 está el del Cloruro (medidas desde mil hasta 2 mil) y el ubicado en el medidor 3 está el de Nitrato (medidas desde 2 mil hasta tres mil). Este ejemplo explica la forma en que se adquieren los resultados en el sistema en flujo integrado desarrollado y los datos en bruto se anexan (Anexo I).

Trabajar con esa cantidad de información luce engorroso, pero, si se grafica la señal de

potencial en función del tiempo en las unidades (hh:mm:ss) se obtienen 3 gráficos muy aprovechables en cuanto a sus resultados. Se muestran impresiones en pdf de esos tres gráficos en Excel para cada analito en las Ilustraciones 28, 29 y 30.

Los puntos P1 y P2 señalados corresponden a los puntos patrón 1 y patrón 2, ver Tabla 2.

La señalización M1 hasta M20 corresponde a los intervalos de valores de potencial para cada una de las 20 muestras.

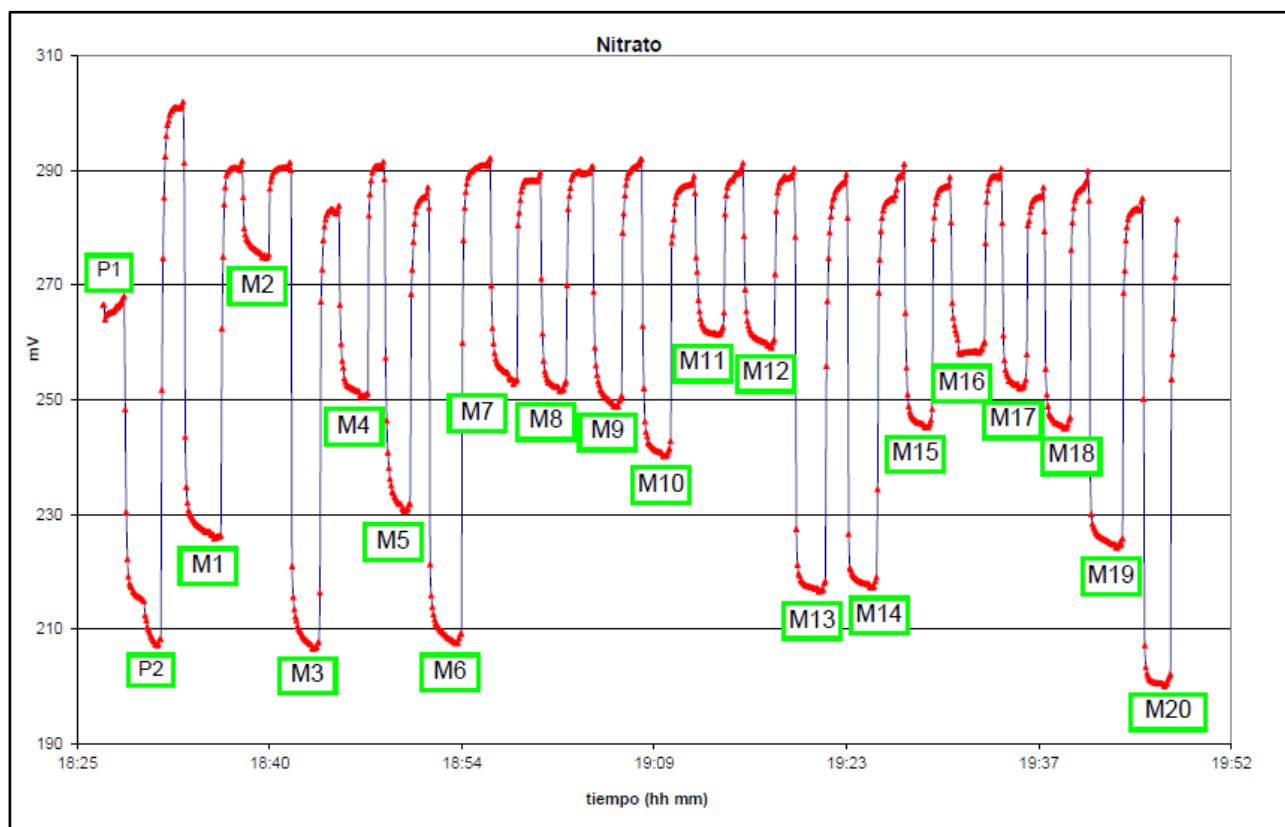
Se puede observar que la señal obtiene otros valores de mayor potencial que no están señalados, eso corresponde a intercalar agua purificada (lavado) mientras por el otro capilar fluye la solución de ajuste iónico.

**Tabla 2: Se indican las concentraciones para los Patrones de las Ilustraciones 28,29 y 30.**

| [Patrones] | Nitrato ( $\text{mgNO}_3\text{-Kg}^{-1}$ ) | Cloruro ( $\text{mgCl}^-\text{Kg}^{-1}$ ) | Fluoruro ( $\text{mgF}^-\text{Kg}^{-1}$ ) |
|------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| P1         | 10                                         | 10                                        | 0,1                                       |
| P2         | 100                                        | 100                                       | 1                                         |

Para calcular las concentraciones de las 20 muestras se procede de la forma que se describe a continuación.

Se realiza una curva de calibración tomando 3 valores de diferencia de potencial (mV1, mV2 y mV3), desde el gráfico en Excel en el entorno del máximo valor de P1 (con una diferencia de 15 segundos) y se promedia para vincular con la concentración de P1. Se procede de la misma forma para obtener el valor promedio de las señales para P2.



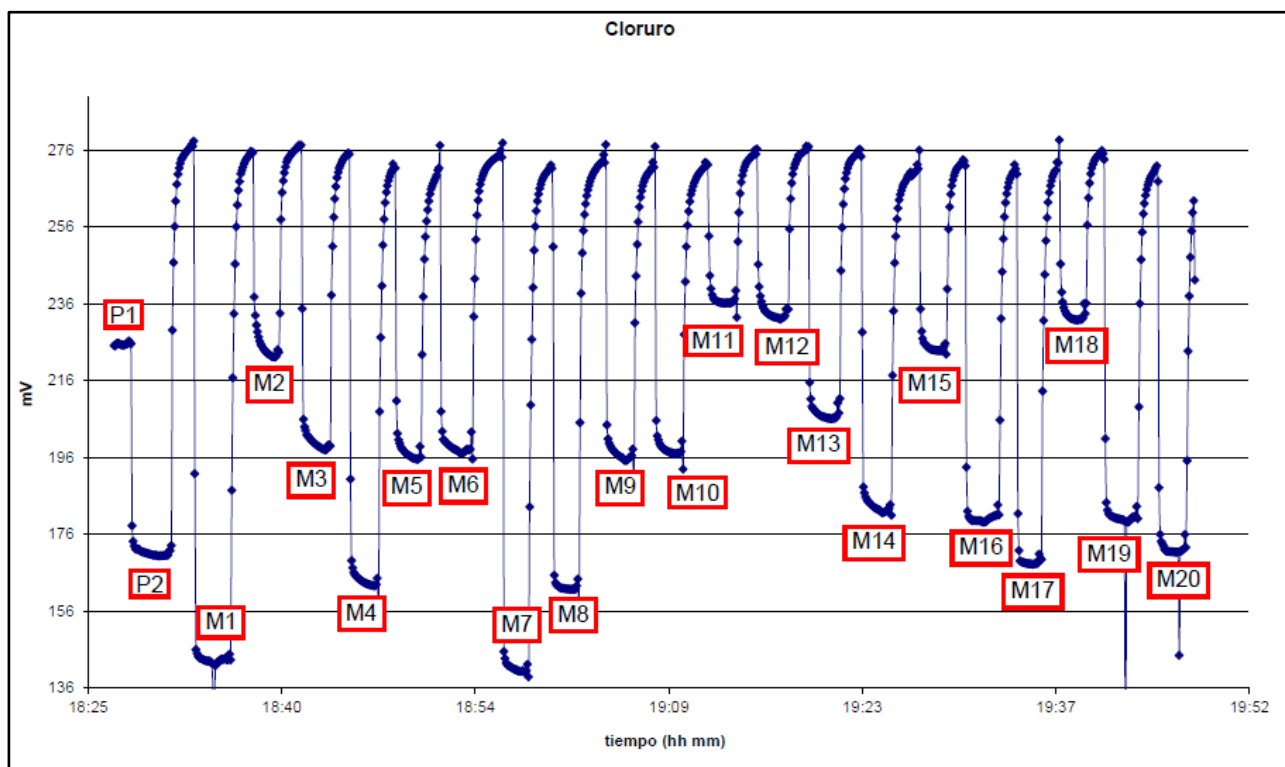
**Ilustración 28:** Gráfico de tiempo de adquisición de datos (cada 5 s) en función de  $E$  (mV) para electrodo de nitrato en flujo.

Se aplica el mismo criterio para trasladar los valores promedio de señales para las muestras e interpolar en la curva de calibración realizada. Ver Tabla 3 con valores para este ejemplo.

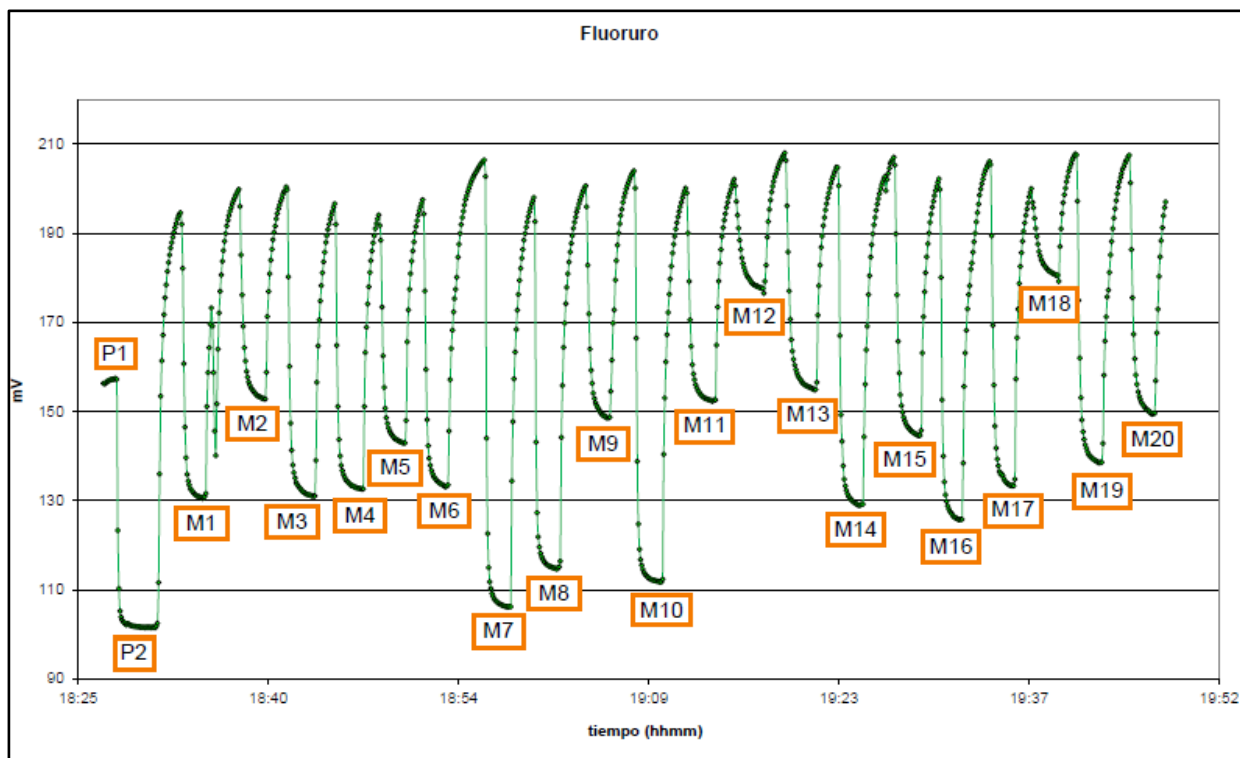
**Tabla 3:** Parámetros del sistema en flujo ejemplificado con los cálculos como se explicitó en el texto.

| Curva calibración                    | Nitrato | Cloruro | Fluoruro |
|--------------------------------------|---------|---------|----------|
| Pendiente (mV)                       | 57,3    | 54,8    | 55,5     |
| Ordenada (mV)                        | 323,1   | 280,2   | 101,6    |
| desempeño:<br>Pend = $(56 \pm 4)$ mV | SÍ      | SI      | SI       |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS



**Ilustración 29:** Gráfico de tiempo de adquisición de datos (cada 5 s) en función de  $E$  (mV) para electrodo de cloruro en flujo.



**Ilustración 30:** Gráfico de tiempo de adquisición de datos (cada 5 s) en función de  $E$  (mV) para electrodo de fluoruro en flujo.

### 4.3 Optimización de parámetros para el electrodo a ion nitrato en flujo.

#### 4.3.1 Curva de calibración para nitrato e informe de resultados

Para realizar los cálculos se armó y validó una planilla electrónica en Excel que se utiliza para los datos en Batch y para el sistema integrado en flujo.

En la Tabla 4 se presenta la curva de calibración desde la preparación de la solución Stock a partir de la sal de nitrato de potasio y la preparación de las diluciones desde ese Stock en masa con agua purificada para el sistema en flujo. Como se indicó, la mínima cantidad de puntos de la curva para verificar linealidad es 3 por lo que se realizan 4 puntos abarcando el entorno de los valores del intervalo esperado para el analito en la muestra.

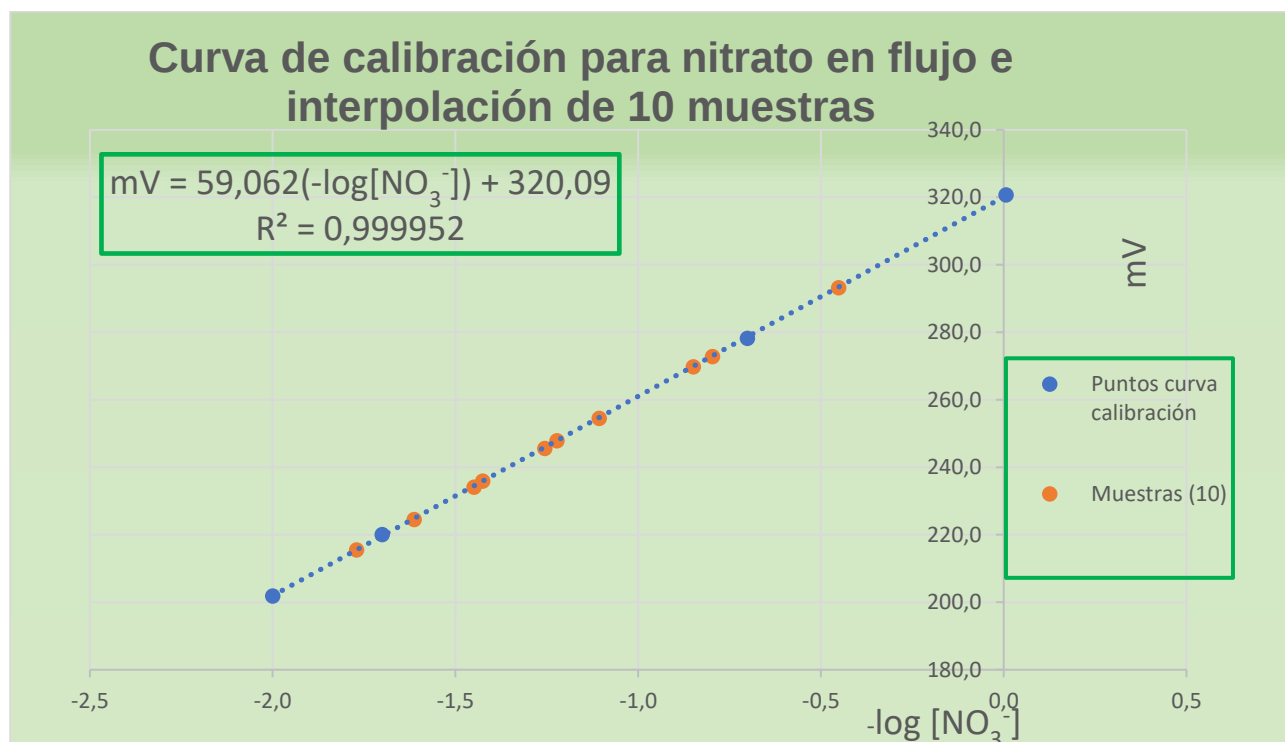
El registro de las señales se transcribe desde el software del equipo Star.Com o Hyperterminal. Se cumple que las señales son promediables para las medidas de la curva y las muestras. Se realizó la medida de 10 muestras.

**Tabla 4: Resultados experimentales para la curva de calibración para nitrato en flujo**

|                                              |             |                                                 |          |                             |          |                                                                                                        |           |           |
|----------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|----------|-----------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Marca                                        | Merck       |                                                 |          | PF KNO <sub>3</sub> (g/mol) | 101,1032 | Las señales en mV se registran con el programa <b>Star.Com</b> o <b>Hyperterminal</b> y se transcriben |           |           |
| Lote                                         | A0029163924 |                                                 |          | PF NO <sub>3</sub> (g/mol)  | 62,0049  |                                                                                                        |           |           |
| Pureza (%)                                   | 99,5        |                                                 |          |                             |          |                                                                                                        |           |           |
| m KNO <sub>3</sub> pesada (g) =              | 0,1625      | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)= |          | 99,846                      |          |                                                                                                        |           |           |
| Stock (mgNO <sub>3</sub> ·kg <sup>-1</sup> ) | [Nitrato] = | 993,132                                         |          |                             |          |                                                                                                        |           |           |
| curva:                                       | m toma(g)   | m final(g)                                      | [patrón] | -log [NO3]                  | mV prom. | mV1 curva                                                                                              | mV2 curva | mV3 curva |
| 1                                            | 0,0499      | 50,1659                                         | 0,9871   | 0,0056                      | 321      | 317,0                                                                                                  | 320,0     | 325,0     |
| 5                                            | 0,2634      | 52,0065                                         | 5,030    | -0,7016                     | 278      | 278,2                                                                                                  | 278,2     | 278,2     |
| 50                                           | 2,5286      | 49,9875                                         | 50,24    | -1,7010                     | 220      | 220,0                                                                                                  | 220,0     | 220,0     |
| 100                                          | 5.1215      | 50.8362                                         | 100.05   | -2.0002                     | 202      | 201.8                                                                                                  | 201.8     | 201.8     |

**Tabla 5: Resultados experimentales para 10 muestras con nitrato en flujo**

| muestra | mV1   | mV2   | mV3   | mVprom | -log [NO <sub>3</sub> ] | [NO <sub>3</sub> ](mgNO <sub>3</sub> ·kg <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------|-------|-------|--------|-------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1       | 224,4 | 224,3 | 224,8 | 224,5  | -1,6                    | 41,5                                                     |
| 2       | 235,8 | 236,0 | 235,9 | 235,9  | -1,4                    | 26,6                                                     |
| 3       | 293,2 | 293,0 | 293,4 | 293,2  | -0,5                    | 2,9                                                      |
| 4       | 234,0 | 233,8 | 234,5 | 234,1  | -1,4                    | 28,6                                                     |
| 5       | 272,9 | 272,4 | 273,0 | 272,8  | -0,8                    | 6,3                                                      |
| 6       | 245,6 | 245,3 | 245,9 | 245,6  | -1,3                    | 18,3                                                     |
| 7       | 254,3 | 254,4 | 254,7 | 254,5  | -1,1                    | 12,9                                                     |
| 8       | 269,4 | 269,9 | 269,9 | 269,7  | -0,8                    | 7,1                                                      |
| 9       | 247,7 | 247,8 | 247,9 | 247,8  | -1,2                    | 16,8                                                     |
| 10      | 215,6 | 215,3 | 215,5 | 215,5  | -1,8                    | 59,1                                                     |



**Ilustración 31: Curva de calibración para nitrato por sistema en flujo e interpolación 10 muestras.**

En la curva de calibración, los valores ajustan a un modelo lineal, su valor de pendiente es de 59,06 mV (en desempeño). Abarca un amplio rango lineal de 1 a 100  $\text{mgNO}_3\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Parámetros operativos comparados entre sistema en Batch y flujo para el electrodo selectivo a ion $\text{NO}_3^-$

Las condiciones de trabajo para el sistema en flujo respecto al sistema en Batch se presentan en la siguiente Tabla 6.

**Tabla 6 Condiciones de trabajo para ESI en Batch comparado con ESI en flujo para nitrato.**

| Parámetros operativos                                                                      |                   |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                                                                                            | Análisis en flujo | Análisis en <i>Batch</i> |
| Flujo ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )                                                  | 4,3               |                          |
| Volumen Residuo generado (mL)                                                              | 6                 | 30                       |
| Tiempo de análisis (minutos)                                                               | 1                 | 3                        |
| Tiempo de análisis es el tiempo requerido por el instrumento para estabilizar la respuesta |                   |                          |

La frecuencia de muestreo que habilita el sistema en flujo integrado por los 3 electrodos es de 20 muestras/hora excluyendo las soluciones para los puntos de calibración (mínimo 2), teniendo presente que el ingreso de muestra es manual, (como ya se describió, el capilar que se traspasa a los tubos de ensayo con las muestras) y la necesidad de una etapa de lavado entre muestras.

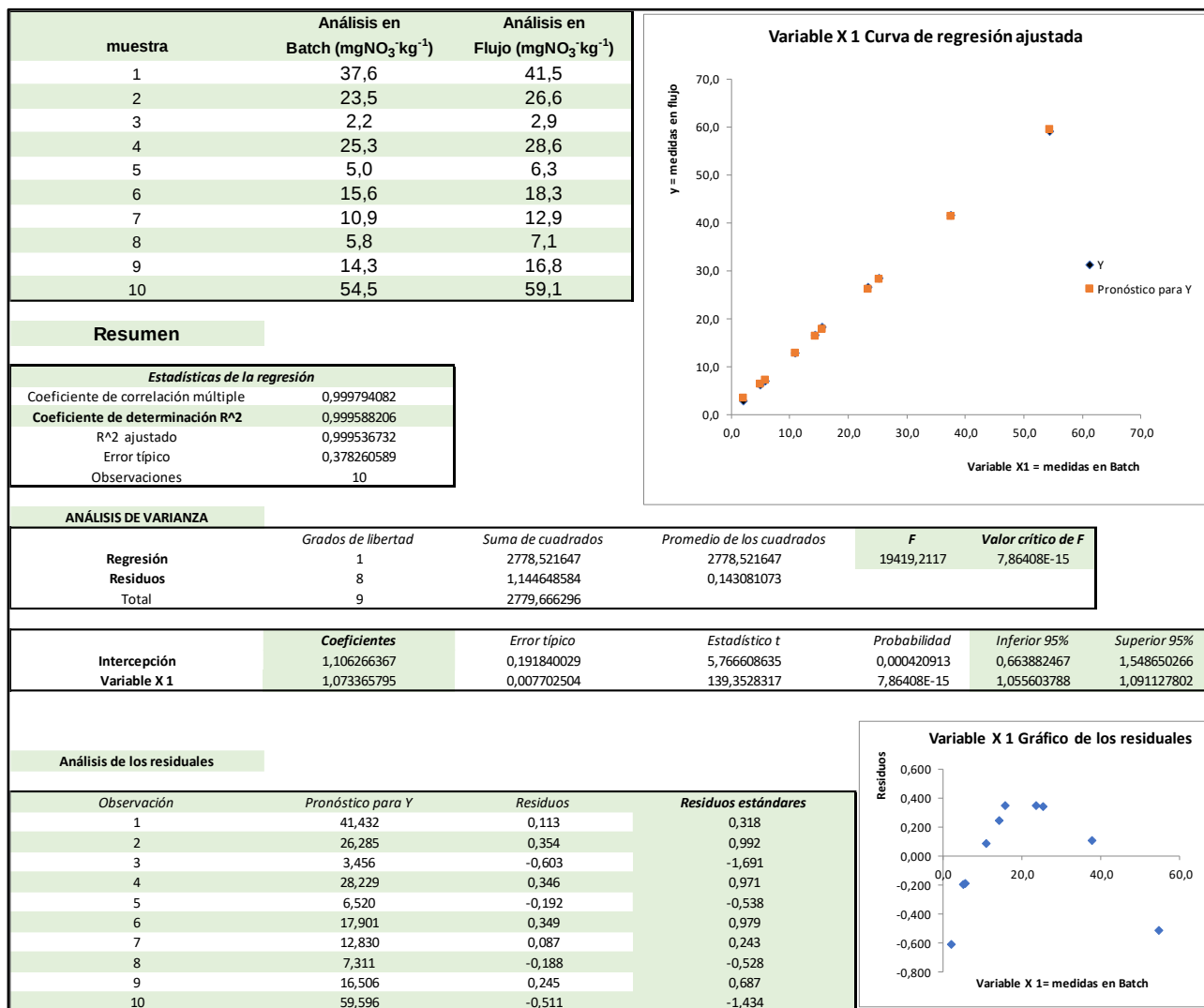
#### **4.3.3 Análisis de regresión para comparar resultados de Batch y flujo para el electrodo a ion $\text{NO}_3^-$**

Se comparan los resultados de las 10 muestras en flujo y en Batch por análisis de regresión.

##### **Nota del autor**

Para realizar difusión de estos y otros resultados, se presentó póster en el 2° CUQA 2012 y 3° ENAQUI 2013, ver Anexos II y III. En esas oportunidades se aplicó el ensayo de comparación de resultados apareados (38) ya descrito.

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS



**Ilustración 32: Comparación de resultados para la determinación de nitrato, metodología Batch tomada como variable x1 respecto a la metodología desarrollada en flujo con el uso de rectas de regresión y análisis de residuos.**

Como se puede ver en la Ilustración 32, realizando una curva de regresión ajustada para comparar el resultado de dos métodos para determinar nitrato potenciométricamente, metodología Batch tomada como variable x1 respecto a la metodología desarrollada en flujo indica que los resultados son iguales ya que los valores calculados para la ordenada en el origen (a) y la pendiente de la curva (b) se encuentran dentro de los límites de confianza para a y b, al 95% de nivel de significación (39).

Se utiliza la prueba del F de Fisher. Si se cumple que el valor crítico de F es inferior al valor F, significa que hay una relación entre x e y (de manera que el cuadrado medio de la regresión es mucho más grande que el cuadrado medio residual) (39).

Respecto al análisis de los residuos, se cumple que más del 95% de los residuos estandarizados se encuentran en el intervalo  $[-1.96, 1.96]$  y como se ve en el gráfico, la distribución entorno al valor cero es aleatoria (39).

#### 4.3.4 LOD y LOQ para el electrodo selectivo a ion nitrato en el sistema en flujo

Se aplicó la metodología que propone la IUPAC (21) para calcular los límites de detección para electrodos a ion selectivo en Batch, y aunque este es un sistema en flujo con las diferencias ya vistas, proporcionó una metodología aceptable.

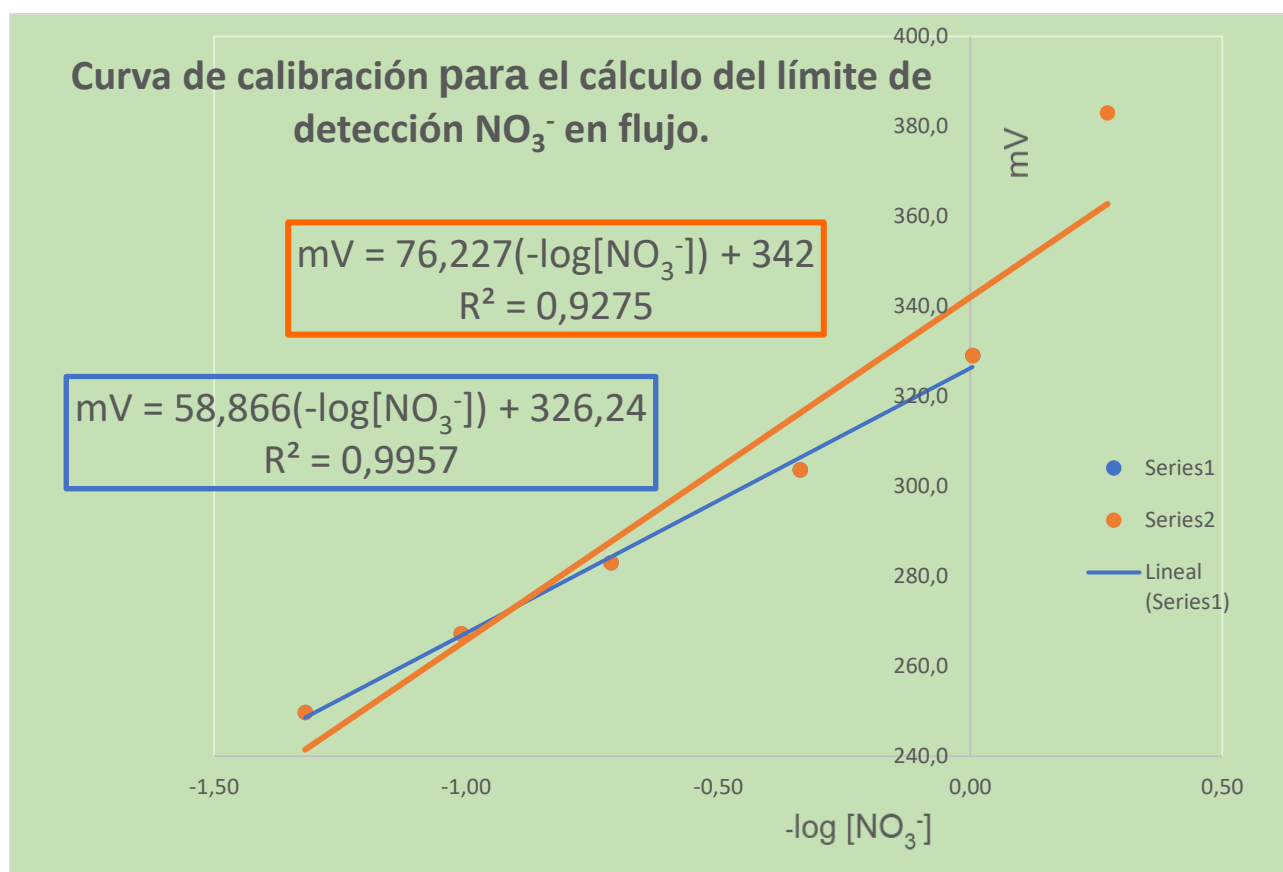
Se preparó una curva de calibración con 6 puntos y los siguientes valores de concentración 0,5; 1; 2; 5; 10 y 20 expresado en  $\text{mgNO}_3\text{-kg}^{-1}$ , se presenta en la Tabla 7.

**Tabla 7: Curva de calibración extendida para cálculo de LOD para ESI nitrato en flujo.**

|                                              |             |                                                 |                             |            |          |                                                                                                           |           |           |               |
|----------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|---------------|
| Marca                                        | Merck       |                                                 | PF KNO <sub>3</sub> (g/mol) |            | 101,1032 | Las señales en mV se registran con el programa<br><b>Star.Com</b> o <b>Hyperterminal</b> y se transcriben |           |           |               |
| Lote                                         | A0029163924 |                                                 | PF NO <sub>3</sub> (g/mol)  |            | 62,0049  |                                                                                                           |           |           |               |
| Pureza (%)                                   | 99,5        |                                                 |                             |            |          |                                                                                                           |           |           |               |
| m KNO <sub>3</sub> pesada (g) =              | 0,1625      | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)= |                             | 99,846     |          |                                                                                                           |           |           |               |
| Stock (mgNO <sub>3</sub> ·kg <sup>-1</sup> ) | [Nitrato] = | 993,132                                         |                             |            |          |                                                                                                           |           |           |               |
| curva:                                       | m toma(g)   | m final(g)                                      | [patrón]                    | -log [NO3] | mV       | mV1 curva                                                                                                 | mV2 curva | mV3 curva | Desv.Estándar |
| 0,5                                          | 0,0531      | 98,7564                                         | 0,534                       | 0,2723     | 383      | 386,0                                                                                                     | 385,0     | 378,0     | 4,36          |
| 1                                            | 0,0498      | 49,9786                                         | 0,990                       | 0,0045     | 329      | 326,0                                                                                                     | 333,0     | 328,0     | 3,61          |
| 2                                            | 0,1086      | 49,5896                                         | 2,175                       | -0,3374    | 304      | 304,6                                                                                                     | 303,5     | 302,9     | 0,86          |
| 5                                            | 0,2634      | 50,6523                                         | 5,164                       | -0,7130    | 283      | 283,6                                                                                                     | 282,9     | 282,5     | 0,56          |
| 10                                           | 0,5149      | 49,9875                                         | 10,230                      | -1,0099    | 267      | 267,3                                                                                                     | 267,4     | 266,8     | 0,32          |
| 20                                           | 1,0678      | 50,8362                                         | 20,860                      | -1,3193    | 250      | 249,6                                                                                                     | 249,8     | 249,6     | 0,12          |

La respuesta es lineal hasta  $1 \text{ mgNO}_3\text{-kg}^{-1}$  con un valor de pendiente aceptable (Serie 1) para su desempeño. Cuando a la curva de calibración se incorpora el valor de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  la pendiente queda fuera de desempeño con un valor de 76,2 mV (Serie 2) se muestra en la Ilustración 33 y la desviación estándar grande indica respuesta inestable (ver Tabla 7).

Esta condición se comenta en el documento de IUPAC (21) que dice “Si la determinación de puntos de datos por debajo del límite práctico de detección es problemática (tiempo de respuesta demasiado largo, reproducibilidad muy mala, etc.), se debe trazar una línea paralela al eje x a través del valor potencial medio medido en la solución de menor concentración (1° patrón, en este caso la solución de  $0,5 \text{ mgNO}_3^{-1}\text{Kg}^{-1}$ ), en lugar de trazar una línea a través de algunos datos en la región curva del gráfico de calibración”. Para cumplir con esta indicación, en la planilla entonces se sacó el valor de potencial del 1° patrón, con lo que se modificó el valor de pendiente y ordenada en la curva y esos valores de potencial se utilizaron como muestras para extrapolar obteniendo el valor del Límite de detección para Nitrato que es  $0,11 \text{ mgNO}_3^{-}\text{kg}^{-1}$  (ver Tabla 8).



**Ilustración 33: Gráfico de curvas de calibración para el cálculo de LOD para ESI a nitrato en flujo.**

La IUPAC no hace referencia al cálculo del Límite de cuantificación así que se considera arbitrariamente el menor valor de concentración que cumple con la linealidad de la curva,

límite inferior de respuesta lineal (LIRL ya descrito), por lo que el Límite de cuantificación es  $1,0 \text{ mgNO}_3^-\text{kg}^{-1}$  para el sistema diseñado en flujo.

**Tabla 8: Extrapolación de los valores de potencial (E) para LOD de nitrato por ESI en flujo.**

| N° muestra | mV1   | mV2   | mV3   | mVprom | $-\log [\text{NO}_3^-]$ | $[\text{NO}_3^-](\text{mgNO}_3^-\text{kg}^{-1})$ |
|------------|-------|-------|-------|--------|-------------------------|--------------------------------------------------|
| LOD        | 386,0 | 385,0 | 378,0 | 383    | 0,9643                  | <b>0,11</b>                                      |

#### 4.3.5 Características de desempeño del método integrado en flujo para nitrato

La precisión instrumental se estimó a partir de la dispersión de las 3 señales para cada medida, su valor oscila entre 1,1% para los valores más diluidos de solución patrón y muestras y 0,05% para concentraciones mayores a  $20 \text{ mgNO}_3^-\text{kg}^{-1}$ .

**Tabla 9: Características de desempeño del método ESI para nitrato en flujo.**

| Parámetro      |                                                    | Sistema integrado en flujo para Nitrato                                                                               | Criterios de aceptación                                |
|----------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Linealidad     | Pendiente<br>Intercepto<br>$R^2$                   | 57,3<br>315<br>0,998                                                                                                  | $R^2 > 0,95$                                           |
| Sensibilidad   | IC 95% (pendiente)                                 | 54,8 a 59,7                                                                                                           | $56 \pm 4$                                             |
| Veracidad      | Comparación con Cromatografía Iónica (15 muestras) | Análisis de regresión (ver Ilustración 33)                                                                            | Aceptable                                              |
| Precisión      | n = 6 (en 5 curvas cal)                            | $0,6 < \text{R.S.D}(\%) < 2,4$                                                                                        | $\text{R.S.D.}(\%) < 5$                                |
| Interferencias | Ion Cloruro                                        | Método Ion interferente $\longleftrightarrow$<br>$[\text{mgCl}^-\text{kg}^{-1}]/[\text{mgNO}_3^-\text{kg}^{-1}] > 17$ | Sistema en flujo aporta $[\text{mgCl}^-\text{L}^{-1}]$ |
| LOD            | $\text{mgNO}_3^-\text{kg}^{-1}$                    | 0,11                                                                                                                  | VMP = 50 (M.S.P. de UNIT-ISO 833:2008)                 |
| LOQ            | $\text{mgNO}_3^-\text{kg}^{-1}$                    | 1,0                                                                                                                   | VMP = 50 (M.S.P. de UNIT-ISO 833:2008)                 |

La precisión del método se obtuvo a partir de los resultados obtenidos de 6 repeticiones de una muestra por cada curva de calibración (repetibilidad). En cada oportunidad que se rearmó el sistema íntegro (5 veces) se realizó una curva de calibración y se comprobó la repetibilidad para cada una de esas curvas de calibración. Los valores de R.S.D oscilan entre 0,6% y 2,4% (ver Tabla 9).

#### **4.3.6 Análisis de regresión para comparar resultados por cromatografía iónica y flujo para 15 muestras con $\text{NO}_3^-$ .**

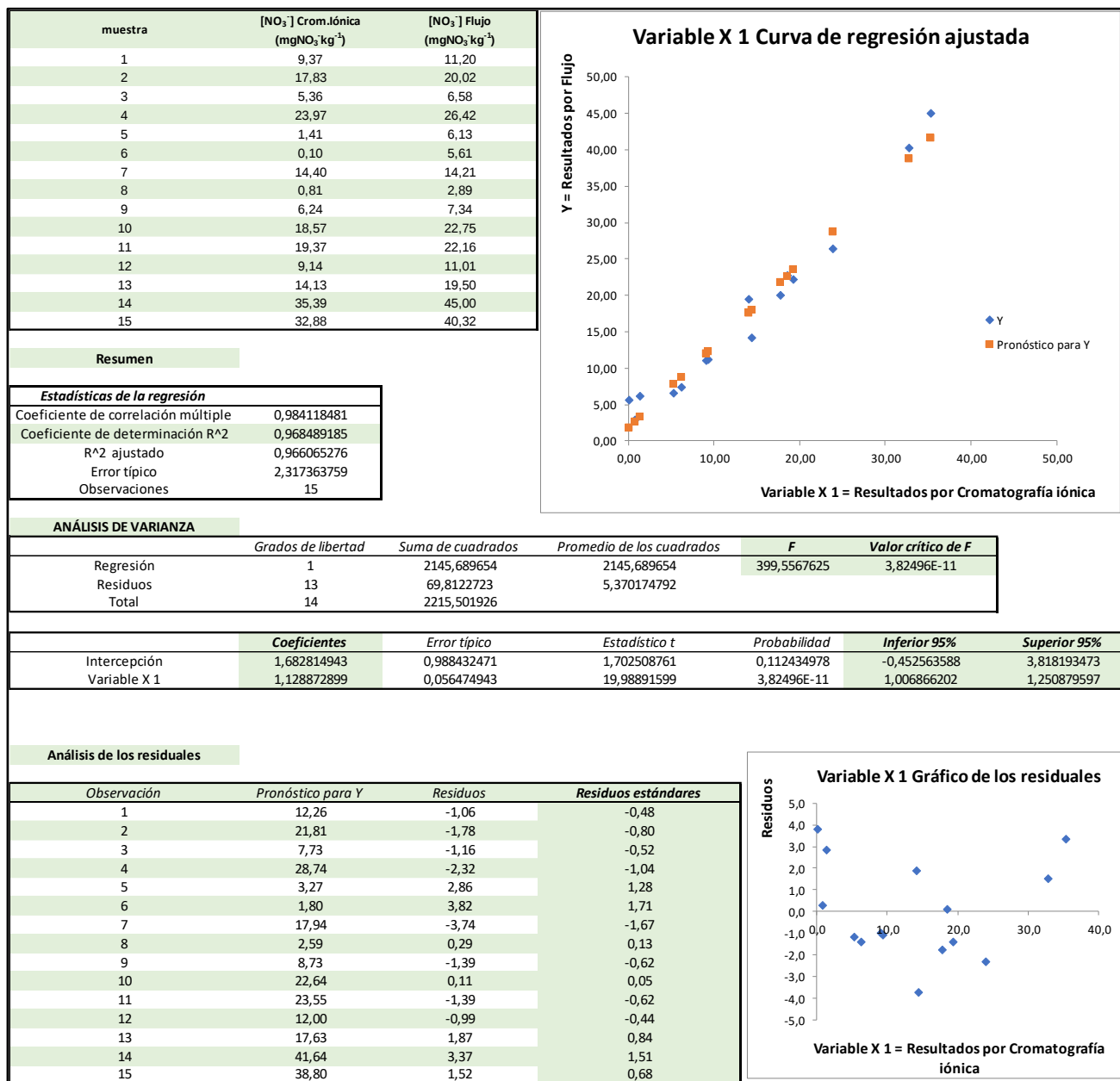
En la Ilustración 34 se puede ver la curva de regresión ajustada para comparar el resultado de dos métodos para determinar nitrato para 15 muestras.

La cromatografía iónica, metodología de referencia (19) tomada como variable  $x_1$  respecto a la metodología desarrollada en flujo indica que los resultados son iguales ya que los valores calculados para la ordenada en el origen ( $a$ ) y la pendiente de la curva ( $b$ ) se encuentran dentro de los límites de confianza para  $a$  y  $b$ , al 95% de nivel de significación (39).

Se realiza la prueba F de Fisher. Si se cumple que el valor obtenido en la prueba es menor que el valor crítico de la tabla de Fisher, para un nivel de confianza del 95% y de acuerdo con los grados de libertad entonces se concluye que existe una relación entre  $x$  e  $y$ , (el cuadrado medio de la regresión es mucho más grande que el cuadrado medio residual) (39).

Respecto al análisis de los residuos, se cumple que más del 95% de los residuos estandarizados se encuentran en el intervalo  $[-1.96, 1.96]$  y como se ve en el gráfico, la distribución entorno al valor cero es aleatoria (39).

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS



**Ilustración 34: Comparación de resultados de la determinación de nitrato para 15 muestras, la metodología cromatografía iónica tomada como variable x1 respecto a la metodología desarrollada en flujo con el uso de rectas de regresión y análisis de residuos.**

#### 4.3.7 Interferencias al electrodo a ion nitrato en el sistema en flujo integrado.

El electrodo selectivo a ion nitrato es el único de los tres del sistema que tiene la posibilidad de sufrir interferencias tomando en consideración el tipo de muestra, agua de red de la zona Metropolitana de Montevideo.

En condiciones normales esta situación es poco común ya que se requiere que la concentración del ion cloruro, expresada como Cl sea 17 veces mayor a la concentración de nitrato expresada como  $\text{NO}_3$  para interferir (18).

Pero ocurrió, en abril del año pasado (2023) después de la extensa sequía en esta región, las muestras que se incorporaban al sistema en flujo empezaron a dar valores de cloruro muy por encima del límite ( $250 \text{ mgCl}\cdot\text{L}^{-1}$  según la norma UNIT 833:2008) y se realizó un estudio de esta situación (45).

En ese trabajo se comprobó la presencia del “Efecto matriz” debido a la presencia del cloruro por medio de la comparación de pendiente en la curva de calibración (ver Tabla 10)

**Tabla 10: Comparación de pendientes en curvas de calibración para electrodo a nitrato en flujo**

| Curva calibración                                                     | Patrones externos<br>(en agua tipo I ASTM e ISA 0,15 M) | Saturación por el interferente<br>(en $760 \text{ mgCl}\cdot\text{kg}^{-1}$ e ISA 0,15 M) |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Puntos de curva calibración<br>( $\text{mgNO}_3\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 4 (5,10,50 y 100)                                       | 4 (5,10,50 y 100)                                                                         |
| Repeticiones de curvas                                                | 6                                                       | 6                                                                                         |
| Valor promedio de pendientes                                          | 53,9 (Nernstiana)                                       | 38,4 ( subNernstiana)                                                                     |
| Desviación estándar pendientes                                        | 0,86 (varianzas homogéneas)                             | 0,51 (varianzas homogéneas)                                                               |
| Aplicado el ensayo t para la<br>comparación de las pendientes         | Distintas → “efecto matriz” (*)                         | Distintas → “efecto matriz” (*)                                                           |

(\*) El “efecto matriz” consiste en una disminución o aumento de la respuesta instrumental del analito debido a la presencia de otros componentes. En este caso la comprobación de **interferencia multiplicativa** del cloruro ya que las pendientes son diferentes.

Aplicando el método de saturación por el interferente (basado en agregar exceso del interferente tanto a los patrones como a las muestras) se logró realizar la determinación de nitrato en 12 muestras de agua de red con concentraciones de cloruro superiores a  $600 \text{ mgCl}\cdot\text{L}^{-1}$  (ver Anexo IV).

Por el diseño del dispositivo de análisis en flujo, la metodología de saturación por el interferente es muy conveniente ya que sólo requiere agregar el interferente (solución cloruro) en la concentración adecuada para superar la presencia de la interferencia, al canal por el cual se incorpora el ISA (solución de ajuste iónico, sulfato de amonio en este caso), mientras que otras metodologías como las adiciones estándar resultan mucho más engorrosas y lentas.

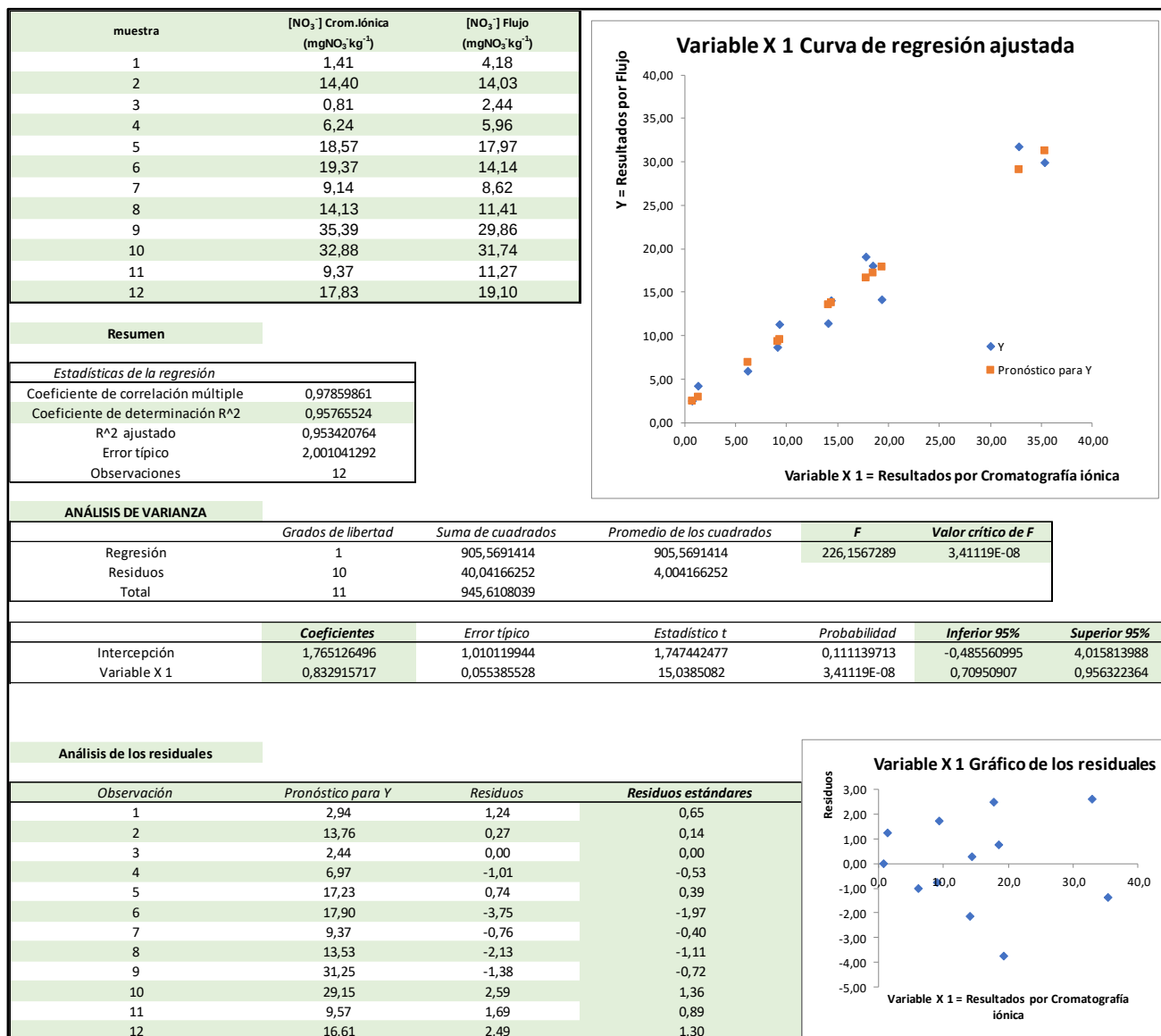
En este caso partiendo del supuesto que la concentración de cloruro estaría como máximo en  $700\text{mgCl}^{-1}$  se realizó el estudio con  $760\text{mgCl}^{-1}$  y produjo resultados aceptables.

Se descarta por supuesto, para el sistema en flujo, el agregado de la solución *buffer* que se utiliza para la determinación de nitrato por el electrodo a ion selectivo en Batch, ya que se forma  $\text{AgCl}$  insoluble y es absolutamente inviable para el sistema en flujo.

En la Ilustración 35 se muestra que la aplicación de la metodología fue aceptable, ya que cumple que la pendiente tiende a 1 y la ordenada a 0 dentro de los límites de confianza.

Se realiza la prueba F de Fisher. Si se cumple que el valor obtenido en la prueba es menor que el valor crítico de la tabla de Fisher, para un nivel de confianza del 95% y de acuerdo con los grados de libertad entonces se concluye que existe una relación entre x e y, (el cuadrado medio de la regresión es mucho más grande que el cuadrado medio residual) (39).

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS



**Ilustración 35: Comparación del método desarrollado para detectar nitrato por ESI en flujo con interferencia de cloruro respecto a la medida por un método de referencia, cromatografía iónica por análisis de regresión.**

#### 4.4 Optimización de parámetros para el electrodo a ion cloruro en flujo.

##### 4.4.1 Curva de calibración e informe de resultados

Para realizar los cálculos se armó y validó una planilla electrónica en Excel que se utiliza para los datos en Batch y para el sistema integrado en flujo.

En la Tabla 11 se presenta la curva de calibración desde la preparación de la solución Stock a partir de la sal de cloruro de sodio y la preparación de las diluciones desde ese Stock en masa con agua purificada para el sistema en flujo. Como se indicó, la mínima cantidad de puntos de la curva para verificar linealidad es 3 por lo que se realizan 4 puntos abarcando el entorno de los valores del intervalo esperado para el analito en la muestra.

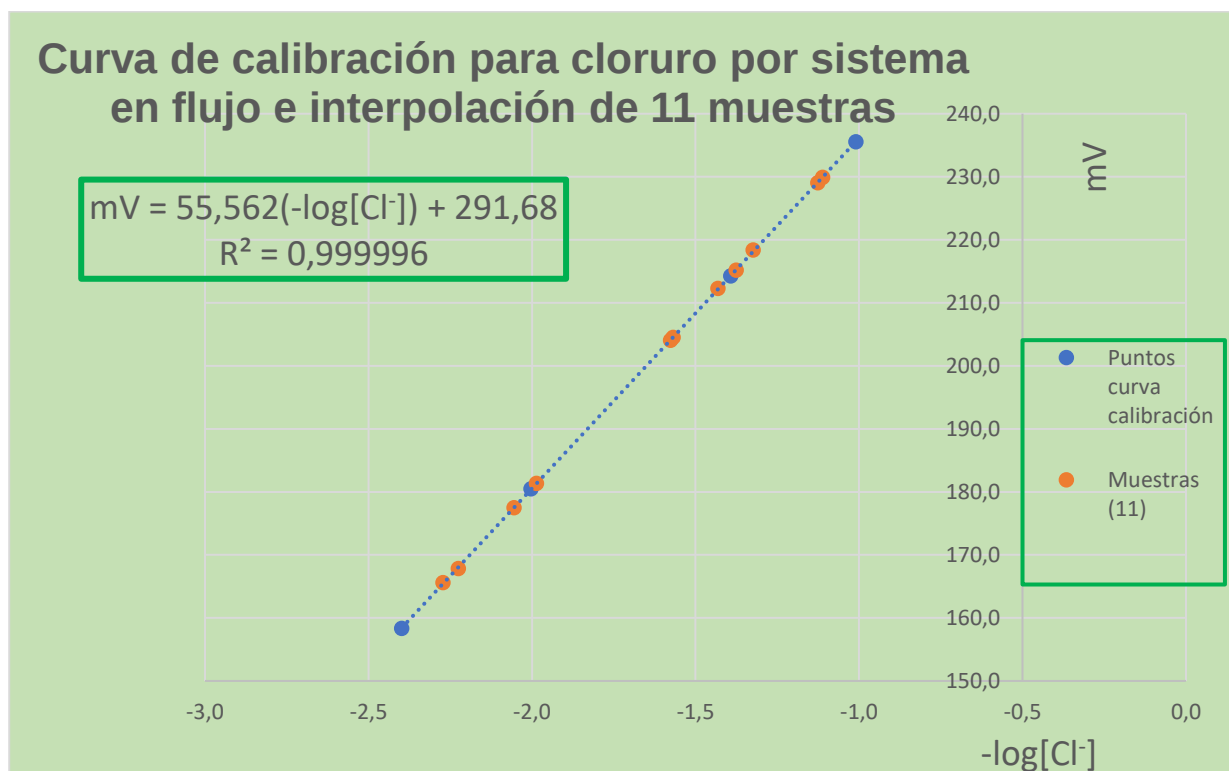
El registro de las señales se transcribe desde el software del equipo Star.Com o Hyperterminal. Se cumple que las señales son promediables para las medidas de la curva y las muestras. Se realizó la medida de 11 muestras.

**Tabla 11: Resultados experimentales para la curva de calibración para cloruro en flujo**

|                                    |             |                                                 |          |                 |         |                                                                                                        |           |           |  |
|------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|----------|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|--|
| Marca                              | Merck       |                                                 |          | PF NaCl (g/mol) | 58,443  | Las señales en mV se registran con el programa <b>Star.Com</b> o <b>Hyperterminal</b> y se transcriben |           |           |  |
| Lote                               | -           |                                                 |          | PF Cl (g/mol)   | 35,453  |                                                                                                        |           |           |  |
| Pureza (%)                         | 99,9        |                                                 |          |                 |         |                                                                                                        |           |           |  |
| m NaCl <small>pesada</small> (g) = | 0,1636      | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)= |          |                 | 48,4608 |                                                                                                        |           |           |  |
| Stock (mgCl .kg <sup>-1</sup> )    | [Cloruro] = | 2045,87                                         |          |                 |         |                                                                                                        |           |           |  |
| curva:                             | m toma(g)   | m final(g)                                      | [patrón] | -log [Cl]       | mVprom  | mV1 curva                                                                                              | mV2 curva | mV3 curva |  |
| 10                                 | 0,2510      | 50,2325                                         | 10,223   | -1,0096         | 235,6   | 235,5                                                                                                  | 235,8     | 235,4     |  |
| 25                                 | 0,6049      | 50,0634                                         | 24,720   | -1,3930         | 214,3   | 214,2                                                                                                  | 214,5     | 214,1     |  |
| 100                                | 2,4652      | 50,0369                                         | 100,795  | -2,0034         | 180,5   | 180,4                                                                                                  | 180,2     | 180,8     |  |
| 250                                | 6,0507      | 49,4281                                         | 250,444  | -2,3987         | 158,3   | 158,4                                                                                                  | 158,5     | 158,1     |  |

**Tabla 12: Resultados experimentales para 11 muestras con cloruro en flujo**

| muestra | mV1   | mV2   | mV3   | mVprom | -log [Cl] | [Cl] (mgCl.kg <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------|-------|-------|--------|-----------|-------------------------------|
| 1       | 229,7 | 230,1 | 229,9 | 229,9  | -1,1      | 12,9                          |
| 2       | 181,2 | 181,5 | 181,3 | 181,3  | -2,0      | 96,8                          |
| 3       | 167,6 | 167,9 | 168,0 | 167,8  | -2,2      | 169,4                         |
| 4       | 204,2 | 203,9 | 204,1 | 204,1  | -1,6      | 37,7                          |
| 5       | 165,8 | 165,6 | 165,4 | 165,6  | -2,3      | 185,9                         |
| 6       | 212,3 | 212,5 | 212,1 | 212,3  | -1,4      | 26,8                          |
| 7       | 215,3 | 215,1 | 215,2 | 215,2  | -1,4      | 23,8                          |
| 8       | 218,4 | 218,7 | 218,1 | 218,4  | -1,3      | 20,8                          |
| 9       | 177,4 | 177,5 | 177,5 | 177,5  | -2,1      | 113,7                         |
| 10      | 204,4 | 204,6 | 204,5 | 204,5  | -1,6      | 37,1                          |
| 11      | 228,9 | 229,2 | 229,1 | 229,1  | -1,1      | 13,4                          |



**Ilustración 36:** Curva de calibración para cloruro con ESI en flujo e interpolación de 11 muestras.

De la curva de calibración realizada, el valor de pendiente es de 55,6 mV. Abarca un amplio rango lineal de 10 a 250 mgCl·kg<sup>-1</sup>. Se comparan estos resultados con Batch.

#### 4.4.2 Parámetros operativos comparados entre sistema ESI en Batch y ESI en flujo para ion Cl<sup>-</sup>

Las condiciones de trabajo para el sistema en flujo respecto al sistema en Batch se presentan en el siguiente cuadro (Tabla 13).

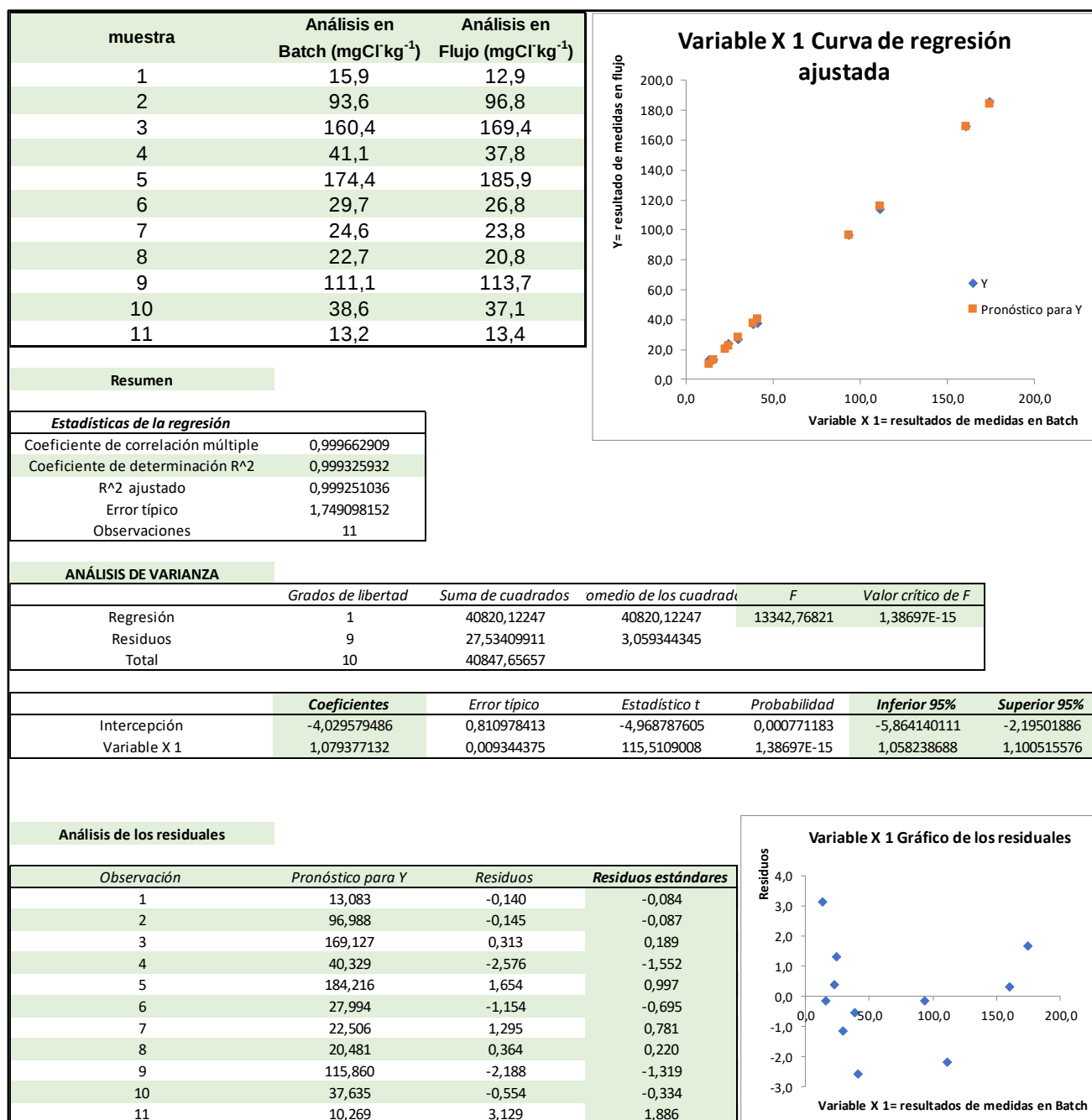
**Tabla 13:** Condiciones de trabajo para ESI en Batch comparado con ESI en flujo para cloruro.

| Parámetros operativos                                                                      |                   |                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
|                                                                                            | Análisis en flujo | Análisis en Batch |
| Flujo (mL.min <sup>-1</sup> )                                                              | 4,3               |                   |
| Volumen Residuo generado (mL)                                                              | 10                | 50                |
| Tiempo de análisis (minutos)                                                               | 2                 | 4                 |
| Tiempo de análisis es el tiempo requerido por el instrumento para estabilizar la respuesta |                   |                   |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

Se recuerda que la frecuencia de muestreo que habilita el sistema en flujo integrado por los 3 electrodos es de 20 muestras/hora excluyendo las soluciones para los puntos de calibración (mínimo 2), teniendo presente que el ingreso de muestra es manual.

#### 4.4.3 Análisis de regresión para comparar resultados de Batch y flujo para Cl<sup>-</sup>



**Ilustración 37: Comparación de resultados para la determinación de cloruro con ESI, metodología Batch tomada como variable x1 respecto a la metodología desarrollada en flujo con el uso de rectas de regresión y análisis de residuos.**

Como se puede ver en la Ilustración 37, realizando una curva de regresión ajustada para comparar el resultado de dos métodos para determinar cloruro potenciométricamente, metodología Batch tomada como variable  $x_1$  respecto a la metodología desarrollada en flujo indica que los resultados son iguales ya que los valores calculados para la ordenada en el origen ( $a$ ) y la pendiente de la curva ( $b$ ) se encuentran dentro de los límites de confianza para  $a$  y  $b$ , al 95% de nivel de significación (39).

Se realiza la prueba F de Fisher. Si se cumple que el valor obtenido en la prueba es menor que el valor crítico de la tabla de Fisher, para un nivel de confianza del 95% y de acuerdo con los grados de libertad entonces se concluye que existe una relación entre  $x$  e  $y$ , (el cuadrado medio de la regresión es mucho más grande que el cuadrado medio residual) (39).

Respecto al análisis de los residuos, se cumple que más del 95% de los residuos estandarizados se encuentran en el intervalo  $[-1.96, 1.96]$  y como se ve en el gráfico, la distribución entorno al valor cero es aleatoria (39).

#### 4.4.4 LOD y LOQ para el electrodo selectivo a ion cloruro en el sistema en flujo

Se aplicó la metodología que propone la IUPAC (21) para calcular los límites de detección para electrodos a ion selectivo en Batch, aunque este es un sistema en flujo con las diferencias ya vistas. Se preparó una curva de calibración con 6 puntos y los siguientes valores de concentración expresado en  $\text{mgCl}^-\text{Kg}^{-1}$ , 1; 5; 10; 25; 50 y 100., ver Tabla 14.

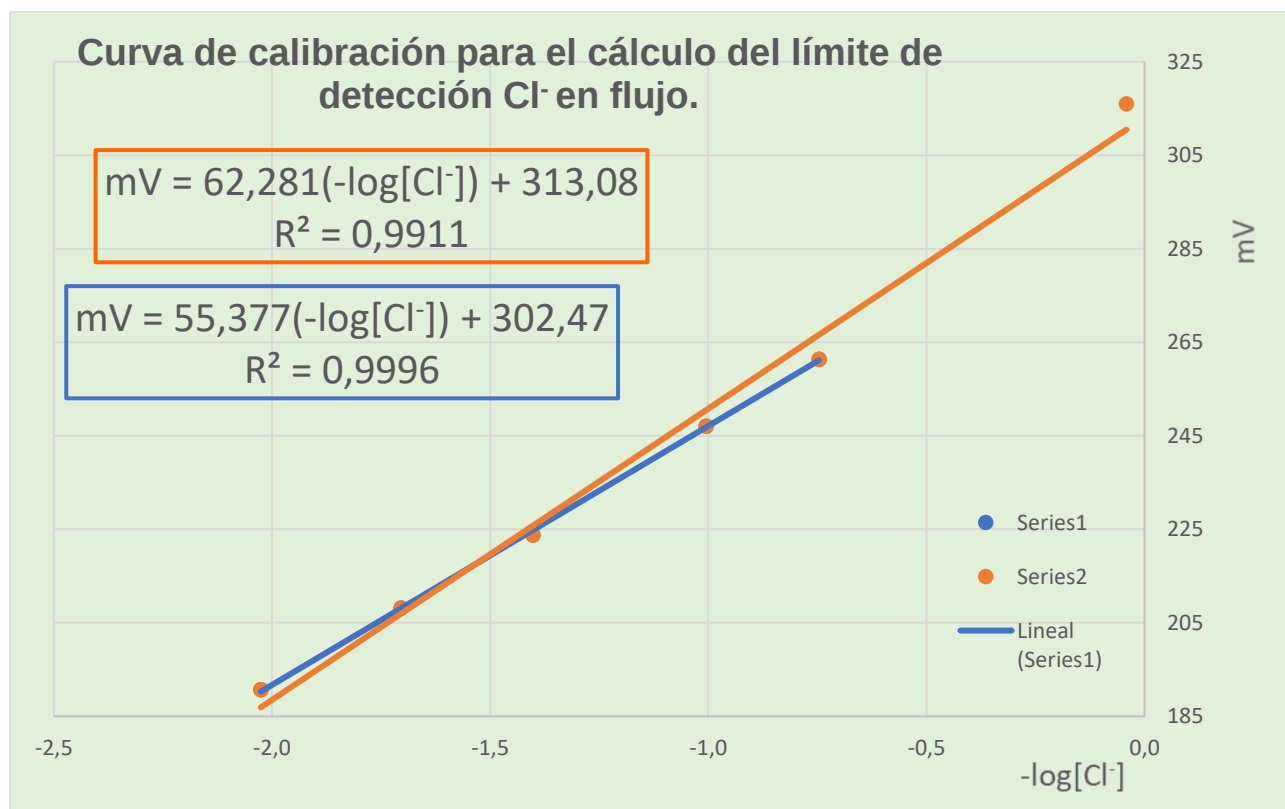
**Tabla 14: Curva de calibración extendida para cálculo de LOD para ESI cloruro en flujo.**

|                                              |             |                                                 |                 |           |                                                                                                        |           |           |           |               |
|----------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|-----------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Marca                                        | Merck       |                                                 | PF NaCl (g/mol) | 58,443    | Las señales en mV se registran con el programa <b>Star.Com</b> o <b>Hyperterminal</b> y se transcriben |           |           |           |               |
| Lote                                         | -           |                                                 | PF Cl (g/mol)   | 35,453    |                                                                                                        |           |           |           |               |
| Pureza (%)                                   | 99,9        |                                                 |                 |           |                                                                                                        |           |           |           |               |
| m NaCl pesada (g) =                          | 0,1636      | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)= |                 |           | 48,4608                                                                                                |           |           |           |               |
| Stock (mgCl <sup>-</sup> .kg <sup>-3</sup> ) | [Cloruro] = | 2045,87                                         |                 |           |                                                                                                        |           |           |           |               |
| curva:                                       | m toma(g)   | m final(g)                                      | [patrón]        | -log [Cl] | mV                                                                                                     | mV1 curva | mV2 curva | mV3 curva | Desv.Estándar |
| 1                                            | 0,0531      | 98,7564                                         | 1,100           | -0,0416   | 316                                                                                                    | 305,0     | 315,0     | 328,0     | 11,53         |
| 5                                            | 0,1402      | 51,4693                                         | 5,573           | -0,7461   | 261                                                                                                    | 259,8     | 261,5     | 262,9     | 1,55          |
| 10                                           | 0,2498      | 50,4568                                         | 10,129          | -1,0056   | 247                                                                                                    | 247,1     | 246,9     | 247,3     | 0,20          |
| 25                                           | 0,6353      | 51,4653                                         | 25,255          | -1,4023   | 224                                                                                                    | 223,9     | 223,6     | 223,8     | 0,15          |
| 50                                           | 1,2481      | 50,3983                                         | 50,665          | -1,7047   | 208                                                                                                    | 208,3     | 208,1     | 208,1     | 0,12          |
| 100                                          | 2,6589      | 51,2654                                         | 106,110         | -2,0258   | 191                                                                                                    | 190,8     | 190,7     | 190,6     | 0,10          |

Esta condición se comenta en el documento de IUPAC (21) que dice “Si la determinación de puntos de datos por debajo del límite de detección es problemática (tiempo de respuesta

demasiado largo, reproducibilidad muy mala, etc.), se debe trazar una línea paralela al eje x a través del valor potencial medio medido en la solución de menor concentración (1° patrón en este caso la solución de  $1 \text{ mgCl}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ), en lugar de trazar una línea a través de algunos datos en la región curva del gráfico de calibración". En la planilla entonces se sacó el valor de potencial del 1° patrón, con lo que se modificó el valor de pendiente y ordenada en la curva y esos valores de potencial se utilizaron como muestras para extrapolar obteniendo el valor del Límite de detección para cloruro que es  $0,57 \text{ mgCl}^{-1}\text{kg}^{-1}$  como muestra la Tabla 15.

La respuesta fue lineal y relativamente estable (ver desviación estándar) hasta  $5 \text{ mgL}^{-1}$  con un valor de pendiente aceptable. Cuando a la curva de calibración se incorpora el valor de  $1 \text{ mgL}^{-1}$  la pendiente queda fuera de desempeño con un valor de  $62,3 \text{ mV}$  y la desviación estándar muy grande que indica respuesta inestable, Ilustración 38.



**Ilustración 38: Gráfico de curvas de calibración para el cálculo de LOD para ESI a cloruro en flujo.**

La IUPAC no hace referencia al cálculo del Límite de cuantificación así que se considera arbitrariamente el menor valor de concentración que cumple con la linealidad de la curva y pendiente Nernstiana (LIRL), por lo que el LOQ es  $5,0 \text{ mgCl}^{-1}\text{kg}^{-1}$  para el Cl en el sistema en flujo.

**Tabla 15: Extrapolación de los valores de potencial (E) para LOD de cloruro por ESI en flujo.**

| muestra | mV1   | mV2   | mV3   | mVprom | $-\log [\text{Cl}^-]$ | $[\text{Cl}^-] (\text{mgCl}^{-1}\text{kg}^{-1})$ |
|---------|-------|-------|-------|--------|-----------------------|--------------------------------------------------|
| LOQ     | 305,0 | 315,0 | 328,0 | 316,0  | 0,2442                | <b>0,57</b>                                      |

#### 4.4.5 Características de desempeño del método integrado en flujo para cloruro

La precisión instrumental se estimó a partir de la dispersión de las 3 señales para cada medida, su valor oscila entre 0,6% para los valores más diluidos de solución patrón y muestras y 0,05% para concentraciones mayores a  $100 \text{ mgCl}^{-1}\text{kg}^{-1}$ .

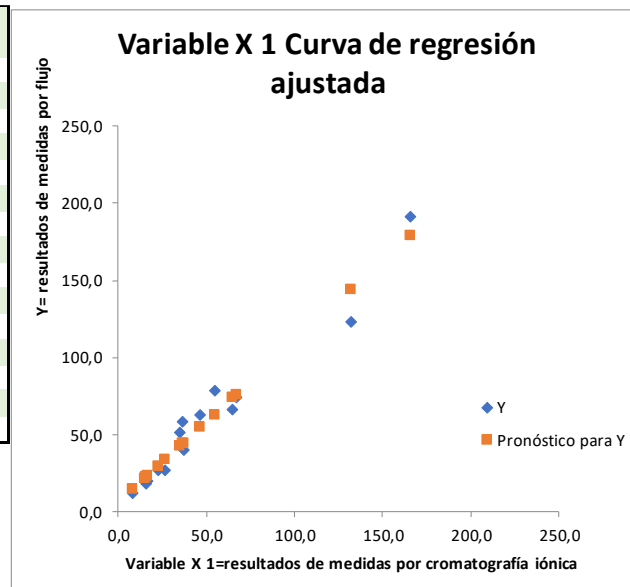
**Tabla 16: Características de desempeño del método ESI para cloruro en flujo.**

| Parámetro      |                                                                            | Sistema integrado en flujo para Cloruro | Criterios de aceptación                 |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Linealidad     | Pendiente<br>Intercepto<br>$R^2$                                           | 54,8<br>292<br>0,998                    | $R^2 > 0,95$                            |
| Sensibilidad   | IC 95% (pendiente)                                                         | 53,5 a 58,5                             | $56 \pm 4$                              |
| Veracidad      | Comparación con Crom. Iónica (15 muestras)                                 | Análisis de regresión (ver figura)      | Aceptable                               |
| Precisión      | $n = 6$ (para 5 curvas cal)                                                | $0,5 < \text{R.S.D}(\%) < 2,1$          | $\text{R.S.D.}(\%) < 5$                 |
| Interferencias | $[\text{OH}^-] / \text{pH} > 12$<br>Para $[\text{Cl}^-] = \text{LOQ Cl}^-$ | no aplica                               | -                                       |
| LOD            | $\text{mgCl}^{-1}\text{Kg}^{-1}$                                           | 0,57                                    | VMP = 250 (M.S.P. de UNIT-ISO 833:2008) |
| LOQ            | $\text{mgCl}^{-1}\text{Kg}^{-1}$                                           | 5,0                                     | VMP = 250 (M.S.P. de UNIT-ISO 833:2008) |

La precisión del método se obtuvo a partir de los resultados obtenidos de 6 repeticiones de una muestra por cada curva de calibración (repetibilidad). Se rearmó el sistema íntegro 5 veces, se realizó una curva de calibración y se comprobó la repetibilidad para cada una. Los valores de R.S.D oscilan entre 0,5% y 2,1% (ver Tabla 16).

#### 4.4.6 Análisis de regresión para comparar resultados por cromatografía iónica y flujo para 15 muestras con Cl<sup>-</sup>

| muestra | [Cl <sup>-</sup> ] Crom.Iónica<br>(mgCl <sup>-</sup> .kg <sup>-1</sup> ) | [Cl <sup>-</sup> ] Flujo<br>(mgCl <sup>-</sup> .kg <sup>-1</sup> ) |
|---------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1       | 132,5                                                                    | 123,4                                                              |
| 2       | 14,7                                                                     | 20,0                                                               |
| 3       | 22,6                                                                     | 27,1                                                               |
| 4       | 26,9                                                                     | 27,3                                                               |
| 5       | 46,8                                                                     | 63,3                                                               |
| 6       | 65,0                                                                     | 66,8                                                               |
| 7       | 66,9                                                                     | 74,7                                                               |
| 8       | 15,9                                                                     | 18,3                                                               |
| 9       | 8,4                                                                      | 12,6                                                               |
| 10      | 35,3                                                                     | 51,6                                                               |
| 11      | 37,0                                                                     | 40,6                                                               |
| 12      | 16,8                                                                     | 20,1                                                               |
| 13      | 165,8                                                                    | 191,6                                                              |
| 14      | 54,6                                                                     | 78,5                                                               |
| 15      | 36,6                                                                     | 59,0                                                               |



##### Resumen

| <b>Estadísticas de la regresión</b>          |             |
|----------------------------------------------|-------------|
| Coefficiente de correlación múltiple         | 0,978393794 |
| Coefficiente de determinación R <sup>2</sup> | 0,957254417 |
| R <sup>2</sup> ajustado                      | 0,953966295 |
| Error típico                                 | 10,20442391 |
| Observaciones                                | 15          |

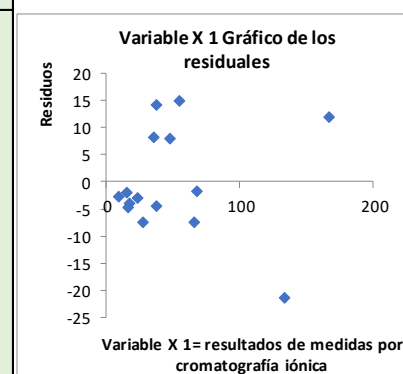
##### ANÁLISIS DE VARIANZA

|           | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Promedio de los cuadrados | F           | Valor crítico de F |
|-----------|--------------------|-------------------|---------------------------|-------------|--------------------|
| Regresión | 1                  | 30314,92276       | 30314,92276               | 291,1249871 | 2,7901E-10         |
| Residuos  | 13                 | 1353,693477       | 104,1302674               |             |                    |
| Total     | 14                 | 31668,61624       |                           |             |                    |

|              | Coefficientes | Error típico | Estadístico t | Probabilidad | Inferior 95% | Superior 95% |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| Intercepción | 6,426851438   | 4,023827949  | 1,597198369   | 0,134233619  | -2,266100342 | 15,11980322  |
| Variable X 1 | 1,043460063   | 0,06115558   | 17,06238515   | 2,7901E-10   | 0,911341464  | 1,175578661  |

##### Análisis de los residuales

| Observación | Pronóstico para Y | Residuos | Residuos estándares |
|-------------|-------------------|----------|---------------------|
| 1           | 144,681           | -21,319  | -2,168              |
| 2           | 21,787            | -1,762   | -0,179              |
| 3           | 30,053            | -2,992   | -0,304              |
| 4           | 34,493            | -7,223   | -0,735              |
| 5           | 55,302            | 7,962    | 0,810               |
| 6           | 74,218            | -7,441   | -0,757              |
| 7           | 76,250            | -1,564   | -0,159              |
| 8           | 23,053            | -4,729   | -0,481              |
| 9           | 15,205            | -2,555   | -0,260              |
| 10          | 43,264            | 8,295    | 0,844               |
| 11          | 45,011            | -4,426   | -0,450              |
| 12          | 23,945            | -3,843   | -0,391              |
| 13          | 179,443           | 12,111   | 1,232               |
| 14          | 63,418            | 15,112   | 1,537               |
| 15          | 44,643            | 14,374   | 1,462               |



**Ilustración 39: Comparación de resultados de la determinación de cloruro para 15 muestras, la metodología cromatografía iónica tomada como variable x1 respecto a la metodología desarrollada en flujo con el uso de rectas de regresión y análisis de residuos.**

En la Ilustración 39 se puede ver la curva de regresión ajustada para comparar el resultado de dos métodos para determinar cloruro para 15 muestras.

La cromatografía iónica tomada como variable  $x_1$  respecto a la metodología desarrollada en flujo indica que los resultados son iguales ya que los valores calculados para la ordenada en el origen ( $a$ ) y la pendiente de la curva ( $b$ ) se encuentran dentro de los límites de confianza para  $a$  y  $b$ , al 95% de nivel de significación (39).

La prueba F de Fisher muestra que el valor crítico de F es inferior del valor F, significa que no existe una diferencia significativa entre las medias de los grupos.

Respecto al análisis de los residuos, se cumple que más del 95% de los residuos estandarizados se encuentran en el intervalo  $[-1.96, 1.96]$  y como se ve en el gráfico, la distribución entorno al valor cero es aleatoria (39).

## **4.5 Optimización de parámetros para el electrodo a ion fluoruro en flujo.**

### **4.5.1 Curva de calibración e informe de resultados**

Para realizar los cálculos se armó y validó una planilla electrónica en Excel que se utiliza para los datos en Batch y para el sistema integrado en flujo.

En la Tabla 17 se presenta la curva de calibración desde la preparación de la solución Stock a partir de la sal de fluoruro de sodio y la preparación de las diluciones desde ese Stock en masa con agua purificada para el sistema en flujo. Se debe realizar una solución intermedia a partir del Stock de aproximadamente  $1000 \text{ mgF} \cdot \text{kg}^{-1}$  (ver Tabla 17).

El registro de las señales se transcribe desde el software del equipo Star.Com o Hyperterminal. Se cumple que las señales son promediables para las medidas de la curva y las muestras. Se realizó la medida de 6 muestras (Tabla 18).

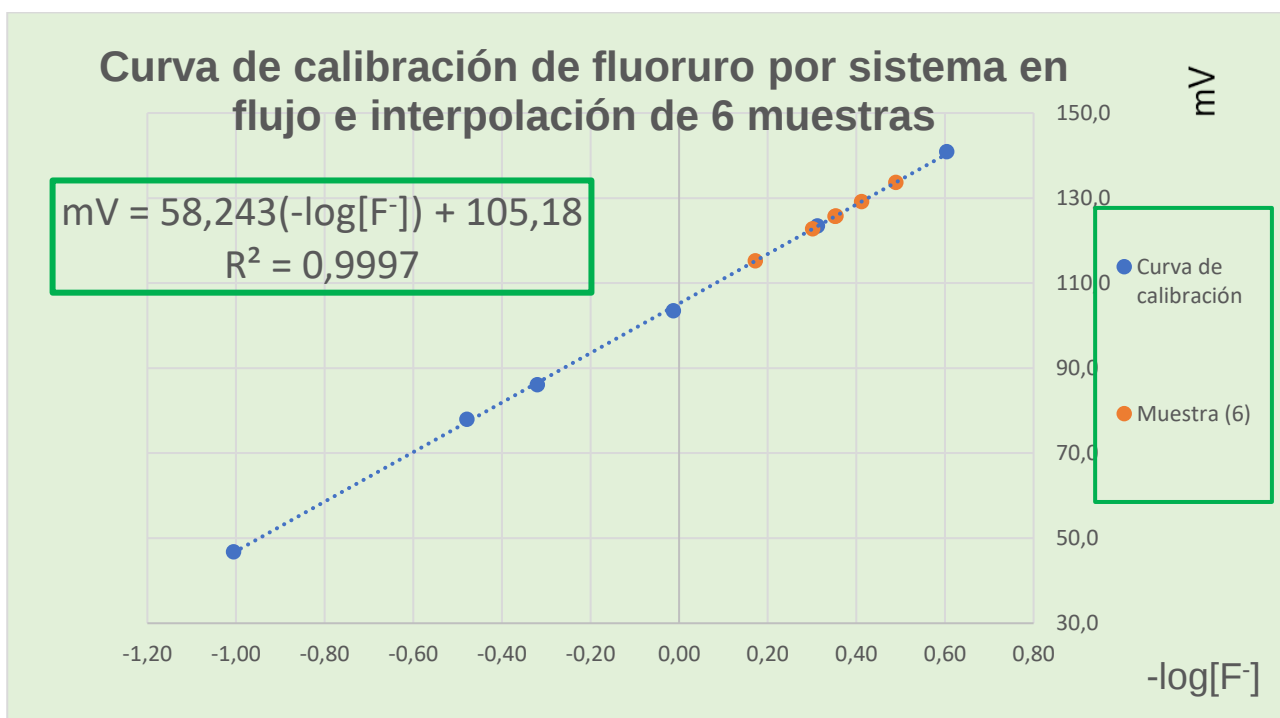
La curva de calibración da en desempeño, su valor de pendiente es de  $58,2 \text{ mV}$ . Abarca un amplio rango lineal de  $0,25$  a  $10 \text{ mgF} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Se comparan estos resultados con Batch, Ilustración 40.

**Tabla 17: Resultados experimentales para la curva de calibración para fluoruro en flujo.**

|                               |              |                                                 |                   |          |        |                                                                                                           |           |           |         |
|-------------------------------|--------------|-------------------------------------------------|-------------------|----------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|---------|
| Marca                         | Merck        |                                                 | PF NaF (g/mol)    |          | 41,988 | Las señales en mV se registran con el programa<br><b>Star.Com</b> o <b>Hyperterminal</b> y se transcriben |           |           |         |
| Lote                          | -            |                                                 | PFF (g/mol)       |          | 18,998 |                                                                                                           |           |           |         |
| Pureza (%)                    | 99,8         |                                                 |                   |          |        |                                                                                                           |           |           |         |
| m NaF <sub>pesada</sub> (g) = | 0,2189       | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)= |                   |          | 98,56  |                                                                                                           |           |           |         |
| Stock (mgF.kg-1)              | [Fluoruro] = | 1002,90                                         | m toma Stock (g)= |          | 2,5213 | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)=                                                           |           |           | 25,1496 |
| [Sol Int.1] =                 | 100,54       |                                                 |                   |          |        |                                                                                                           |           |           |         |
| curva:                        | m toma(g)    | m final(g)                                      | [patrón]          | -log [F] | mV     | mV1 curva                                                                                                 | mV2 curva | mV3 curva | DesvEst |
| 0,25                          | 0,1250       | 50,4873                                         | 0,2489            | 0,604    | 140,9  | 140                                                                                                       | 139,6     | 143       | 1,86    |
| 0,5                           | 0,2486       | 51,2659                                         | 0,488             | 0,312    | 123,4  | 125,2                                                                                                     | 122,6     | 122,4     | 1,56    |
| 1                             | 0,5104       | 49,7896                                         | 1,031             | -0,013   | 103,5  | 103,2                                                                                                     | 103,4     | 103,9     | 0,36    |
| 2                             | 1,0456       | 50,2658                                         | 2,091             | -0,320   | 86,0   | 85,9                                                                                                      | 86,2      | 86        | 0,15    |
| 3                             | 1,4996       | 49,9875                                         | 3,016             | -0,479   | 78,0   | 78,1                                                                                                      | 77,9      | 77,9      | 0,12    |
| 10                            | 5,1215       | 50,8362                                         | 10,129            | -1,006   | 46,8   | 46,7                                                                                                      | 46,8      | 46,8      | 0,06    |

**Tabla 18: Resultados experimentales para 6 muestras con fluoruro en flujo**

| muestra | mV1   | mV2   | mV3   | mVprom | -log [F-] | [F-](mgF.Kg <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------|-------|-------|--------|-----------|-----------------------------|
| 1       | 126,8 | 124,5 | 125,7 | 125,7  | 0,352     | 0,44                        |
| 2       | 128,6 | 130,0 | 128,8 | 129,1  | 0,411     | 0,39                        |
| 3       | 126,1 | 125,8 | 125,4 | 125,8  | 0,353     | 0,44                        |
| 4       | 122,3 | 122,9 | 123,0 | 122,7  | 0,301     | 0,50                        |
| 5       | 115,0 | 115,9 | 114,7 | 115,2  | 0,172     | 0,67                        |
| 6       | 133,1 | 133,8 | 134,1 | 133,7  | 0,489     | 0,32                        |

**Ilustración 40: Curva de calibración para fluoruro en flujo e interpolación de 6 muestras.**

#### 4.5.2 Parámetros operativos comparados entre sistema en Batch y flujo para el electrodo selectivo a ion $F^-$

Las condiciones de trabajo para el sistema en flujo respecto al sistema en Batch se presentan en el siguiente cuadro (Tabla 19)

**Tabla 19: Condiciones de trabajo para ESI en Batch comparado con ESI en flujo para fluoruro.**

| Parámetros operativos                                                                      |                   |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------|
|                                                                                            | Análisis en flujo | Análisis en <i>Batch</i> |
| Flujo ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )                                                | 4,3               |                          |
| Volumen Residuo generado (mL)                                                              | 7                 | 50                       |
| Tiempo de análisis (minutos)                                                               | 1                 | 3                        |
| Tiempo de análisis es el tiempo requerido por el instrumento para estabilizar la respuesta |                   |                          |

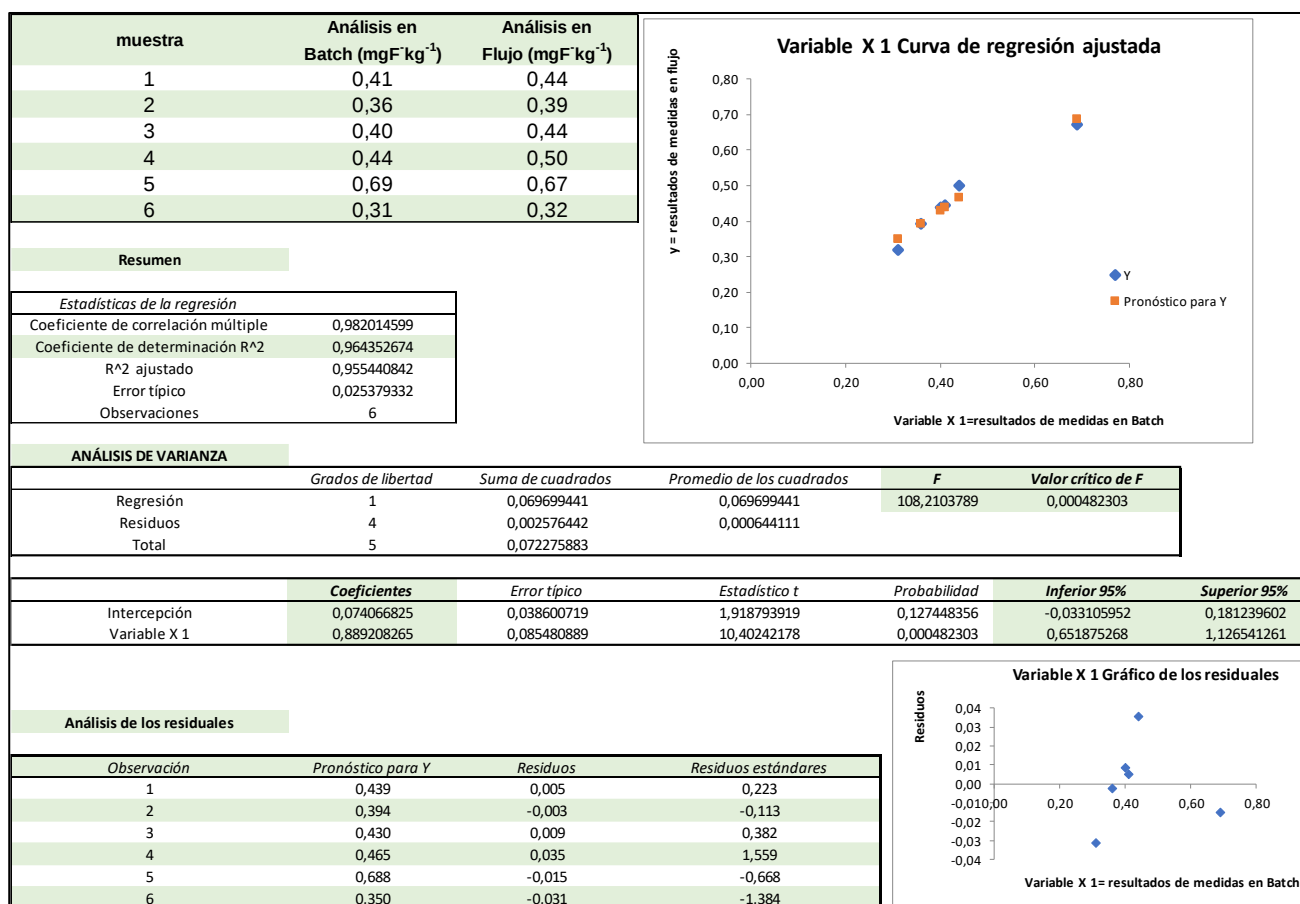
#### 4.5.3 Análisis de regresión para comparar resultados de Batch y flujo para $F^-$

Como se puede ver en la Ilustración 41 realizando una curva de regresión ajustada para comparar el resultado de dos métodos para determinar fluoruro potenciométricamente, metodología Batch tomada como variable  $x_1$  respecto a la metodología desarrollada en flujo indica que los resultados son iguales ya que los valores calculados para la ordenada en el origen ( $a$ ) y la pendiente de la curva ( $b$ ) se encuentran dentro de los límites de confianza para  $a$  y  $b$ , al 95% de nivel de significación (39).

Se realiza la prueba F de Fisher. Si se cumple que el valor obtenido en la prueba es menor que el valor crítico de la tabla de Fisher, para un nivel de confianza del 95% y de acuerdo con los grados de libertad entonces se concluye que existe una relación entre  $x$  e  $y$ , (el cuadrado medio de la regresión es mucho más grande que el cuadrado medio residual) (39).

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

Respecto al análisis de los residuos, se cumple que más del 95% de los residuos estandarizados se encuentran en el intervalo  $[-1.96, 1.96]$  y como se ve en el gráfico, la distribución entorno al valor cero es aleatoria (39).



**Ilustración 41: Comparación de resultados para la determinación de fluoruro, metodología Batch tomada como variable x1 respecto a la metodología desarrollada en flujo con el uso de rectas de regresión y análisis de residuos.**

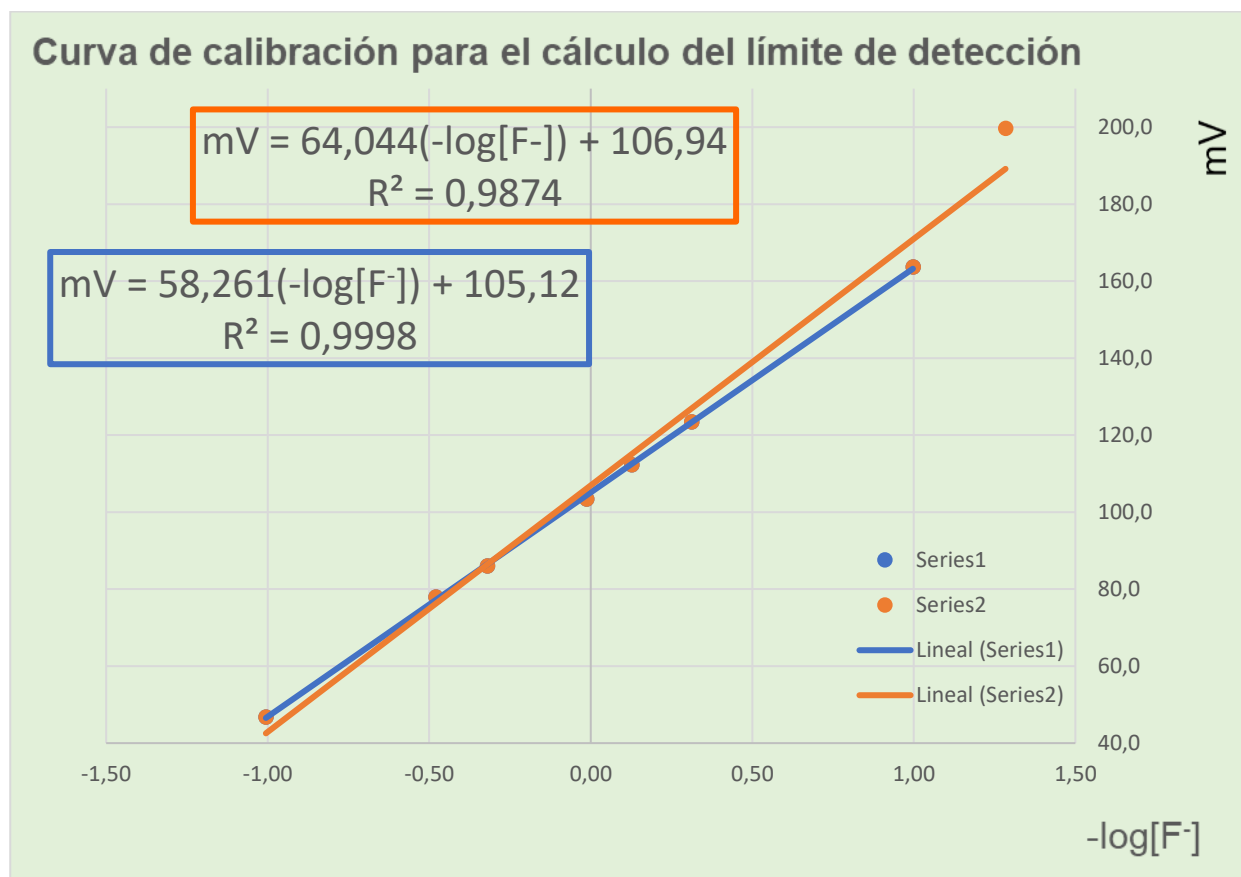
#### 4.5.4 LOD y LOQ para el electrodo selectivo a ion fluoruro en el sistema en flujo.

**Tabla 20: Curva de calibración extendida para cálculo de LOD para ESI fluoruro en flujo.**

|                    |              |                                                 |                   |                |        |                                                                                                           |           |           |         |
|--------------------|--------------|-------------------------------------------------|-------------------|----------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|---------|
| Marca              | Merck        |                                                 |                   | PF NaF (g/mol) | 41,988 | Las señales en mV se registran con el programa<br><b>Star.Com</b> o <b>Hyperterminal</b> y se transcriben |           |           |         |
| Lote               | -            |                                                 |                   | PF F (g/mol)   | 18,998 |                                                                                                           |           |           |         |
| Pureza (%)         | 99,8         |                                                 |                   |                |        |                                                                                                           |           |           |         |
| m NaF pesada (g) = | 0,2189       | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)= |                   |                | 98,56  |                                                                                                           |           |           |         |
| Stock (mgF.kg-1)   | [Fluoruro] = | 1002,901551                                     | m toma Stock (g)= |                | 2,5213 | masa final con agua purificada tipo I ASTM (g)=                                                           |           |           | 25,1496 |
| [Sol Int.1] =      | 100,54       |                                                 |                   |                |        |                                                                                                           |           |           |         |
| curva:             | m toma(g)    | m final(g)                                      | [patrón]          | -log [F]       | mV     | mV1 curva                                                                                                 | mV2 curva | mV3 curva | DesvEst |
| 0,05               | 0,0514       | 99,3567                                         | 0,052             | 1,28           | 199,7  | 203,1                                                                                                     | 199,5     | 196,4     | 3,35311 |
| 0,1                | 0,0499       | 49,8456                                         | 0,101             | 1,00           | 163,7  | 163,1                                                                                                     | 161,9     | 166       | 2,10792 |
| 0,5                | 0,2486       | 51,2659                                         | 0,488             | 0,31           | 123,4  | 125,2                                                                                                     | 122,6     | 122,4     | 1,56205 |
| 0,75               | 0,3814       | 51,3368                                         | 0,747             | 0,13           | 112,3  | 112,3                                                                                                     | 112,1     | 112,6     | 0,25166 |
| 1                  | 0,5104       | 49,7896                                         | 1,031             | -0,01          | 103,4  | 103,2                                                                                                     | 103,4     | 103,6     | 0,20000 |
| 2                  | 1,0456       | 50,2658                                         | 2,091             | -0,32          | 86,0   | 85,9                                                                                                      | 86,2      | 86        | 0,15275 |
| 3                  | 1,4996       | 49,9875                                         | 3,016             | -0,48          | 78,0   | 78,1                                                                                                      | 77,9      | 77,9      | 0,11547 |
| 10                 | 5,1215       | 50,8362                                         | 10,129            | -1,01          | 46,8   | 46,7                                                                                                      | 46,8      | 46,8      | 0,05774 |

Se aplicó la metodología que propone la IUPAC (21) para calcular los límites de detección para electrodos a ion selectivo en Batch, y aunque este es un sistema en flujo con las diferencias ya vistas, proporcionó una metodología aceptable.

Se preparó una curva de calibración con 8 puntos y los siguientes valores de concentración: 0,05; 0,1; 0,5; 0,75; 1; 2; 3; 10 expresado en  $\text{mgF} \cdot \text{kg}^{-1}$ , se presenta en la Tabla 20.



**Ilustración 42:** Gráfico de curvas de calibración para el cálculo de LOD para ESI a fluoruro en flujo.

La respuesta es lineal hasta  $0,1 \text{ mgF} \cdot \text{kg}^{-1}$  con un valor de pendiente aceptable (Serie 1) para su desempeño.

Cuando a la curva de calibración se incorpora el valor de  $0,05 \text{ mgF} \cdot \text{kg}^{-1}$  la pendiente queda fuera de desempeño con un valor de  $64,0 \text{ mV}$  (Serie 2) se muestra en la Ilustración 42 y la desviación estándar grande indica respuesta inestable (ver Tabla 20).

Esta condición se comenta en el documento de IUPAC (21) que dice “Si la determinación de puntos de datos por debajo del límite de detección es problemática (tiempo de respuesta demasiado largo, reproducibilidad muy mala, etc.), se debe trazar una línea paralela al eje x a través del valor potencial medio medido en la solución de menor concentración (en este caso la solución de  $0,05 \text{ mgF} \cdot \text{Kg}^{-1}$ ), en lugar de trazar una línea a través de algunos datos en la región curva del gráfico de calibración”. En la planilla entonces se sacó el valor de potencial del 1° patrón, con lo que se modificó el valor de pendiente y ordenada en la curva

y esos valores de potencial se utilizaron como muestras para extrapolar obteniendo el valor del Límite de detección para fluoruro que es  $0,02 \text{ mgF}^{-}\text{kg}^{-1}$  (ver Tabla 21).

**Tabla 21: Extrapolación de los valores de potencial (E) para LOD de fluoruro por ESI en flujo.**

| muestra | mV1   | mV2   | mV3   | mVprom | $-\log [\text{F}^{-}]$ | $[\text{F}^{-}] (\text{mgF}^{-}\cdot\text{kg}^{-1})$ |
|---------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------------------------------------|
|         |       |       |       |        |                        |                                                      |
| LOD     | 203,1 | 199,5 | 196,4 | 199,7  | 1,6228                 | <b>0,02</b>                                          |

La IUPAC no hace referencia al cálculo del Límite de cuantificación así que se considera arbitrariamente el menor valor de concentración que cumple con la linealidad de la curva, por lo que el Límite de cuantificación es  $0,10 \text{ mgF}^{-}\text{kg}^{-1}$  para el sistema diseñado en flujo.

#### **4.5.5 Características de desempeño del método integrado en flujo para fluoruro.**

La precisión instrumental se estimó a partir de la dispersión de las 3 señales para cada medida, su valor oscila entre 1,5% para los valores más diluidos de solución patrón y muestras y 0,06% para concentraciones mayores a  $10 \text{ mgF}^{-}\text{Kg}^{-1}$ .

La precisión del método se obtuvo a partir de los resultados obtenidos de 6 repeticiones de una muestra por cada curva de calibración (repetibilidad). En cada oportunidad que se rearmó el sistema íntegro (4 veces) se realizó una curva de calibración y se comprobó la repetibilidad para cada una de esas curvas de calibración. Los valores de R.S.D oscilan entre 0,7% y 3,0% (ver Tabla 22).

**Tabla 22: Características de desempeño del método ESI para fluoruro en flujo.**

| Parámetro      |                                           | Sistema integrado en flujo para Fluoruro | Criterios de aceptación                 |
|----------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Linealidad     | Pendiente                                 | 58,40                                    | $R^2 > 0,95$                            |
|                | Intercepto                                | 105,6                                    |                                         |
|                | $R^2$                                     | 0,998                                    |                                         |
| Sensibilidad   | IC 95% (pendiente)                        | 54,5 a 59,8                              | $56 \pm 4$                              |
| Veracidad      | Comparación con Crom. Iónica (8 muestras) | Análisis de regresión (ver figura)       | Aceptable                               |
| Precisión      | n = 6 (en 4 curvas cal)                   | $0,7 < R.S.D(\%) < 3,0$                  | $R.S.D. (\%) < 5$                       |
| Interferencias | no aplica                                 | no aplica                                | -                                       |
| LOD            | $\text{mgF}^{-1}\text{Kg}^{-1}$           | 0,02                                     | VMP = 1,5 (M.S.P. de UNIT-ISO 833:2008) |
| LOQ            | $\text{mgF}^{-1}\text{Kg}^{-1}$           | 0,10                                     | VMP = 1,5 (M.S.P. de UNIT-ISO 833:2008) |

#### 4.5.6 Análisis de regresión para comparar resultados por cromatografía iónica y flujo para 8 muestras con $\text{F}^-$

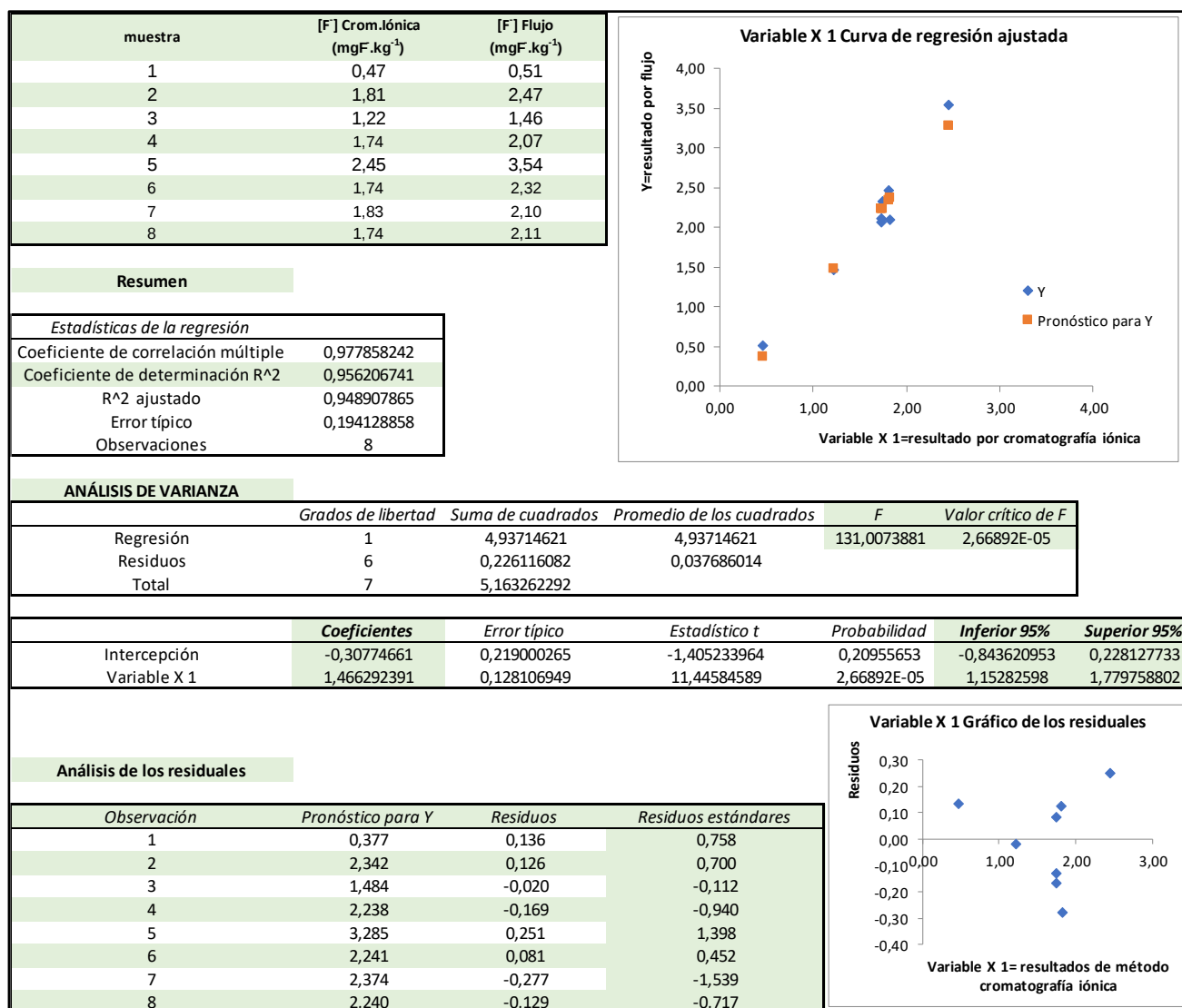
En la Ilustración 41 se puede ver la curva de regresión ajustada para comparar el resultado de dos métodos para determinar fluoruro para 8 muestras.

La cromatografía iónica tomada como variable  $x_1$  respecto a la metodología desarrollada en flujo indica que los resultados son iguales ya que los valores calculados para la ordenada en el origen ( $a$ ) y la pendiente de la curva ( $b$ ) se encuentran dentro de los límites de confianza para  $a$  y  $b$ , al 95% de nivel de significación (39).

Se utiliza la prueba del F de Fisher. Si se cumple que el valor crítico de F es inferior al valor F, significa que hay una relación obvia entre  $x$  e  $y$ , de manera que el cuadrado medio de la regresión es mucho más grande que el cuadrado medio residual (39).

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

Respecto al análisis de los residuos, se cumple que más del 95% de los residuos estandarizados se encuentran en el intervalo  $[-1.96, 1.96]$  y como se ve en el gráfico, la distribución entorno al valor cero es aleatoria (39).



**Ilustración 43:** Comparación de resultados de la determinación de fluoruro para 8 muestras, la metodología cromatografía iónica tomada como variable x1 respecto a la metodología desarrollada en flujo con el uso de rectas de regresión y análisis de residuos.

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusiones

Se cumplió el objetivo del trabajo, diseñando un sistema en flujo con detección potenciométrica, que permitió cuantificar las concentraciones de los iones cloruro, nitrato y fluoruro en muestras de aguas de red con una frecuencia de muestreo de 20 muestras/hora.

El diseño y la construcción de las tres celdas de acrílico adecuadas a las geometrías de los detectores potenciométricos (los electrodos selectivos a iones) para el sistema en flujo viabilizó las condiciones de aplicación para optimizar resultados en función del tiempo de respuesta y volumen de residuo generado. La validación de los resultados de los sistemas estudiados muestra que esta metodología mantiene las ventajas de los ESI en Batch de amplio rango lineal, precisión, veracidad y es menos sensible a las interferencias. Los resultados de los límites de detección son adecuados al uso.

### 5.2 Perspectivas

Como perspectivas de continuación del trabajo es interesante la automatización de la preparación de la curva de calibración para los ESI a partir de soluciones Stock (46) y de la introducción de las muestras, lo que permitiría aumentar el número de determinaciones por hora de cada analito.

También estudiar la posibilidad de miniaturizar sensores (47) obteniendo resultados comparables.

## 6. REFERENCIAS

1. Carr, G.M., Neary, J.P. *Water Quality for Ecosystem and Human Health. 2nd Edition.* United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System. ISBN 92-95039-10-6. UN GEMS/Water Programme Office. Canada (2008)  
[On line] 132p [Consulta: 24 febrero 2023]. Disponible en:  
[https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/12195/digital\\_atlas.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/12195/digital_atlas.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
2. UNESCO-WWAP. *Water, a Shared Responsibility 2<sup>o</sup> report* (2006) [On line] 600p  
[Consulta 24 febrero 2023]. Disponible en:  
[https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000145405\\_eng](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000145405_eng)
3. Bowen, H.J.M. *Environmental Chemistry of the Elements.* Academic Press, New York, 1979. 320p.
4. Baird C. *Química ambiental 2<sup>o</sup> edición.* Porto Alegre: Bookman; 2002. 607p
5. Fewtrell L. Drinking-Water Nitrate, Methemoglobinemia, and Global Burden of Disease: A Discussion. *Environ Health Perspect* [On line]. 112(14) 2004.1371–4p.  
[Consulta: 27 febrero 2023] Disponible en:  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1247562/>
6. EPA. *New Fluoride Risk Assessment and Relative Source Contribution Documents* [On line]. [Consulta 24 febrero 2023]. Disponible en:  
<http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/fluoridefactsheet.pdf>
7. UNEP/WHO. *Water Quality Monitoring - A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater-Quality Studies and Monitoring Programmes* 1996 [On line]. [Consulta 27 febrero 2023] Disponible en:  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/resourcesquality/waterqualmonitor.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/resourcesquality/waterqualmonitor.pdf)
8. Ayers, R.S., Westcott D.W. *Water quality for agriculture FAO. Irrigation and Drainage Paper 29. Rev. 1,* Rome. Italy. [On line]. 174p. [Consulta agosto 2014)  
<https://www.fao.org/3/t0234e/T0234E00.htm>
9. Lindner, E., Bradford D.P. *A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: an analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; tutorial.* *Analytica chimica acta*762: 1-13, 2013

10. Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis. 7th Edition*, Cengage Learning, 2017. p. 992
11. Buhlmann, P., Pretsch, E. and Bakker, E. Chem. Rev., 1998, 98, 1593, DOI:10.1021/cr970113; Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors
12. Christian, G.D., Purnendu K. Dasgupta, Kevin A. Schug, *Analytical Chemistry* Wiley 2013. p. 848.
13. Umezawa, Y. et al., Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part II. Inorganic Anions (IUPAC Technical Report 2002) *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 6, pp. 923–994, 2002.
14. Umezawa Y, Umezawa K, Sato H. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: Recommended methods for reporting  $K_{AB}^{pot}$  values (Technical Report 1995). *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 3, pp. 507-518, 1995.
15. G. J. Moody, R. B. Oke, and J. D. R. Thomas, *Analyst*, 1970, 95, 910, DOI: 10.1039/an9709500910. A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix.
16. Thermofisher Scientific, <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FMSG%2Fmanuals%2FD15872~.pdf> . [En línea]. Febrero 2023.
17. Cole-Parmer/Instruments, <https://pim-resources.coleparmer.com/instruction-manual/27504-08.pdf> . [En línea]. Febrero 2023.
18. (Cole-Parmer [https://archive-resources.coleparmer.com/Manual\\_pdfs/27504-22,-31.pdf](https://archive-resources.coleparmer.com/Manual_pdfs/27504-22,-31.pdf) . [En línea]. Febrero 2023.
19. Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton LSC. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 Edition. Am. Water Work. Assoc. Public Work. Assoc. Environ. Fed. 2012. 1469 p.
20. Bakker, E., Bühlmann, P., and Pretsch, E., Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. general characteristics. *Chemical Reviews*, 97(8): 3083–3132, 1997, doi:10.1021/cr940394a.
21. Guilbault, G. G.; Durst, R. A.; Frant, M. S.; Freiser, H.; Hansen, E. H.; Light, T. S.; E. Pungor; Rechnitz, G.; Rice, N. M.; Rohm, T. J.; Simon, W.; Thomas, J. D. R.

- Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure & Appl.Chem.*, Vol. 48 (1976), pp 127-132.
22. Midgley, D. *Analyst* (104) 1979, p 248.
23. Thermo Scientific Orion Versa Star Pro  
[http://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/UserManual\\_VersaStarProMeters\\_Spanish.pdf](http://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/UserManual_VersaStarProMeters_Spanish.pdf) [En línea]. Marzo 2023.
24. Ruzicka, J., Hansen, E.H., "Flow Injection Analysis" 2nd Ed. Wiley NY (1988)
25. Lavoisier, A. L. (1789) *Traite elementaire de Chimie*. p 101. Paris 1989.
26. Wilhelmy, L.F. (1850) ChXII in F. Szabadvary, *History of Analytical Chemistry*. Pergamon Press Oxford 1966
27. Michaelis, L., Menten, M.L. - *Biochem. Z*, 1913
28. Tswett, M. *Ber. Dtsch. Bod. Ges.* 1906, 24, 314.
29. Skeggs, J. *Am J Clin Pathol* 1957;28:311.
30. Pungor, E.; Toth, K.; Hrabeczy-Pall, A. Application of ion-selective electrodes in flow analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1984, vol. 3, no 1, p. 28-30.
31. Frenzel, W. Enhanced performance of ion-selective electrodes in flow injection analysis – non-nernstian response, indirect determination, differential detection and modified reverse flow injection analysis. *Analyst*, 1988, 113, p 1039–1046.
32. Chudy, M., Wróblewski, W., Dybko, A. and Brzozka, Z. Multi-ion análisis based on versatile sensor head. *Sensors and Actuators B*, 2001, 78, p 320–325.
33. Trojanowicz, M., Szewczynska, M. and Wcislo, M. Electroanalytical Flow measurements – recent advances. *Electroanalysis*, 2003, 15, p 347–365.
34. Kolev, S.D.: "Theoretical Basis of Flow Injection Analysis" Ch 3 in "Advances in Flow Injection and Related Techniques S. D. Kolev, I. D. McKevie Ed. Elsevier Amsterdam 2008
35. Inon, F.A., Tudino, M.B., "Theoretical Aspects of Flow Analysis" Ch 1. in "Advances in Flow Analysis" M. Trojanowitz Ed. Wiley –VCH. Weinheim 2008
36. Fritz, J.S.; Gjerde, D.T. *Ion Chromatography*. Weinheim. Wiley-VCH. 2009.
37. Martínez, M., Falchi, L., Medina, M. Aniones en agua: de los métodos tradicionales al análisis por cromatografía iónica. En: 5° Congreso Uruguayo de Química Analítica *Libro de resúmenes CUQA 2018* Montevideo, Uruguay. 2018. 229 p.

38. Ramis, G., García, M.C. *Quimiometría* Editorial Síntesis Madrid ISBN:84-7738-904-7 2001. p238.
39. Miller J.N., Miller J.C., *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* 4ta. Edición, Prentice Hall, Madrid. 2002. p286.
40. Montenegro C.M.B.S.M., Araújo, A.N. *Cap 15 Flow Potentiometry* Trojanowicz M. (Ed). En *Advances in Flow Analysis* Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2008. p. 703.
41. Toth, K., Stulik, K., Ktner, W., Feher, Z. and Lindner, E. Electrochemical detection in liquid flow analytical techniques: Characterization and classification (IUPAC Technical Report). *Pure & Applied Chemistry*, 76.2004. p.1119–1138.
42. Kobos, R. K.: *Potentiometric Enzyme Methods*, in: *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Vol. 2 (Freiser, H., ed.) New York: Plenum Press, 1980, p.300.
43. Llenado, R. A., and Rechnitz, G. A., *Anal. Chem.* 45, 2165 (1973).
44. Mascini, M., and Palleschi, G., *Anal. Chim. Acta* 100, 215 (1978).
45. Martínez, M., Dol, I. Estudio de la interferencia del cloruro en la determinación potenciométrica del nitrato en un sistema en flujo. En: Octavo Encuentro Nacional de Química. *LIBRO de RESÚMENES, 8° ENAQUI*, Montevideo, Uruguay 2023 302p.
46. Kalinowski, S.; Koscielniak, P.; Wierzbicka, E.; Koronkiewicz, S. *A Multi-Pumping Gradient Calibration Module for Potentiometric Determination of Nitrate in Surface Water*. *Molecules* 2023, 28, 493. <https://doi.org/10.3390/molecules28020493>
47. Azmi, A., Azman, A., Ibrahim, S., & Md Yunus, M. A. (2017). *Techniques in advancing the capabilities of various nitrate detection methods: A review*. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*, 10, 223-261. <https://doi.org/10.21307/ijssis-2017-210>

## 7. ANEXOS

### 7.1 Anexo I

Datos en bruto del ejemplo de adquisición de datos en la Tesis. Es un Excel de más de 3000 filas porque se adquieren los datos cada 5 segundos y es casi 1,5 hs de medidas para las 20 muestras. Se adjunta los valores de potencial de los 3 electrodos en función del tiempo planteados en 6 columnas y con más de 950 filas.

| Mode        | mV F-    | Mode        | mV Cl-   | Mode        | mV NO3-  |
|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| Date / Time | mV Value | Date / Time | mV Value | Date / Time | mV Value |
| 18:27:51    | 156,3    | 18:27:51    | 225,2    | 18:27:51    | 266,5    |
| 18:27:56    | 156,2    | 18:27:56    | 225,1    | 18:27:56    | 266,5    |
| 18:28:01    | 156,3    | 18:28:01    | 225,7    | 18:28:01    | 264      |
| 18:28:06    | 156,7    | 18:28:06    | 225,8    | 18:28:06    | 264,7    |
| 18:28:11    | 156,8    | 18:28:11    | 225,8    | 18:28:11    | 265      |
| 18:28:16    | 156,9    | 18:28:16    | 225,6    | 18:28:16    | 265,1    |
| 18:28:21    | 157,1    | 18:28:21    | 225,4    | 18:28:21    | 265,1    |
| 18:28:26    | 157,1    | 18:28:26    | 225,4    | 18:28:26    | 265,3    |
| 18:28:31    | 157,2    | 18:28:31    | 225,3    | 18:28:31    | 265,3    |
| 18:28:36    | 157,2    | 18:28:36    | 225,3    | 18:28:36    | 265,3    |
| 18:28:41    | 157,3    | 18:28:41    | 225,5    | 18:28:41    | 265,5    |
| 18:28:46    | 157,4    | 18:28:46    | 225,5    | 18:28:46    | 265,7    |
| 18:28:51    | 157,2    | 18:28:51    | 225,7    | 18:28:51    | 266,3    |
| 18:28:56    | 123,3    | 18:28:56    | 226,4    | 18:28:56    | 266      |
| 18:29:01    | 110,3    | 18:29:01    | 226      | 18:29:01    | 266,3    |
| 18:29:06    | 105,2    | 18:29:06    | 225,6    | 18:29:06    | 266,7    |
| 18:29:11    | 103,9    | 18:29:11    | 178,3    | 18:29:11    | 266,7    |
| 18:29:16    | 103,2    | 18:29:16    | 174,2    | 18:29:16    | 267      |
| 18:29:21    | 102,8    | 18:29:21    | 172,9    | 18:29:21    | 267,7    |
| 18:29:26    | 102,6    | 18:29:26    | 172,2    | 18:29:26    | 268,1    |
| 18:29:31    | 102,3    | 18:29:31    | 172,2    | 18:29:31    | 248,3    |
| 18:29:36    | 102,1    | 18:29:36    | 172,1    | 18:29:36    | 230,4    |
| 18:29:41    | 102,4    | 18:29:41    | 172,2    | 18:29:41    | 222,2    |
| 18:29:46    | 102,3    | 18:29:46    | 171,8    | 18:29:46    | 219,2    |
| 18:29:51    | 102,1    | 18:29:51    | 171,6    | 18:29:51    | 217,9    |
| 18:29:56    | 102      | 18:29:56    | 171,4    | 18:29:56    | 217,5    |
| 18:30:01    | 101,9    | 18:30:01    | 171,4    | 18:30:01    | 217,3    |
| 18:30:06    | 101,9    | 18:30:06    | 171,3    | 18:30:06    | 216,6    |
| 18:30:11    | 101,8    | 18:30:11    | 171,2    | 18:30:11    | 216,4    |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:30:16 | 101,8 | 18:30:16 | 171,1 | 18:30:16 | 216,2 |
| 18:30:21 | 101,7 | 18:30:21 | 171,1 | 18:30:21 | 215,9 |
| 18:30:26 | 101,7 | 18:30:26 | 170,9 | 18:30:26 | 215,8 |
| 18:30:31 | 101,7 | 18:30:31 | 170,9 | 18:30:31 | 215,6 |
| 18:30:36 | 101,7 | 18:30:36 | 170,8 | 18:30:36 | 215,6 |
| 18:30:41 | 101,6 | 18:30:41 | 170,7 | 18:30:41 | 215,5 |
| 18:30:46 | 101,6 | 18:30:46 | 170,6 | 18:30:46 | 215,3 |
| 18:30:51 | 101,6 | 18:30:51 | 170,6 | 18:30:51 | 215,1 |
| 18:30:56 | 101,6 | 18:30:56 | 170,6 | 18:30:56 | 214,9 |
| 18:31:01 | 101,5 | 18:31:01 | 170,6 | 18:31:01 | 212,4 |
| 18:31:06 | 101,6 | 18:31:06 | 170,4 | 18:31:06 | 211,6 |
| 18:31:11 | 101,6 | 18:31:11 | 170,4 | 18:31:11 | 210,4 |
| 18:31:16 | 101,6 | 18:31:16 | 170,5 | 18:31:16 | 209,9 |
| 18:31:21 | 101,6 | 18:31:21 | 170,4 | 18:31:21 | 209,4 |
| 18:31:26 | 101,5 | 18:31:26 | 170,5 | 18:31:26 | 208,8 |
| 18:31:31 | 101,6 | 18:31:31 | 170,5 | 18:31:31 | 208,5 |
| 18:31:36 | 101,6 | 18:31:36 | 170,5 | 18:31:36 | 208,1 |
| 18:31:41 | 101,6 | 18:31:41 | 170,6 | 18:31:41 | 207,9 |
| 18:31:46 | 101,5 | 18:31:46 | 170,6 | 18:31:46 | 207,4 |
| 18:31:51 | 101,8 | 18:31:51 | 170,6 | 18:31:51 | 207,3 |
| 18:31:56 | 102,5 | 18:31:56 | 171,7 | 18:31:56 | 207,2 |
| 18:32:01 | 111,6 | 18:32:01 | 171,8 | 18:32:01 | 207,4 |
| 18:32:06 | 136   | 18:32:06 | 173,1 | 18:32:06 | 208,3 |
| 18:32:11 | 153,4 | 18:32:11 | 229,2 | 18:32:11 | 208,3 |
| 18:32:16 | 161,4 | 18:32:16 | 246,8 | 18:32:16 | 251,7 |
| 18:32:21 | 167,1 | 18:32:21 | 256,2 | 18:32:21 | 274,7 |
| 18:32:26 | 171,7 | 18:32:26 | 262,8 | 18:32:26 | 285,2 |
| 18:32:31 | 175,5 | 18:32:31 | 267,2 | 18:32:31 | 292,4 |
| 18:32:36 | 178,4 | 18:32:36 | 269,8 | 18:32:36 | 296   |
| 18:32:41 | 181,4 | 18:32:41 | 271,4 | 18:32:41 | 297,9 |
| 18:32:46 | 183,4 | 18:32:46 | 272,6 | 18:32:46 | 298,6 |
| 18:32:51 | 185,1 | 18:32:51 | 273,6 | 18:32:51 | 299,6 |
| 18:32:56 | 186,6 | 18:32:56 | 274,1 | 18:32:56 | 300,2 |
| 18:33:01 | 187,9 | 18:33:01 | 274,7 | 18:33:01 | 300,4 |
| 18:33:06 | 189,1 | 18:33:06 | 275   | 18:33:06 | 300,7 |
| 18:33:11 | 190,2 | 18:33:11 | 275,5 | 18:33:11 | 300,9 |
| 18:33:16 | 191,2 | 18:33:16 | 275,9 | 18:33:16 | 301   |
| 18:33:21 | 192,1 | 18:33:21 | 276,2 | 18:33:21 | 300,9 |
| 18:33:26 | 193,1 | 18:33:26 | 276,5 | 18:33:26 | 300,8 |
| 18:33:31 | 193,8 | 18:33:31 | 276,7 | 18:33:31 | 300,9 |
| 18:33:36 | 194,2 | 18:33:36 | 277,5 | 18:33:36 | 300,9 |
| 18:33:41 | 194,6 | 18:33:41 | 277,1 | 18:33:41 | 300,8 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:33:46 | 192   | 18:33:46 | 278,4 | 18:33:46 | 301,2 |
| 18:33:51 | 182,1 | 18:33:51 | 191,8 | 18:33:51 | 301,9 |
| 18:33:56 | 160,7 | 18:33:56 | 146   | 18:33:56 | 291,3 |
| 18:34:01 | 146,5 | 18:34:01 | 145   | 18:34:01 | 243,5 |
| 18:34:06 | 139,6 | 18:34:06 | 144,3 | 18:34:06 | 234,8 |
| 18:34:11 | 135,9 | 18:34:11 | 143,9 | 18:34:11 | 232   |
| 18:34:16 | 134,4 | 18:34:16 | 143,7 | 18:34:16 | 230,7 |
| 18:34:21 | 133,5 | 18:34:21 | 143,7 | 18:34:21 | 230,1 |
| 18:34:26 | 132,7 | 18:34:26 | 143,5 | 18:34:26 | 229,8 |
| 18:34:31 | 132,3 | 18:34:31 | 143,3 | 18:34:31 | 229,4 |
| 18:34:36 | 132   | 18:34:36 | 143,2 | 18:34:36 | 229,1 |
| 18:34:41 | 131,6 | 18:34:41 | 143,1 | 18:34:41 | 228,8 |
| 18:34:46 | 131,4 | 18:34:46 | 143,1 | 18:34:46 | 228,5 |
| 18:34:51 | 131,2 | 18:34:51 | 143   | 18:34:51 | 228,3 |
| 18:34:56 | 131   | 18:34:56 | 143,1 | 18:34:56 | 228,1 |
| 18:35:01 | 130,9 | 18:35:01 | 142,9 | 18:35:01 | 228   |
| 18:35:06 | 130,9 | 18:35:06 | 142,5 | 18:35:06 | 227,8 |
| 18:35:11 | 130,8 | 18:35:11 | 135,8 | 18:35:11 | 227,7 |
| 18:35:16 | 130,6 | 18:35:16 | 43,6  | 18:35:16 | 227,5 |
| 18:35:21 | 130,5 | 18:35:21 | 141,9 | 18:35:21 | 227,3 |
| 18:35:26 | 130,8 | 18:35:26 | 142   | 18:35:26 | 227,3 |
| 18:35:31 | 130,9 | 18:35:31 | 142,6 | 18:35:31 | 227   |
| 18:35:36 | 131,6 | 18:35:36 | 142,8 | 18:35:36 | 227   |
| 18:35:41 | 151,1 | 18:35:41 | 143,2 | 18:35:41 | 227,1 |
| 18:35:46 | 158,7 | 18:35:46 | 143,2 | 18:35:46 | 226,9 |
| 18:35:51 | 164,3 | 18:35:51 | 143,6 | 18:35:51 | 227,1 |
| 18:35:56 | 169,6 | 18:35:56 | 143,4 | 18:35:56 | 226,5 |
| 18:36:01 | 173,2 | 18:36:01 | 143,5 | 18:36:01 | 226,4 |
| 18:36:06 | 169,1 | 18:36:06 | 143,8 | 18:36:06 | 226,6 |
| 18:36:11 | 158,7 | 18:36:11 | 143,4 | 18:36:11 | 225,8 |
| 18:36:16 | 145,6 | 18:36:16 | 143,3 | 18:36:16 | 226   |
| 18:36:21 | 140,1 | 18:36:21 | 143,6 | 18:36:21 | 226,2 |
| 18:36:26 | 151,7 | 18:36:26 | 144,8 | 18:36:26 | 226   |
| 18:36:31 | 164   | 18:36:31 | 143,3 | 18:36:31 | 226,2 |
| 18:36:36 | 172,1 | 18:36:36 | 187,5 | 18:36:36 | 226,3 |
| 18:36:41 | 176,9 | 18:36:41 | 216,8 | 18:36:41 | 226,3 |
| 18:36:46 | 180,6 | 18:36:46 | 233,5 | 18:36:46 | 262,4 |
| 18:36:51 | 183,7 | 18:36:51 | 246,4 | 18:36:51 | 274,9 |
| 18:36:56 | 186,1 | 18:36:56 | 256,1 | 18:36:56 | 284   |
| 18:37:01 | 188,2 | 18:37:01 | 261,8 | 18:37:01 | 287   |
| 18:37:06 | 189,9 | 18:37:06 | 265,6 | 18:37:06 | 289,1 |
| 18:37:11 | 191,6 | 18:37:11 | 267,9 | 18:37:11 | 289,6 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:37:16 | 192,9 | 18:37:16 | 269,9 | 18:37:16 | 289,9 |
| 18:37:21 | 193,9 | 18:37:21 | 270,8 | 18:37:21 | 290,2 |
| 18:37:26 | 194,9 | 18:37:26 | 271,6 | 18:37:26 | 290,2 |
| 18:37:31 | 195,7 | 18:37:31 | 272,5 | 18:37:31 | 290,4 |
| 18:37:36 | 196,5 | 18:37:36 | 273,2 | 18:37:36 | 290,4 |
| 18:37:41 | 197,2 | 18:37:41 | 273,7 | 18:37:41 | 290,5 |
| 18:37:46 | 197,8 | 18:37:46 | 274,1 | 18:37:46 | 290,5 |
| 18:37:51 | 198,4 | 18:37:51 | 274,5 | 18:37:51 | 290,4 |
| 18:37:56 | 198,9 | 18:37:56 | 275   | 18:37:56 | 290,4 |
| 18:38:01 | 199,4 | 18:38:01 | 275,8 | 18:38:01 | 290,3 |
| 18:38:06 | 199,8 | 18:38:06 | 275,3 | 18:38:06 | 290   |
| 18:38:11 | 196   | 18:38:11 | 275,5 | 18:38:11 | 290,9 |
| 18:38:16 | 185,1 | 18:38:16 | 237,8 | 18:38:16 | 291,6 |
| 18:38:21 | 176,1 | 18:38:21 | 233   | 18:38:21 | 285,3 |
| 18:38:26 | 169,1 | 18:38:26 | 230,5 | 18:38:26 | 279,9 |
| 18:38:31 | 164,3 | 18:38:31 | 228,8 | 18:38:31 | 278,8 |
| 18:38:36 | 161,3 | 18:38:36 | 227,4 | 18:38:36 | 278   |
| 18:38:41 | 159   | 18:38:41 | 226,3 | 18:38:41 | 277,7 |
| 18:38:46 | 157,7 | 18:38:46 | 225,5 | 18:38:46 | 277,5 |
| 18:38:51 | 156,6 | 18:38:51 | 225   | 18:38:51 | 277,1 |
| 18:38:56 | 155,9 | 18:38:56 | 224,5 | 18:38:56 | 276,9 |
| 18:39:01 | 155,3 | 18:39:01 | 224,1 | 18:39:01 | 276,6 |
| 18:39:06 | 154,9 | 18:39:06 | 223,7 | 18:39:06 | 276,5 |
| 18:39:11 | 154,6 | 18:39:11 | 223,3 | 18:39:11 | 276,3 |
| 18:39:16 | 154,3 | 18:39:16 | 223,2 | 18:39:16 | 276,2 |
| 18:39:21 | 154   | 18:39:21 | 222,9 | 18:39:21 | 276   |
| 18:39:26 | 153,7 | 18:39:26 | 222,7 | 18:39:26 | 275,8 |
| 18:39:31 | 153,5 | 18:39:31 | 222,5 | 18:39:31 | 275,8 |
| 18:39:36 | 153,4 | 18:39:36 | 222,3 | 18:39:36 | 275,6 |
| 18:39:41 | 153,3 | 18:39:41 | 222,3 | 18:39:41 | 275,5 |
| 18:39:46 | 153,1 | 18:39:46 | 222,2 | 18:39:46 | 274,8 |
| 18:39:51 | 153   | 18:39:51 | 222,2 | 18:39:51 | 275   |
| 18:39:56 | 152,9 | 18:39:56 | 222,5 | 18:39:56 | 275,2 |
| 18:40:01 | 152,9 | 18:40:01 | 224,1 | 18:40:01 | 274,8 |
| 18:40:06 | 152,8 | 18:40:06 | 223,4 | 18:40:06 | 274,7 |
| 18:40:11 | 158,8 | 18:40:11 | 233,6 | 18:40:11 | 274,9 |
| 18:40:16 | 171,3 | 18:40:16 | 258   | 18:40:16 | 275,3 |
| 18:40:21 | 176,9 | 18:40:21 | 265   | 18:40:21 | 286,8 |
| 18:40:26 | 180,9 | 18:40:26 | 268,1 | 18:40:26 | 288,1 |
| 18:40:31 | 183,9 | 18:40:31 | 270,2 | 18:40:31 | 288,9 |
| 18:40:36 | 186,4 | 18:40:36 | 271,7 | 18:40:36 | 289,6 |
| 18:40:41 | 188,5 | 18:40:41 | 273   | 18:40:41 | 289,9 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:40:46 | 190,2 | 18:40:46 | 273,7 | 18:40:46 | 290   |
| 18:40:51 | 191,6 | 18:40:51 | 274,2 | 18:40:51 | 290,1 |
| 18:40:56 | 193,2 | 18:40:56 | 274,6 | 18:40:56 | 290,3 |
| 18:41:01 | 194,4 | 18:41:01 | 275   | 18:41:01 | 290,4 |
| 18:41:06 | 195,4 | 18:41:06 | 275,4 | 18:41:06 | 290,4 |
| 18:41:11 | 196,3 | 18:41:11 | 275,8 | 18:41:11 | 290,4 |
| 18:41:16 | 197,2 | 18:41:16 | 276   | 18:41:16 | 290,5 |
| 18:41:21 | 197,9 | 18:41:21 | 276,3 | 18:41:21 | 290,5 |
| 18:41:26 | 198,7 | 18:41:26 | 276,5 | 18:41:26 | 290,5 |
| 18:41:31 | 199,3 | 18:41:31 | 276,8 | 18:41:31 | 290,5 |
| 18:41:36 | 199,6 | 18:41:36 | 277,4 | 18:41:36 | 290,6 |
| 18:41:41 | 200,4 | 18:41:41 | 277,1 | 18:41:41 | 290,5 |
| 18:41:46 | 199,7 | 18:41:46 | 277,4 | 18:41:46 | 290,6 |
| 18:41:51 | 180,2 | 18:41:51 | 234,8 | 18:41:51 | 291,4 |
| 18:41:56 | 160,1 | 18:41:56 | 206   | 18:41:56 | 290   |
| 18:42:01 | 147,4 | 18:42:01 | 204   | 18:42:01 | 221   |
| 18:42:06 | 141,3 | 18:42:06 | 203,1 | 18:42:06 | 215,6 |
| 18:42:11 | 138   | 18:42:11 | 202   | 18:42:11 | 213,5 |
| 18:42:16 | 136,3 | 18:42:16 | 201,6 | 18:42:16 | 212,2 |
| 18:42:21 | 135,1 | 18:42:21 | 201,3 | 18:42:21 | 211,5 |
| 18:42:26 | 134,1 | 18:42:26 | 200,9 | 18:42:26 | 210,6 |
| 18:42:31 | 133,6 | 18:42:31 | 200,5 | 18:42:31 | 210   |
| 18:42:36 | 133,3 | 18:42:36 | 200,2 | 18:42:36 | 209,7 |
| 18:42:41 | 132,9 | 18:42:41 | 200   | 18:42:41 | 209,4 |
| 18:42:46 | 132,6 | 18:42:46 | 199,7 | 18:42:46 | 208,9 |
| 18:42:51 | 132,3 | 18:42:51 | 199,4 | 18:42:51 | 208,6 |
| 18:42:56 | 132   | 18:42:56 | 199,2 | 18:42:56 | 208,4 |
| 18:43:01 | 131,8 | 18:43:01 | 199   | 18:43:01 | 208,1 |
| 18:43:06 | 131,7 | 18:43:06 | 198,8 | 18:43:06 | 208   |
| 18:43:11 | 131,5 | 18:43:11 | 198,7 | 18:43:11 | 207,8 |
| 18:43:16 | 131,4 | 18:43:16 | 198,4 | 18:43:16 | 207,7 |
| 18:43:21 | 131,3 | 18:43:21 | 198,3 | 18:43:21 | 207,4 |
| 18:43:26 | 131,3 | 18:43:26 | 198,2 | 18:43:26 | 207,4 |
| 18:43:31 | 131,2 | 18:43:31 | 198,1 | 18:43:31 | 206,7 |
| 18:43:36 | 131,1 | 18:43:36 | 198   | 18:43:36 | 206,6 |
| 18:43:41 | 131   | 18:43:41 | 198,2 | 18:43:41 | 206,7 |
| 18:43:46 | 131,1 | 18:43:46 | 199,2 | 18:43:46 | 206,8 |
| 18:43:51 | 131   | 18:43:51 | 199,3 | 18:43:51 | 206,9 |
| 18:43:56 | 139   | 18:43:56 | 199   | 18:43:56 | 207,6 |
| 18:44:01 | 156,5 | 18:44:01 | 238,3 | 18:44:01 | 207,8 |
| 18:44:06 | 164,7 | 18:44:06 | 251   | 18:44:06 | 216,4 |
| 18:44:11 | 170,5 | 18:44:11 | 258,6 | 18:44:11 | 267,1 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:44:16 | 174,8 | 18:44:16 | 263,4 | 18:44:16 | 272,7 |
| 18:44:21 | 178,2 | 18:44:21 | 266,6 | 18:44:21 | 277,8 |
| 18:44:26 | 181,1 | 18:44:26 | 268,9 | 18:44:26 | 280,2 |
| 18:44:31 | 183,6 | 18:44:31 | 270,3 | 18:44:31 | 281,4 |
| 18:44:36 | 185,7 | 18:44:36 | 271,4 | 18:44:36 | 282,2 |
| 18:44:41 | 187,9 | 18:44:41 | 272,1 | 18:44:41 | 282,7 |
| 18:44:46 | 189,4 | 18:44:46 | 272,8 | 18:44:46 | 282,8 |
| 18:44:51 | 190,8 | 18:44:51 | 273,5 | 18:44:51 | 283   |
| 18:44:56 | 192   | 18:44:56 | 273,8 | 18:44:56 | 283,2 |
| 18:45:01 | 193,1 | 18:45:01 | 274,3 | 18:45:01 | 283,2 |
| 18:45:06 | 194,1 | 18:45:06 | 274,6 | 18:45:06 | 283,1 |
| 18:45:11 | 194,9 | 18:45:11 | 275   | 18:45:11 | 282,8 |
| 18:45:16 | 195,8 | 18:45:16 | 275,4 | 18:45:16 | 282,5 |
| 18:45:21 | 196,6 | 18:45:21 | 275   | 18:45:21 | 282,4 |
| 18:45:26 | 192   | 18:45:26 | 190,4 | 18:45:26 | 283   |
| 18:45:31 | 164,8 | 18:45:31 | 169,2 | 18:45:31 | 283,8 |
| 18:45:36 | 151,1 | 18:45:36 | 167,3 | 18:45:36 | 266,5 |
| 18:45:41 | 143,7 | 18:45:41 | 166,1 | 18:45:41 | 259,7 |
| 18:45:46 | 140   | 18:45:46 | 165,5 | 18:45:46 | 256,8 |
| 18:45:51 | 137,9 | 18:45:51 | 165,2 | 18:45:51 | 255,6 |
| 18:45:56 | 136,7 | 18:45:56 | 164,9 | 18:45:56 | 253,7 |
| 18:46:01 | 135,9 | 18:46:01 | 164,6 | 18:46:01 | 253,1 |
| 18:46:06 | 135,3 | 18:46:06 | 164,3 | 18:46:06 | 252,5 |
| 18:46:11 | 134,7 | 18:46:11 | 164,1 | 18:46:11 | 252,4 |
| 18:46:16 | 134,5 | 18:46:16 | 163,9 | 18:46:16 | 252,3 |
| 18:46:21 | 134,2 | 18:46:21 | 163,7 | 18:46:21 | 252,2 |
| 18:46:26 | 133,9 | 18:46:26 | 163,5 | 18:46:26 | 252,1 |
| 18:46:31 | 133,7 | 18:46:31 | 163,4 | 18:46:31 | 252   |
| 18:46:36 | 133,4 | 18:46:36 | 163,2 | 18:46:36 | 251,8 |
| 18:46:41 | 133,4 | 18:46:41 | 163,1 | 18:46:41 | 251,8 |
| 18:46:46 | 133,2 | 18:46:46 | 163   | 18:46:46 | 251,7 |
| 18:46:51 | 133,1 | 18:46:51 | 162,9 | 18:46:51 | 251,5 |
| 18:46:56 | 132,9 | 18:46:56 | 162,8 | 18:46:56 | 251,5 |
| 18:47:01 | 132,9 | 18:47:01 | 162,7 | 18:47:01 | 251,5 |
| 18:47:06 | 132,8 | 18:47:06 | 162,8 | 18:47:06 | 250,8 |
| 18:47:11 | 132,8 | 18:47:11 | 162,6 | 18:47:11 | 250,6 |
| 18:47:16 | 132,7 | 18:47:16 | 162,6 | 18:47:16 | 250,6 |
| 18:47:21 | 132,6 | 18:47:21 | 163   | 18:47:21 | 250,8 |
| 18:47:26 | 132,6 | 18:47:26 | 164,6 | 18:47:26 | 250,5 |
| 18:47:31 | 132,6 | 18:47:31 | 157,7 | 18:47:31 | 250,8 |
| 18:47:36 | 151,1 | 18:47:36 | 208   | 18:47:36 | 251   |
| 18:47:41 | 163,2 | 18:47:41 | 227,3 | 18:47:41 | 251,1 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:47:46 | 168,9 | 18:47:46 | 240,7 | 18:47:46 | 282,1 |
| 18:47:51 | 174,1 | 18:47:51 | 251,3 | 18:47:51 | 285,8 |
| 18:47:56 | 178   | 18:47:56 | 258,1 | 18:47:56 | 288,2 |
| 18:48:01 | 181,2 | 18:48:01 | 262,4 | 18:48:01 | 289,6 |
| 18:48:06 | 183,8 | 18:48:06 | 265,1 | 18:48:06 | 290,1 |
| 18:48:11 | 186   | 18:48:11 | 266,8 | 18:48:11 | 290,5 |
| 18:48:16 | 187,8 | 18:48:16 | 268,1 | 18:48:16 | 290,7 |
| 18:48:21 | 189,4 | 18:48:21 | 269,2 | 18:48:21 | 290,7 |
| 18:48:26 | 191   | 18:48:26 | 270,1 | 18:48:26 | 290,7 |
| 18:48:31 | 192,1 | 18:48:31 | 270,8 | 18:48:31 | 290,8 |
| 18:48:36 | 193,2 | 18:48:36 | 272,5 | 18:48:36 | 290,7 |
| 18:48:41 | 194,1 | 18:48:41 | 271,5 | 18:48:41 | 290,6 |
| 18:48:46 | 191,7 | 18:48:46 | 271,4 | 18:48:46 | 290,7 |
| 18:48:51 | 188,4 | 18:48:51 | 210,8 | 18:48:51 | 291,5 |
| 18:48:56 | 173,4 | 18:48:56 | 202,3 | 18:48:56 | 288,4 |
| 18:49:01 | 162,5 | 18:49:01 | 200,6 | 18:49:01 | 257,3 |
| 18:49:06 | 155,4 | 18:49:06 | 199,7 | 18:49:06 | 246,4 |
| 18:49:11 | 150,7 | 18:49:11 | 198,8 | 18:49:11 | 240,8 |
| 18:49:16 | 148,6 | 18:49:16 | 198,2 | 18:49:16 | 238,1 |
| 18:49:21 | 147,3 | 18:49:21 | 198,1 | 18:49:21 | 236,2 |
| 18:49:26 | 146,3 | 18:49:26 | 197,7 | 18:49:26 | 235,1 |
| 18:49:31 | 145,6 | 18:49:31 | 197,3 | 18:49:31 | 234   |
| 18:49:36 | 145,1 | 18:49:36 | 197   | 18:49:36 | 233,7 |
| 18:49:41 | 144,8 | 18:49:41 | 196,8 | 18:49:41 | 233,1 |
| 18:49:46 | 144,4 | 18:49:46 | 196,6 | 18:49:46 | 232,8 |
| 18:49:51 | 144,1 | 18:49:51 | 196,4 | 18:49:51 | 232,4 |
| 18:49:56 | 143,8 | 18:49:56 | 196,2 | 18:49:56 | 232,1 |
| 18:50:01 | 143,8 | 18:50:01 | 196   | 18:50:01 | 231,9 |
| 18:50:06 | 143,5 | 18:50:06 | 195,8 | 18:50:06 | 231,8 |
| 18:50:11 | 143,4 | 18:50:11 | 195,8 | 18:50:11 | 231,8 |
| 18:50:16 | 143,3 | 18:50:16 | 195,7 | 18:50:16 | 231   |
| 18:50:21 | 143,2 | 18:50:21 | 195,7 | 18:50:21 | 230,8 |
| 18:50:26 | 143,1 | 18:50:26 | 195,5 | 18:50:26 | 230,6 |
| 18:50:31 | 142,9 | 18:50:31 | 195,8 | 18:50:31 | 230,8 |
| 18:50:36 | 143   | 18:50:36 | 198,9 | 18:50:36 | 230,7 |
| 18:50:41 | 142,9 | 18:50:41 | 196,1 | 18:50:41 | 231   |
| 18:50:46 | 148   | 18:50:46 | 222,8 | 18:50:46 | 231,8 |
| 18:50:51 | 165,6 | 18:50:51 | 237,9 | 18:50:51 | 231,8 |
| 18:50:56 | 172,8 | 18:50:56 | 247,7 | 18:50:56 | 268,4 |
| 18:51:01 | 177,4 | 18:51:01 | 253,5 | 18:51:01 | 272,7 |
| 18:51:06 | 180,9 | 18:51:06 | 257,6 | 18:51:06 | 277,5 |
| 18:51:11 | 183,7 | 18:51:11 | 260,5 | 18:51:11 | 280,7 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:51:16 | 186   | 18:51:16 | 262,8 | 18:51:16 | 282,7 |
| 18:51:21 | 188   | 18:51:21 | 264,6 | 18:51:21 | 283,7 |
| 18:51:26 | 190,1 | 18:51:26 | 265,9 | 18:51:26 | 284,1 |
| 18:51:31 | 191,5 | 18:51:31 | 266,7 | 18:51:31 | 284,5 |
| 18:51:36 | 192,8 | 18:51:36 | 267,5 | 18:51:36 | 284,9 |
| 18:51:41 | 194   | 18:51:41 | 268,2 | 18:51:41 | 285   |
| 18:51:46 | 195   | 18:51:46 | 268,8 | 18:51:46 | 285,2 |
| 18:51:51 | 195,9 | 18:51:51 | 269,5 | 18:51:51 | 285,3 |
| 18:51:56 | 196,7 | 18:51:56 | 270,9 | 18:51:56 | 285,3 |
| 18:52:01 | 197,5 | 18:52:01 | 271,4 | 18:52:01 | 285,2 |
| 18:52:06 | 194,3 | 18:52:06 | 277,3 | 18:52:06 | 286   |
| 18:52:11 | 177   | 18:52:11 | 208   | 18:52:11 | 287   |
| 18:52:16 | 159,4 | 18:52:16 | 202,8 | 18:52:16 | 283,4 |
| 18:52:21 | 148,1 | 18:52:21 | 200,7 | 18:52:21 | 221,3 |
| 18:52:26 | 142,3 | 18:52:26 | 200,4 | 18:52:26 | 215,9 |
| 18:52:31 | 139,5 | 18:52:31 | 200   | 18:52:31 | 213,9 |
| 18:52:36 | 137,9 | 18:52:36 | 199,8 | 18:52:36 | 212,6 |
| 18:52:41 | 136,8 | 18:52:41 | 199,4 | 18:52:41 | 211,7 |
| 18:52:46 | 136   | 18:52:46 | 199,2 | 18:52:46 | 211   |
| 18:52:51 | 135,4 | 18:52:51 | 199   | 18:52:51 | 210,8 |
| 18:52:56 | 135,1 | 18:52:56 | 198,8 | 18:52:56 | 210,4 |
| 18:53:01 | 134,7 | 18:53:01 | 198,5 | 18:53:01 | 210,1 |
| 18:53:06 | 134,4 | 18:53:06 | 198,3 | 18:53:06 | 209,8 |
| 18:53:11 | 134,2 | 18:53:11 | 198,2 | 18:53:11 | 209,7 |
| 18:53:16 | 134   | 18:53:16 | 198,1 | 18:53:16 | 209,5 |
| 18:53:21 | 133,8 | 18:53:21 | 197,9 | 18:53:21 | 209,3 |
| 18:53:26 | 133,7 | 18:53:26 | 197,8 | 18:53:26 | 209,1 |
| 18:53:31 | 133,6 | 18:53:31 | 197,4 | 18:53:31 | 208,9 |
| 18:53:36 | 133,4 | 18:53:36 | 197,2 | 18:53:36 | 208,7 |
| 18:53:41 | 133,2 | 18:53:41 | 197,2 | 18:53:41 | 208,5 |
| 18:53:46 | 133,1 | 18:53:46 | 197,2 | 18:53:46 | 208,4 |
| 18:53:51 | 133,3 | 18:53:51 | 197,3 | 18:53:51 | 208,3 |
| 18:53:56 | 133,5 | 18:53:56 | 197,7 | 18:53:56 | 208,1 |
| 18:54:01 | 145,6 | 18:54:01 | 197,8 | 18:54:01 | 208   |
| 18:54:06 | 157,1 | 18:54:06 | 198,2 | 18:54:06 | 208   |
| 18:54:11 | 164,1 | 18:54:11 | 198,1 | 18:54:11 | 207,6 |
| 18:54:16 | 168,2 | 18:54:16 | 198   | 18:54:16 | 207,6 |
| 18:54:21 | 172,3 | 18:54:21 | 198,2 | 18:54:21 | 207,8 |
| 18:54:26 | 175,3 | 18:54:26 | 202,7 | 18:54:26 | 207,6 |
| 18:54:31 | 177,4 | 18:54:31 | 195,6 | 18:54:31 | 208,4 |
| 18:54:36 | 180,1 | 18:54:36 | 232,7 | 18:54:36 | 209,1 |
| 18:54:41 | 184,6 | 18:54:41 | 242,6 | 18:54:41 | 209,3 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:54:46 | 187,5 | 18:54:46 | 252,8 | 18:54:46 | 259,9 |
| 18:54:51 | 189,9 | 18:54:51 | 259,1 | 18:54:51 | 277,8 |
| 18:54:56 | 191,9 | 18:54:56 | 263   | 18:54:56 | 283,4 |
| 18:55:01 | 193,5 | 18:55:01 | 265,4 | 18:55:01 | 286,2 |
| 18:55:06 | 194,9 | 18:55:06 | 267,2 | 18:55:06 | 287,7 |
| 18:55:11 | 196,3 | 18:55:11 | 268,4 | 18:55:11 | 288,7 |
| 18:55:16 | 197,5 | 18:55:16 | 269,3 | 18:55:16 | 289,2 |
| 18:55:21 | 198,4 | 18:55:21 | 270,1 | 18:55:21 | 289,7 |
| 18:55:26 | 199,3 | 18:55:26 | 270,8 | 18:55:26 | 289,7 |
| 18:55:31 | 200   | 18:55:31 | 271,4 | 18:55:31 | 289,9 |
| 18:55:36 | 200,8 | 18:55:36 | 271,8 | 18:55:36 | 290,1 |
| 18:55:41 | 201,5 | 18:55:41 | 272,2 | 18:55:41 | 290,3 |
| 18:55:46 | 202,1 | 18:55:46 | 272,6 | 18:55:46 | 290,4 |
| 18:55:51 | 202,6 | 18:55:51 | 272,9 | 18:55:51 | 290,5 |
| 18:55:56 | 203,1 | 18:55:56 | 273,1 | 18:55:56 | 290,5 |
| 18:56:01 | 203,5 | 18:56:01 | 273,5 | 18:56:01 | 290,7 |
| 18:56:06 | 204   | 18:56:06 | 273,7 | 18:56:06 | 290,8 |
| 18:56:11 | 204,4 | 18:56:11 | 273,9 | 18:56:11 | 290,8 |
| 18:56:16 | 204,8 | 18:56:16 | 274,2 | 18:56:16 | 290,9 |
| 18:56:21 | 205,2 | 18:56:21 | 274,3 | 18:56:21 | 290,9 |
| 18:56:26 | 205,6 | 18:56:26 | 274,5 | 18:56:26 | 290,9 |
| 18:56:31 | 205,8 | 18:56:31 | 274,8 | 18:56:31 | 291   |
| 18:56:36 | 206,1 | 18:56:36 | 276   | 18:56:36 | 291   |
| 18:56:41 | 206,4 | 18:56:41 | 274,2 | 18:56:41 | 290,7 |
| 18:56:46 | 202,7 | 18:56:46 | 277,9 | 18:56:46 | 291,8 |
| 18:56:51 | 144   | 18:56:51 | 145,5 | 18:56:51 | 292,1 |
| 18:56:56 | 122,6 | 18:56:56 | 143,7 | 18:56:56 | 269,9 |
| 18:57:01 | 115   | 18:57:01 | 142,5 | 18:57:01 | 262,5 |
| 18:57:06 | 111,8 | 18:57:06 | 142,1 | 18:57:06 | 259,8 |
| 18:57:11 | 110,3 | 18:57:11 | 141,8 | 18:57:11 | 258,1 |
| 18:57:16 | 109,2 | 18:57:16 | 141,8 | 18:57:16 | 257,1 |
| 18:57:21 | 108,6 | 18:57:21 | 141,5 | 18:57:21 | 256,5 |
| 18:57:26 | 108   | 18:57:26 | 141,3 | 18:57:26 | 256,1 |
| 18:57:31 | 107,6 | 18:57:31 | 141,1 | 18:57:31 | 255,9 |
| 18:57:36 | 107,4 | 18:57:36 | 140,9 | 18:57:36 | 255,6 |
| 18:57:41 | 107,2 | 18:57:41 | 140,8 | 18:57:41 | 255,5 |
| 18:57:46 | 106,9 | 18:57:46 | 140,8 | 18:57:46 | 255,3 |
| 18:57:51 | 106,8 | 18:57:51 | 140,5 | 18:57:51 | 255,1 |
| 18:57:56 | 106,7 | 18:57:56 | 140,4 | 18:57:56 | 254,9 |
| 18:58:01 | 106,6 | 18:58:01 | 140,4 | 18:58:01 | 254,8 |
| 18:58:06 | 106,4 | 18:58:06 | 140,3 | 18:58:06 | 254,8 |
| 18:58:11 | 106,4 | 18:58:11 | 140,3 | 18:58:11 | 254,6 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 18:58:16 | 106,3 | 18:58:16 | 140,5 | 18:58:16 | 253,9 |
| 18:58:21 | 106,3 | 18:58:21 | 140,2 | 18:58:21 | 253,6 |
| 18:58:26 | 106,1 | 18:58:26 | 140,1 | 18:58:26 | 253,6 |
| 18:58:31 | 106,2 | 18:58:31 | 140,5 | 18:58:31 | 253,5 |
| 18:58:36 | 106,3 | 18:58:36 | 142,2 | 18:58:36 | 252,8 |
| 18:58:41 | 106,2 | 18:58:41 | 138,9 | 18:58:41 | 253,3 |
| 18:58:46 | 134,4 | 18:58:46 | 183,2 | 18:58:46 | 253,2 |
| 18:58:51 | 147,7 | 18:58:51 | 209,7 | 18:58:51 | 253,5 |
| 18:58:56 | 157,3 | 18:58:56 | 226,8 | 18:58:56 | 280,4 |
| 18:59:01 | 163,3 | 18:59:01 | 240,3 | 18:59:01 | 282,6 |
| 18:59:06 | 168,4 | 18:59:06 | 250   | 18:59:06 | 284,8 |
| 18:59:11 | 172,7 | 18:59:11 | 256,2 | 18:59:11 | 286,3 |
| 18:59:16 | 176,3 | 18:59:16 | 260,2 | 18:59:16 | 287,2 |
| 18:59:21 | 179,4 | 18:59:21 | 262,8 | 18:59:21 | 287,8 |
| 18:59:26 | 182,1 | 18:59:26 | 264,6 | 18:59:26 | 288,2 |
| 18:59:31 | 184,4 | 18:59:31 | 266,1 | 18:59:31 | 288,2 |
| 18:59:36 | 186,3 | 18:59:36 | 267,2 | 18:59:36 | 288,1 |
| 18:59:41 | 188,4 | 18:59:41 | 268,1 | 18:59:41 | 288,2 |
| 18:59:46 | 189,9 | 18:59:46 | 268,8 | 18:59:46 | 288,2 |
| 18:59:51 | 191,3 | 18:59:51 | 269,4 | 18:59:51 | 288,2 |
| 18:59:56 | 192,5 | 18:59:56 | 269,8 | 18:59:56 | 288,2 |
| 19:00:01 | 193,7 | 19:00:01 | 270,2 | 19:00:01 | 288,3 |
| 19:00:06 | 194,7 | 19:00:06 | 270,6 | 19:00:06 | 288,2 |
| 19:00:11 | 195,6 | 19:00:11 | 271   | 19:00:11 | 288,2 |
| 19:00:16 | 196,5 | 19:00:16 | 271,5 | 19:00:16 | 288,2 |
| 19:00:21 | 197,2 | 19:00:21 | 272,2 | 19:00:21 | 288,1 |
| 19:00:26 | 198   | 19:00:26 | 271,3 | 19:00:26 | 288,2 |
| 19:00:31 | 192,6 | 19:00:31 | 250,9 | 19:00:31 | 289   |
| 19:00:36 | 143,1 | 19:00:36 | 165,4 | 19:00:36 | 289,6 |
| 19:00:41 | 127,3 | 19:00:41 | 163,4 | 19:00:41 | 271,1 |
| 19:00:46 | 121,9 | 19:00:46 | 162,8 | 19:00:46 | 261,5 |
| 19:00:51 | 119,6 | 19:00:51 | 162,6 | 19:00:51 | 256,8 |
| 19:00:56 | 118,2 | 19:00:56 | 162,4 | 19:00:56 | 255   |
| 19:01:01 | 117,4 | 19:01:01 | 162,2 | 19:01:01 | 254,3 |
| 19:01:06 | 116,9 | 19:01:06 | 162   | 19:01:06 | 253,6 |
| 19:01:11 | 116,4 | 19:01:11 | 162   | 19:01:11 | 253   |
| 19:01:16 | 116,1 | 19:01:16 | 162   | 19:01:16 | 253,2 |
| 19:01:21 | 115,8 | 19:01:21 | 161,9 | 19:01:21 | 252,9 |
| 19:01:26 | 115,6 | 19:01:26 | 161,9 | 19:01:26 | 252,7 |
| 19:01:31 | 115,4 | 19:01:31 | 161,8 | 19:01:31 | 252,6 |
| 19:01:36 | 115,3 | 19:01:36 | 161,8 | 19:01:36 | 252,4 |
| 19:01:41 | 115,2 | 19:01:41 | 161,8 | 19:01:41 | 252,3 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:01:46 | 115,1 | 19:01:46 | 161,7 | 19:01:46 | 252,3 |
| 19:01:51 | 115   | 19:01:51 | 161,7 | 19:01:51 | 252,3 |
| 19:01:56 | 114,9 | 19:01:56 | 161,8 | 19:01:56 | 252,3 |
| 19:02:01 | 114,8 | 19:02:01 | 161,7 | 19:02:01 | 251,6 |
| 19:02:06 | 114,8 | 19:02:06 | 161,7 | 19:02:06 | 251,5 |
| 19:02:11 | 114,6 | 19:02:11 | 161,8 | 19:02:11 | 251,6 |
| 19:02:16 | 115   | 19:02:16 | 162,6 | 19:02:16 | 251,8 |
| 19:02:21 | 115,1 | 19:02:21 | 164,4 | 19:02:21 | 251,8 |
| 19:02:26 | 116,4 | 19:02:26 | 156,5 | 19:02:26 | 252,8 |
| 19:02:31 | 144,2 | 19:02:31 | 205,1 | 19:02:31 | 253,2 |
| 19:02:36 | 155,8 | 19:02:36 | 238,8 | 19:02:36 | 270   |
| 19:02:41 | 164,4 | 19:02:41 | 249,3 | 19:02:41 | 283,2 |
| 19:02:46 | 169,8 | 19:02:46 | 255,1 | 19:02:46 | 285,5 |
| 19:02:51 | 174,2 | 19:02:51 | 259,3 | 19:02:51 | 286,9 |
| 19:02:56 | 177,8 | 19:02:56 | 262,1 | 19:02:56 | 288,4 |
| 19:03:01 | 180,9 | 19:03:01 | 264,2 | 19:03:01 | 289   |
| 19:03:06 | 183,5 | 19:03:06 | 265,7 | 19:03:06 | 289,5 |
| 19:03:11 | 185,8 | 19:03:11 | 266,9 | 19:03:11 | 289,5 |
| 19:03:16 | 187,7 | 19:03:16 | 267,9 | 19:03:16 | 289,6 |
| 19:03:21 | 189,4 | 19:03:21 | 268,8 | 19:03:21 | 289,7 |
| 19:03:26 | 191,1 | 19:03:26 | 269,5 | 19:03:26 | 289,8 |
| 19:03:31 | 192,4 | 19:03:31 | 270,2 | 19:03:31 | 289,8 |
| 19:03:36 | 193,6 | 19:03:36 | 270,5 | 19:03:36 | 289,8 |
| 19:03:41 | 194,7 | 19:03:41 | 271,1 | 19:03:41 | 289,5 |
| 19:03:46 | 195,6 | 19:03:46 | 271,5 | 19:03:46 | 289,3 |
| 19:03:51 | 196,6 | 19:03:51 | 271,9 | 19:03:51 | 289,3 |
| 19:03:56 | 197,4 | 19:03:56 | 272,3 | 19:03:56 | 289,4 |
| 19:04:01 | 198,2 | 19:04:01 | 272,5 | 19:04:01 | 289,5 |
| 19:04:06 | 199   | 19:04:06 | 272,8 | 19:04:06 | 289,6 |
| 19:04:11 | 199,6 | 19:04:11 | 273,2 | 19:04:11 | 289,6 |
| 19:04:16 | 200,2 | 19:04:16 | 274,9 | 19:04:16 | 289,7 |
| 19:04:21 | 200,6 | 19:04:21 | 272,8 | 19:04:21 | 289,6 |
| 19:04:26 | 195,9 | 19:04:26 | 277,5 | 19:04:26 | 290,6 |
| 19:04:31 | 182,8 | 19:04:31 | 204,5 | 19:04:31 | 290,7 |
| 19:04:36 | 171,9 | 19:04:36 | 200,9 | 19:04:36 | 268,8 |
| 19:04:41 | 164   | 19:04:41 | 199,8 | 19:04:41 | 259,1 |
| 19:04:46 | 159,2 | 19:04:46 | 199,1 | 19:04:46 | 256   |
| 19:04:51 | 156,3 | 19:04:51 | 198,5 | 19:04:51 | 254,3 |
| 19:04:56 | 154,1 | 19:04:56 | 198,1 | 19:04:56 | 253,2 |
| 19:05:01 | 152,9 | 19:05:01 | 197,8 | 19:05:01 | 252,6 |
| 19:05:06 | 152   | 19:05:06 | 197,5 | 19:05:06 | 251,8 |
| 19:05:11 | 151,4 | 19:05:11 | 197,1 | 19:05:11 | 251,5 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:05:16 | 150,9 | 19:05:16 | 196,9 | 19:05:16 | 251,1 |
| 19:05:21 | 150,5 | 19:05:21 | 196,6 | 19:05:21 | 250,8 |
| 19:05:26 | 150   | 19:05:26 | 196,4 | 19:05:26 | 250,6 |
| 19:05:31 | 149,6 | 19:05:31 | 196,2 | 19:05:31 | 250,4 |
| 19:05:36 | 149,3 | 19:05:36 | 196,1 | 19:05:36 | 250,2 |
| 19:05:41 | 149   | 19:05:41 | 195,9 | 19:05:41 | 250,1 |
| 19:05:46 | 149,1 | 19:05:46 | 195,5 | 19:05:46 | 249,8 |
| 19:05:51 | 148,8 | 19:05:51 | 195,2 | 19:05:51 | 249,7 |
| 19:05:56 | 148,6 | 19:05:56 | 195,3 | 19:05:56 | 249,5 |
| 19:06:01 | 148,6 | 19:06:01 | 195,3 | 19:06:01 | 249,4 |
| 19:06:06 | 148,6 | 19:06:06 | 195,6 | 19:06:06 | 248,9 |
| 19:06:11 | 148,7 | 19:06:11 | 195,9 | 19:06:11 | 248,8 |
| 19:06:16 | 154,5 | 19:06:16 | 196,1 | 19:06:16 | 248,8 |
| 19:06:21 | 161,5 | 19:06:21 | 196,5 | 19:06:21 | 248,9 |
| 19:06:26 | 169,8 | 19:06:26 | 198,2 | 19:06:26 | 248,9 |
| 19:06:31 | 172,8 | 19:06:31 | 189,1 | 19:06:31 | 249,8 |
| 19:06:36 | 179,5 | 19:06:36 | 231,1 | 19:06:36 | 250,1 |
| 19:06:41 | 183,8 | 19:06:41 | 243,3 | 19:06:41 | 250,7 |
| 19:06:46 | 187,3 | 19:06:46 | 251,5 | 19:06:46 | 279,1 |
| 19:06:51 | 190   | 19:06:51 | 257,4 | 19:06:51 | 282,4 |
| 19:06:56 | 192,1 | 19:06:56 | 261,3 | 19:06:56 | 285,6 |
| 19:07:01 | 193,9 | 19:07:01 | 263,8 | 19:07:01 | 287,5 |
| 19:07:06 | 195,3 | 19:07:06 | 265,5 | 19:07:06 | 288,7 |
| 19:07:11 | 196,9 | 19:07:11 | 266,8 | 19:07:11 | 289,4 |
| 19:07:16 | 198   | 19:07:16 | 267,8 | 19:07:16 | 289,7 |
| 19:07:21 | 199   | 19:07:21 | 268,6 | 19:07:21 | 289,9 |
| 19:07:26 | 199,9 | 19:07:26 | 269,2 | 19:07:26 | 290,2 |
| 19:07:31 | 200,7 | 19:07:31 | 269,8 | 19:07:31 | 290,4 |
| 19:07:36 | 201,4 | 19:07:36 | 270,1 | 19:07:36 | 290,5 |
| 19:07:41 | 202,1 | 19:07:41 | 270,5 | 19:07:41 | 290,6 |
| 19:07:46 | 202,7 | 19:07:46 | 270,9 | 19:07:46 | 290,7 |
| 19:07:51 | 203,2 | 19:07:51 | 271,5 | 19:07:51 | 290,9 |
| 19:07:56 | 203,6 | 19:07:56 | 272,9 | 19:07:56 | 291   |
| 19:08:01 | 204   | 19:08:01 | 271,6 | 19:08:01 | 291,1 |
| 19:08:06 | 200,1 | 19:08:06 | 277   | 19:08:06 | 291,9 |
| 19:08:11 | 166,4 | 19:08:11 | 205,7 | 19:08:11 | 291,9 |
| 19:08:16 | 138,8 | 19:08:16 | 201,7 | 19:08:16 | 262,8 |
| 19:08:21 | 124,7 | 19:08:21 | 200,6 | 19:08:21 | 252   |
| 19:08:26 | 119,1 | 19:08:26 | 199,7 | 19:08:26 | 246,2 |
| 19:08:31 | 116,8 | 19:08:31 | 199,1 | 19:08:31 | 244,4 |
| 19:08:36 | 115,5 | 19:08:36 | 198,8 | 19:08:36 | 243,6 |
| 19:08:41 | 114,6 | 19:08:41 | 198,4 | 19:08:41 | 242,5 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:08:46 | 113,9 | 19:08:46 | 198,2 | 19:08:46 | 242,3 |
| 19:08:51 | 113,5 | 19:08:51 | 198   | 19:08:51 | 242,1 |
| 19:08:56 | 113,3 | 19:08:56 | 197,8 | 19:08:56 | 241,8 |
| 19:09:01 | 113   | 19:09:01 | 197,7 | 19:09:01 | 241,6 |
| 19:09:06 | 112,7 | 19:09:06 | 197,6 | 19:09:06 | 241,4 |
| 19:09:11 | 112,6 | 19:09:11 | 197,4 | 19:09:11 | 241,3 |
| 19:09:16 | 112,4 | 19:09:16 | 197,3 | 19:09:16 | 241,1 |
| 19:09:21 | 112,3 | 19:09:21 | 197,3 | 19:09:21 | 241,1 |
| 19:09:26 | 112,2 | 19:09:26 | 197,1 | 19:09:26 | 241   |
| 19:09:31 | 112,1 | 19:09:31 | 197,1 | 19:09:31 | 240,9 |
| 19:09:36 | 112,1 | 19:09:36 | 197   | 19:09:36 | 240,9 |
| 19:09:41 | 112   | 19:09:41 | 197   | 19:09:41 | 240,8 |
| 19:09:46 | 111,9 | 19:09:46 | 197,2 | 19:09:46 | 240,2 |
| 19:09:51 | 111,9 | 19:09:51 | 197,1 | 19:09:51 | 240,2 |
| 19:09:56 | 111,8 | 19:09:56 | 197,2 | 19:09:56 | 240,2 |
| 19:10:01 | 111,7 | 19:10:01 | 197,6 | 19:10:01 | 240,4 |
| 19:10:06 | 111,8 | 19:10:06 | 200,3 | 19:10:06 | 240,3 |
| 19:10:11 | 112,4 | 19:10:11 | 193   | 19:10:11 | 241   |
| 19:10:16 | 140,4 | 19:10:16 | 228   | 19:10:16 | 241,5 |
| 19:10:21 | 153   | 19:10:21 | 241,8 | 19:10:21 | 242,8 |
| 19:10:26 | 161,1 | 19:10:26 | 250,9 | 19:10:26 | 277,4 |
| 19:10:31 | 167,2 | 19:10:31 | 256,5 | 19:10:31 | 278,7 |
| 19:10:36 | 172,2 | 19:10:36 | 260,1 | 19:10:36 | 281,5 |
| 19:10:41 | 176,3 | 19:10:41 | 262,7 | 19:10:41 | 284,2 |
| 19:10:46 | 179,7 | 19:10:46 | 264,5 | 19:10:46 | 285,4 |
| 19:10:51 | 182,6 | 19:10:51 | 265,6 | 19:10:51 | 286,1 |
| 19:10:56 | 185,5 | 19:10:56 | 266,7 | 19:10:56 | 286,4 |
| 19:11:01 | 187,5 | 19:11:01 | 267,6 | 19:11:01 | 286,7 |
| 19:11:06 | 189,3 | 19:11:06 | 268,3 | 19:11:06 | 286,8 |
| 19:11:11 | 190,9 | 19:11:11 | 268,9 | 19:11:11 | 287   |
| 19:11:16 | 192,3 | 19:11:16 | 269,4 | 19:11:16 | 287,1 |
| 19:11:21 | 193,6 | 19:11:21 | 269,9 | 19:11:21 | 287,2 |
| 19:11:26 | 194,8 | 19:11:26 | 270,3 | 19:11:26 | 287,3 |
| 19:11:31 | 195,9 | 19:11:31 | 270,7 | 19:11:31 | 287,3 |
| 19:11:36 | 196,9 | 19:11:36 | 271   | 19:11:36 | 287,4 |
| 19:11:41 | 197,9 | 19:11:41 | 271,3 | 19:11:41 | 287,4 |
| 19:11:46 | 198,8 | 19:11:46 | 271,7 | 19:11:46 | 287,5 |
| 19:11:51 | 199,4 | 19:11:51 | 272,9 | 19:11:51 | 287,5 |
| 19:11:56 | 200,1 | 19:11:56 | 272,6 | 19:11:56 | 287,5 |
| 19:12:01 | 199   | 19:12:01 | 272,2 | 19:12:01 | 288   |
| 19:12:06 | 190   | 19:12:06 | 253,7 | 19:12:06 | 289   |
| 19:12:11 | 179,2 | 19:12:11 | 243,4 | 19:12:11 | 286   |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:12:16 | 170,5 | 19:12:16 | 240   | 19:12:16 | 274,8 |
| 19:12:21 | 164,6 | 19:12:21 | 238,4 | 19:12:21 | 272,3 |
| 19:12:26 | 160,5 | 19:12:26 | 237,5 | 19:12:26 | 267,4 |
| 19:12:31 | 158,4 | 19:12:31 | 237   | 19:12:31 | 265,4 |
| 19:12:36 | 157,1 | 19:12:36 | 236,9 | 19:12:36 | 264,1 |
| 19:12:41 | 156   | 19:12:41 | 236,8 | 19:12:41 | 263,3 |
| 19:12:46 | 155,3 | 19:12:46 | 236,6 | 19:12:46 | 262,8 |
| 19:12:51 | 154,7 | 19:12:51 | 236,5 | 19:12:51 | 262,5 |
| 19:12:56 | 154,4 | 19:12:56 | 236,4 | 19:12:56 | 262,2 |
| 19:13:01 | 153,9 | 19:13:01 | 236,3 | 19:13:01 | 262   |
| 19:13:06 | 153,7 | 19:13:06 | 236,3 | 19:13:06 | 261,9 |
| 19:13:11 | 153,4 | 19:13:11 | 236,3 | 19:13:11 | 261,8 |
| 19:13:16 | 153,2 | 19:13:16 | 236,2 | 19:13:16 | 261,7 |
| 19:13:21 | 153   | 19:13:21 | 236,3 | 19:13:21 | 261,7 |
| 19:13:26 | 152,9 | 19:13:26 | 236,3 | 19:13:26 | 261,6 |
| 19:13:31 | 152,8 | 19:13:31 | 236,3 | 19:13:31 | 261,6 |
| 19:13:36 | 152,7 | 19:13:36 | 236,3 | 19:13:36 | 261,6 |
| 19:13:41 | 152,6 | 19:13:41 | 236,2 | 19:13:41 | 261,7 |
| 19:13:46 | 152,5 | 19:13:46 | 236,4 | 19:13:46 | 261,3 |
| 19:13:51 | 152,5 | 19:13:51 | 236,5 | 19:13:51 | 261,3 |
| 19:13:56 | 152,3 | 19:13:56 | 236,7 | 19:13:56 | 261,4 |
| 19:14:01 | 152,5 | 19:14:01 | 237,3 | 19:14:01 | 261,6 |
| 19:14:06 | 152,5 | 19:14:06 | 239,5 | 19:14:06 | 261,5 |
| 19:14:11 | 152,6 | 19:14:11 | 232,5 | 19:14:11 | 262,1 |
| 19:14:16 | 164,9 | 19:14:16 | 252,3 | 19:14:16 | 262,7 |
| 19:14:21 | 173,4 | 19:14:21 | 259,8 | 19:14:21 | 265,2 |
| 19:14:26 | 179,2 | 19:14:26 | 264,8 | 19:14:26 | 282,3 |
| 19:14:31 | 183,3 | 19:14:31 | 267,7 | 19:14:31 | 285,6 |
| 19:14:36 | 186,3 | 19:14:36 | 269,5 | 19:14:36 | 287   |
| 19:14:41 | 189,2 | 19:14:41 | 270,8 | 19:14:41 | 287,7 |
| 19:14:46 | 191,2 | 19:14:46 | 271,7 | 19:14:46 | 288,1 |
| 19:14:51 | 192,9 | 19:14:51 | 272,5 | 19:14:51 | 288,1 |
| 19:14:56 | 194,3 | 19:14:56 | 273,1 | 19:14:56 | 288,3 |
| 19:15:01 | 195,7 | 19:15:01 | 273,3 | 19:15:01 | 288,3 |
| 19:15:06 | 196,9 | 19:15:06 | 273,7 | 19:15:06 | 288,8 |
| 19:15:11 | 198   | 19:15:11 | 274,1 | 19:15:11 | 289,3 |
| 19:15:16 | 198,9 | 19:15:16 | 274,4 | 19:15:16 | 289,3 |
| 19:15:21 | 199,8 | 19:15:21 | 274,6 | 19:15:21 | 289,4 |
| 19:15:26 | 200,8 | 19:15:26 | 274,9 | 19:15:26 | 289,6 |
| 19:15:31 | 201,5 | 19:15:31 | 276,1 | 19:15:31 | 289,6 |
| 19:15:36 | 202,1 | 19:15:36 | 275   | 19:15:36 | 289,5 |
| 19:15:41 | 200,6 | 19:15:41 | 276,4 | 19:15:41 | 290,5 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:15:46 | 197,1 | 19:15:46 | 246,3 | 19:15:46 | 291,3 |
| 19:15:51 | 194   | 19:15:51 | 240,5 | 19:15:51 | 278,5 |
| 19:15:56 | 191,1 | 19:15:56 | 238,1 | 19:15:56 | 269,2 |
| 19:16:01 | 188,4 | 19:16:01 | 236,6 | 19:16:01 | 265,4 |
| 19:16:06 | 186,3 | 19:16:06 | 235,5 | 19:16:06 | 263,8 |
| 19:16:11 | 184,4 | 19:16:11 | 234,8 | 19:16:11 | 262,9 |
| 19:16:16 | 183,2 | 19:16:16 | 234,2 | 19:16:16 | 262,2 |
| 19:16:21 | 182,3 | 19:16:21 | 234   | 19:16:21 | 261,7 |
| 19:16:26 | 181,5 | 19:16:26 | 233,7 | 19:16:26 | 261,5 |
| 19:16:31 | 180,8 | 19:16:31 | 233,4 | 19:16:31 | 261,3 |
| 19:16:36 | 180,3 | 19:16:36 | 233,2 | 19:16:36 | 261   |
| 19:16:41 | 180   | 19:16:41 | 233   | 19:16:41 | 260,8 |
| 19:16:46 | 179,6 | 19:16:46 | 232,9 | 19:16:46 | 260,8 |
| 19:16:51 | 179,2 | 19:16:51 | 232,8 | 19:16:51 | 260,6 |
| 19:16:56 | 178,8 | 19:16:56 | 232,6 | 19:16:56 | 260,5 |
| 19:17:01 | 178,6 | 19:17:01 | 232,6 | 19:17:01 | 260,4 |
| 19:17:06 | 178,4 | 19:17:06 | 232,5 | 19:17:06 | 260,3 |
| 19:17:11 | 178,3 | 19:17:11 | 232,4 | 19:17:11 | 260,2 |
| 19:17:16 | 178,1 | 19:17:16 | 232,4 | 19:17:16 | 260,2 |
| 19:17:21 | 178,1 | 19:17:21 | 232,2 | 19:17:21 | 260   |
| 19:17:26 | 177,9 | 19:17:26 | 232   | 19:17:26 | 260   |
| 19:17:31 | 177,8 | 19:17:31 | 232,3 | 19:17:31 | 260   |
| 19:17:36 | 177,7 | 19:17:36 | 232,5 | 19:17:36 | 259,5 |
| 19:17:41 | 177,7 | 19:17:41 | 232,5 | 19:17:41 | 259,4 |
| 19:17:46 | 177,6 | 19:17:46 | 232,9 | 19:17:46 | 259,5 |
| 19:17:51 | 176,5 | 19:17:51 | 234,7 | 19:17:51 | 259,1 |
| 19:17:56 | 179,2 | 19:17:56 | 234,6 | 19:17:56 | 259,2 |
| 19:18:01 | 182,8 | 19:18:01 | 234,6 | 19:18:01 | 260   |
| 19:18:06 | 189,1 | 19:18:06 | 255,5 | 19:18:06 | 260,5 |
| 19:18:11 | 192,6 | 19:18:11 | 263,4 | 19:18:11 | 271,9 |
| 19:18:16 | 195,3 | 19:18:16 | 267,5 | 19:18:16 | 282,9 |
| 19:18:21 | 197,4 | 19:18:21 | 269,8 | 19:18:21 | 286,1 |
| 19:18:26 | 199,2 | 19:18:26 | 271,4 | 19:18:26 | 287   |
| 19:18:31 | 200,5 | 19:18:31 | 272,4 | 19:18:31 | 287,8 |
| 19:18:36 | 201,6 | 19:18:36 | 273,1 | 19:18:36 | 288,1 |
| 19:18:41 | 202,6 | 19:18:41 | 273,7 | 19:18:41 | 288,2 |
| 19:18:46 | 203,3 | 19:18:46 | 274,7 | 19:18:46 | 288,5 |
| 19:18:51 | 204,2 | 19:18:51 | 274,9 | 19:18:51 | 288,9 |
| 19:18:56 | 204,9 | 19:18:56 | 275   | 19:18:56 | 288,9 |
| 19:19:01 | 205,5 | 19:19:01 | 275,3 | 19:19:01 | 288,6 |
| 19:19:06 | 206,1 | 19:19:06 | 275,5 | 19:19:06 | 288,6 |
| 19:19:11 | 206,6 | 19:19:11 | 275,8 | 19:19:11 | 288,6 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:19:16 | 207,1 | 19:19:16 | 276   | 19:19:16 | 288,8 |
| 19:19:21 | 207,5 | 19:19:21 | 277,1 | 19:19:21 | 288,8 |
| 19:19:26 | 208   | 19:19:26 | 276,3 | 19:19:26 | 288,8 |
| 19:19:31 | 206,3 | 19:19:31 | 277   | 19:19:31 | 289,6 |
| 19:19:36 | 196,1 | 19:19:36 | 215,6 | 19:19:36 | 290,3 |
| 19:19:41 | 185,8 | 19:19:41 | 211,3 | 19:19:41 | 278,4 |
| 19:19:46 | 177   | 19:19:46 | 209,3 | 19:19:46 | 227,5 |
| 19:19:51 | 170,7 | 19:19:51 | 208,8 | 19:19:51 | 221,2 |
| 19:19:56 | 166,1 | 19:19:56 | 208,5 | 19:19:56 | 219,7 |
| 19:20:01 | 163,5 | 19:20:01 | 208,1 | 19:20:01 | 219,3 |
| 19:20:06 | 161,7 | 19:20:06 | 207,8 | 19:20:06 | 218,6 |
| 19:20:11 | 160,4 | 19:20:11 | 207,5 | 19:20:11 | 218,3 |
| 19:20:16 | 159,4 | 19:20:16 | 207,3 | 19:20:16 | 218,1 |
| 19:20:21 | 158,6 | 19:20:21 | 207,1 | 19:20:21 | 217,9 |
| 19:20:26 | 158   | 19:20:26 | 206,9 | 19:20:26 | 217,7 |
| 19:20:31 | 157,5 | 19:20:31 | 206,7 | 19:20:31 | 217,6 |
| 19:20:36 | 157,2 | 19:20:36 | 206,7 | 19:20:36 | 217,5 |
| 19:20:41 | 156,8 | 19:20:41 | 206,6 | 19:20:41 | 217,5 |
| 19:20:46 | 156,4 | 19:20:46 | 206,5 | 19:20:46 | 217,5 |
| 19:20:51 | 156,2 | 19:20:51 | 206,4 | 19:20:51 | 217,3 |
| 19:20:56 | 156   | 19:20:56 | 206,3 | 19:20:56 | 217,3 |
| 19:21:01 | 155,8 | 19:21:01 | 206,3 | 19:21:01 | 217,3 |
| 19:21:06 | 155,7 | 19:21:06 | 206,2 | 19:21:06 | 217,1 |
| 19:21:11 | 155,6 | 19:21:11 | 206,2 | 19:21:11 | 217,1 |
| 19:21:16 | 155,5 | 19:21:16 | 206,1 | 19:21:16 | 217,1 |
| 19:21:21 | 155,4 | 19:21:21 | 206,4 | 19:21:21 | 217,2 |
| 19:21:26 | 155,3 | 19:21:26 | 206,3 | 19:21:26 | 216,6 |
| 19:21:31 | 155,1 | 19:21:31 | 206,3 | 19:21:31 | 216,6 |
| 19:21:36 | 155   | 19:21:36 | 206,6 | 19:21:36 | 216,9 |
| 19:21:41 | 154,9 | 19:21:41 | 210,2 | 19:21:41 | 216,8 |
| 19:21:46 | 154,9 | 19:21:46 | 207,6 | 19:21:46 | 216,9 |
| 19:21:51 | 156,5 | 19:21:51 | 211,4 | 19:21:51 | 218   |
| 19:21:56 | 171,6 | 19:21:56 | 244,7 | 19:21:56 | 218,4 |
| 19:22:01 | 178,2 | 19:22:01 | 255,9 | 19:22:01 | 255,9 |
| 19:22:06 | 182,8 | 19:22:06 | 262   | 19:22:06 | 267,2 |
| 19:22:11 | 186,8 | 19:22:11 | 266   | 19:22:11 | 274,7 |
| 19:22:16 | 189,3 | 19:22:16 | 268,6 | 19:22:16 | 279,2 |
| 19:22:21 | 191,7 | 19:22:21 | 270,2 | 19:22:21 | 282   |
| 19:22:26 | 193,5 | 19:22:26 | 271,4 | 19:22:26 | 283,8 |
| 19:22:31 | 195,2 | 19:22:31 | 272,3 | 19:22:31 | 284,9 |
| 19:22:36 | 196,6 | 19:22:36 | 272,9 | 19:22:36 | 285,4 |
| 19:22:41 | 197,9 | 19:22:41 | 273,5 | 19:22:41 | 286,2 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:22:46 | 199   | 19:22:46 | 273,8 | 19:22:46 | 286,6 |
| 19:22:51 | 200,1 | 19:22:51 | 274,2 | 19:22:51 | 286,8 |
| 19:22:56 | 201,2 | 19:22:56 | 274,5 | 19:22:56 | 287,1 |
| 19:23:01 | 202,1 | 19:23:01 | 274,8 | 19:23:01 | 287,3 |
| 19:23:06 | 202,8 | 19:23:06 | 275,1 | 19:23:06 | 287,5 |
| 19:23:11 | 203,6 | 19:23:11 | 275,4 | 19:23:11 | 287,7 |
| 19:23:16 | 204,2 | 19:23:16 | 276,2 | 19:23:16 | 287,8 |
| 19:23:21 | 204,8 | 19:23:21 | 276,3 | 19:23:21 | 287,8 |
| 19:23:26 | 204,7 | 19:23:26 | 274,4 | 19:23:26 | 288,3 |
| 19:23:31 | 200,6 | 19:23:31 | 228,7 | 19:23:31 | 289,3 |
| 19:23:36 | 167   | 19:23:36 | 188,4 | 19:23:36 | 281,7 |
| 19:23:41 | 149,2 | 19:23:41 | 186,8 | 19:23:41 | 226,6 |
| 19:23:46 | 143,3 | 19:23:46 | 185,8 | 19:23:46 | 220,7 |
| 19:23:51 | 137,8 | 19:23:51 | 185,1 | 19:23:51 | 220,3 |
| 19:23:56 | 134,8 | 19:23:56 | 184,6 | 19:23:56 | 219,7 |
| 19:24:01 | 133,3 | 19:24:01 | 184,4 | 19:24:01 | 219,4 |
| 19:24:06 | 132,3 | 19:24:06 | 184,1 | 19:24:06 | 219,1 |
| 19:24:11 | 131,5 | 19:24:11 | 183,8 | 19:24:11 | 218,9 |
| 19:24:16 | 130,9 | 19:24:16 | 183,5 | 19:24:16 | 218,8 |
| 19:24:21 | 130,6 | 19:24:21 | 183,2 | 19:24:21 | 218,6 |
| 19:24:26 | 130,3 | 19:24:26 | 183   | 19:24:26 | 218,4 |
| 19:24:31 | 130   | 19:24:31 | 182,8 | 19:24:31 | 218,3 |
| 19:24:36 | 129,8 | 19:24:36 | 182,7 | 19:24:36 | 218,3 |
| 19:24:41 | 129,6 | 19:24:41 | 182,5 | 19:24:41 | 218,1 |
| 19:24:46 | 129,4 | 19:24:46 | 182,4 | 19:24:46 | 218,1 |
| 19:24:51 | 129,3 | 19:24:51 | 182,2 | 19:24:51 | 218   |
| 19:24:56 | 129,1 | 19:24:56 | 181,8 | 19:24:56 | 218   |
| 19:25:01 | 129   | 19:25:01 | 181,6 | 19:25:01 | 217,9 |
| 19:25:06 | 128,9 | 19:25:06 | 181,7 | 19:25:06 | 217,9 |
| 19:25:11 | 129,1 | 19:25:11 | 181,8 | 19:25:11 | 218   |
| 19:25:16 | 129,2 | 19:25:16 | 182   | 19:25:16 | 217,4 |
| 19:25:21 | 129,2 | 19:25:21 | 182,3 | 19:25:21 | 217,3 |
| 19:25:26 | 144,3 | 19:25:26 | 182,5 | 19:25:26 | 217,3 |
| 19:25:31 | 156,1 | 19:25:31 | 182,9 | 19:25:31 | 217,6 |
| 19:25:36 | 163,8 | 19:25:36 | 183,8 | 19:25:36 | 217,4 |
| 19:25:41 | 169,1 | 19:25:41 | 181   | 19:25:41 | 218,4 |
| 19:25:46 | 176,2 | 19:25:46 | 217,4 | 19:25:46 | 219,1 |
| 19:25:51 | 180,4 | 19:25:51 | 234,2 | 19:25:51 | 234,4 |
| 19:25:56 | 184,6 | 19:25:56 | 246,7 | 19:25:56 | 268,7 |
| 19:26:01 | 187,4 | 19:26:01 | 253,6 | 19:26:01 | 274,4 |
| 19:26:06 | 189,8 | 19:26:06 | 258,1 | 19:26:06 | 279,4 |
| 19:26:11 | 191,8 | 19:26:11 | 261   | 19:26:11 | 281,7 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:26:16 | 193,5 | 19:26:16 | 263,1 | 19:26:16 | 283   |
| 19:26:21 | 195,1 | 19:26:21 | 264,5 | 19:26:21 | 283,7 |
| 19:26:26 | 196,5 | 19:26:26 | 265,6 | 19:26:26 | 284,3 |
| 19:26:31 | 197,7 | 19:26:31 | 266,5 | 19:26:31 | 284,4 |
| 19:26:36 | 198,8 | 19:26:36 | 267,2 | 19:26:36 | 284,6 |
| 19:26:41 | 199,9 | 19:26:41 | 267,7 | 19:26:41 | 284,7 |
| 19:26:46 | 200,8 | 19:26:46 | 268,1 | 19:26:46 | 284,9 |
| 19:26:51 | 201,5 | 19:26:51 | 268,7 | 19:26:51 | 285,1 |
| 19:26:56 | 202,2 | 19:26:56 | 269,4 | 19:26:56 | 285   |
| 19:27:01 | 202,7 | 19:27:01 | 269,5 | 19:27:01 | 284,8 |
| 19:27:06 | 199,5 | 19:27:06 | 270,4 | 19:27:06 | 285,5 |
| 19:27:11 | 202   | 19:27:11 | 269,3 | 19:27:11 | 285,6 |
| 19:27:16 | 203,4 | 19:27:16 | 269,6 | 19:27:16 | 286,6 |
| 19:27:21 | 204,6 | 19:27:21 | 269,9 | 19:27:21 | 288,6 |
| 19:27:26 | 205,6 | 19:27:26 | 270,4 | 19:27:26 | 288,9 |
| 19:27:31 | 206,1 | 19:27:31 | 270,7 | 19:27:31 | 288,9 |
| 19:27:36 | 206,5 | 19:27:36 | 272,3 | 19:27:36 | 289   |
| 19:27:41 | 207   | 19:27:41 | 271,2 | 19:27:41 | 288,9 |
| 19:27:46 | 205,2 | 19:27:46 | 276,1 | 19:27:46 | 289,9 |
| 19:27:51 | 189,8 | 19:27:51 | 234,7 | 19:27:51 | 291,1 |
| 19:27:56 | 176,1 | 19:27:56 | 228,9 | 19:27:56 | 265,1 |
| 19:28:01 | 165,7 | 19:28:01 | 227   | 19:28:01 | 255,6 |
| 19:28:06 | 158,6 | 19:28:06 | 226   | 19:28:06 | 250,9 |
| 19:28:11 | 153,7 | 19:28:11 | 225,5 | 19:28:11 | 248,9 |
| 19:28:16 | 151,3 | 19:28:16 | 225,4 | 19:28:16 | 247,9 |
| 19:28:21 | 149,8 | 19:28:21 | 225   | 19:28:21 | 247,3 |
| 19:28:26 | 148,7 | 19:28:26 | 224,7 | 19:28:26 | 246,9 |
| 19:28:31 | 147,9 | 19:28:31 | 224,4 | 19:28:31 | 246,7 |
| 19:28:36 | 147,3 | 19:28:36 | 224,3 | 19:28:36 | 246,4 |
| 19:28:41 | 146,7 | 19:28:41 | 224,2 | 19:28:41 | 246,4 |
| 19:28:46 | 146,5 | 19:28:46 | 224,1 | 19:28:46 | 246,1 |
| 19:28:51 | 146,1 | 19:28:51 | 224   | 19:28:51 | 246,1 |
| 19:28:56 | 145,8 | 19:28:56 | 224   | 19:28:56 | 246   |
| 19:29:01 | 145,6 | 19:29:01 | 223,9 | 19:29:01 | 245,9 |
| 19:29:06 | 145,4 | 19:29:06 | 223,9 | 19:29:06 | 245,9 |
| 19:29:11 | 145,2 | 19:29:11 | 223,8 | 19:29:11 | 245,8 |
| 19:29:16 | 145,1 | 19:29:16 | 223,9 | 19:29:16 | 245,8 |
| 19:29:21 | 144,9 | 19:29:21 | 223,8 | 19:29:21 | 245,3 |
| 19:29:26 | 144,8 | 19:29:26 | 223,9 | 19:29:26 | 245,2 |
| 19:29:31 | 144,6 | 19:29:31 | 224,1 | 19:29:31 | 245,3 |
| 19:29:36 | 144,8 | 19:29:36 | 225   | 19:29:36 | 245,3 |
| 19:29:41 | 144,6 | 19:29:41 | 225,7 | 19:29:41 | 245,3 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:29:46 | 145,7 | 19:29:46 | 222,9 | 19:29:46 | 245,8 |
| 19:29:51 | 163,1 | 19:29:51 | 239,9 | 19:29:51 | 246,5 |
| 19:29:56 | 171,2 | 19:29:56 | 255,5 | 19:29:56 | 248,4 |
| 19:30:01 | 176,8 | 19:30:01 | 261,3 | 19:30:01 | 278   |
| 19:30:06 | 181,1 | 19:30:06 | 264,6 | 19:30:06 | 281,8 |
| 19:30:11 | 184,7 | 19:30:11 | 266,8 | 19:30:11 | 284,2 |
| 19:30:16 | 187,6 | 19:30:16 | 268,3 | 19:30:16 | 285,3 |
| 19:30:21 | 190   | 19:30:21 | 269,4 | 19:30:21 | 285,9 |
| 19:30:26 | 192,4 | 19:30:26 | 270,3 | 19:30:26 | 286,5 |
| 19:30:31 | 194,2 | 19:30:31 | 271   | 19:30:31 | 286,6 |
| 19:30:36 | 195,8 | 19:30:36 | 271,5 | 19:30:36 | 286,8 |
| 19:30:41 | 197,1 | 19:30:41 | 271,8 | 19:30:41 | 286,9 |
| 19:30:46 | 198,4 | 19:30:46 | 272,2 | 19:30:46 | 287   |
| 19:30:51 | 199,5 | 19:30:51 | 272,5 | 19:30:51 | 287   |
| 19:30:56 | 200,5 | 19:30:56 | 272,8 | 19:30:56 | 287,2 |
| 19:31:01 | 201,4 | 19:31:01 | 273,6 | 19:31:01 | 287,2 |
| 19:31:06 | 202,2 | 19:31:06 | 273,2 | 19:31:06 | 287,1 |
| 19:31:11 | 199,8 | 19:31:11 | 272   | 19:31:11 | 287,5 |
| 19:31:16 | 180,1 | 19:31:16 | 193,5 | 19:31:16 | 288,8 |
| 19:31:21 | 152,6 | 19:31:21 | 182   | 19:31:21 | 280,9 |
| 19:31:26 | 140   | 19:31:26 | 180,7 | 19:31:26 | 266,9 |
| 19:31:31 | 134,2 | 19:31:31 | 180,1 | 19:31:31 | 264,3 |
| 19:31:36 | 131,3 | 19:31:36 | 179,8 | 19:31:36 | 263   |
| 19:31:41 | 129,8 | 19:31:41 | 179,6 | 19:31:41 | 262,1 |
| 19:31:46 | 128,8 | 19:31:46 | 179,6 | 19:31:46 | 261,4 |
| 19:31:51 | 128,1 | 19:31:51 | 179,7 | 19:31:51 | 260,5 |
| 19:31:56 | 127,6 | 19:31:56 | 179,6 | 19:31:56 | 258,4 |
| 19:32:01 | 127,3 | 19:32:01 | 179,6 | 19:32:01 | 258   |
| 19:32:06 | 126,9 | 19:32:06 | 179,6 | 19:32:06 | 258   |
| 19:32:11 | 126,5 | 19:32:11 | 179,6 | 19:32:11 | 258,2 |
| 19:32:16 | 126,3 | 19:32:16 | 179,6 | 19:32:16 | 258,2 |
| 19:32:21 | 126,1 | 19:32:21 | 179,6 | 19:32:21 | 258,3 |
| 19:32:26 | 126,1 | 19:32:26 | 179,3 | 19:32:26 | 258,3 |
| 19:32:31 | 125,9 | 19:32:31 | 179,2 | 19:32:31 | 258,3 |
| 19:32:36 | 125,7 | 19:32:36 | 179,3 | 19:32:36 | 258,3 |
| 19:32:41 | 125,8 | 19:32:41 | 179,3 | 19:32:41 | 258,4 |
| 19:32:46 | 125,8 | 19:32:46 | 179,5 | 19:32:46 | 258,4 |
| 19:32:51 | 125,8 | 19:32:51 | 179,9 | 19:32:51 | 258,3 |
| 19:32:56 | 138,4 | 19:32:56 | 180,1 | 19:32:56 | 258,4 |
| 19:33:01 | 155,6 | 19:33:01 | 180,3 | 19:33:01 | 258,4 |
| 19:33:06 | 163,1 | 19:33:06 | 180,4 | 19:33:06 | 258,5 |
| 19:33:11 | 168,2 | 19:33:11 | 180,5 | 19:33:11 | 258,5 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:33:16 | 173   | 19:33:16 | 180,8 | 19:33:16 | 258,5 |
| 19:33:21 | 176,2 | 19:33:21 | 180,8 | 19:33:21 | 258,2 |
| 19:33:26 | 178,2 | 19:33:26 | 180,9 | 19:33:26 | 258,2 |
| 19:33:31 | 181,9 | 19:33:31 | 181   | 19:33:31 | 258,6 |
| 19:33:36 | 183,3 | 19:33:36 | 183,7 | 19:33:36 | 258,6 |
| 19:33:41 | 185,7 | 19:33:41 | 181,1 | 19:33:41 | 258,9 |
| 19:33:46 | 188   | 19:33:46 | 205,8 | 19:33:46 | 259,7 |
| 19:33:51 | 190   | 19:33:51 | 232,2 | 19:33:51 | 260,1 |
| 19:33:56 | 192,5 | 19:33:56 | 244,4 | 19:33:56 | 277,3 |
| 19:34:01 | 194,6 | 19:34:01 | 253   | 19:34:01 | 284,5 |
| 19:34:06 | 196,5 | 19:34:06 | 258,7 | 19:34:06 | 286,5 |
| 19:34:11 | 198,5 | 19:34:11 | 262,4 | 19:34:11 | 287,7 |
| 19:34:16 | 199,9 | 19:34:16 | 264,7 | 19:34:16 | 288,3 |
| 19:34:21 | 201,1 | 19:34:21 | 266,4 | 19:34:21 | 288,8 |
| 19:34:26 | 202,1 | 19:34:26 | 267,6 | 19:34:26 | 288,8 |
| 19:34:31 | 203,1 | 19:34:31 | 268,6 | 19:34:31 | 289   |
| 19:34:36 | 203,9 | 19:34:36 | 269,3 | 19:34:36 | 289   |
| 19:34:41 | 204,5 | 19:34:41 | 269,9 | 19:34:41 | 289   |
| 19:34:46 | 205,1 | 19:34:46 | 270,5 | 19:34:46 | 289   |
| 19:34:51 | 205,6 | 19:34:51 | 272,3 | 19:34:51 | 289   |
| 19:34:56 | 206,1 | 19:34:56 | 271,2 | 19:34:56 | 288,6 |
| 19:35:01 | 205,4 | 19:35:01 | 269,8 | 19:35:01 | 289,3 |
| 19:35:06 | 189,4 | 19:35:06 | 181,4 | 19:35:06 | 290,3 |
| 19:35:11 | 169,3 | 19:35:11 | 171,8 | 19:35:11 | 280,8 |
| 19:35:16 | 155,9 | 19:35:16 | 169,1 | 19:35:16 | 261,2 |
| 19:35:21 | 146,7 | 19:35:21 | 168,9 | 19:35:21 | 256,9 |
| 19:35:26 | 141,8 | 19:35:26 | 168,7 | 19:35:26 | 255,2 |
| 19:35:31 | 139,3 | 19:35:31 | 168,7 | 19:35:31 | 254,5 |
| 19:35:36 | 137,8 | 19:35:36 | 168,6 | 19:35:36 | 254,1 |
| 19:35:41 | 136,5 | 19:35:41 | 168,5 | 19:35:41 | 253,3 |
| 19:35:46 | 135,9 | 19:35:46 | 168,4 | 19:35:46 | 253,4 |
| 19:35:51 | 136   | 19:35:51 | 168,4 | 19:35:51 | 253,2 |
| 19:35:56 | 135,6 | 19:35:56 | 168,3 | 19:35:56 | 253   |
| 19:36:01 | 134,9 | 19:36:01 | 168,3 | 19:36:01 | 252,8 |
| 19:36:06 | 134,4 | 19:36:06 | 168,3 | 19:36:06 | 252,6 |
| 19:36:11 | 134,1 | 19:36:11 | 168,2 | 19:36:11 | 252,7 |
| 19:36:16 | 133,9 | 19:36:16 | 168,2 | 19:36:16 | 252,6 |
| 19:36:21 | 133,7 | 19:36:21 | 168,4 | 19:36:21 | 252,8 |
| 19:36:26 | 133,6 | 19:36:26 | 168,4 | 19:36:26 | 252,1 |
| 19:36:31 | 133,4 | 19:36:31 | 168,4 | 19:36:31 | 251,9 |
| 19:36:36 | 133,3 | 19:36:36 | 168,6 | 19:36:36 | 252,1 |
| 19:36:41 | 133,5 | 19:36:41 | 170,9 | 19:36:41 | 252,2 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:36:46 | 133,3 | 19:36:46 | 169,9 | 19:36:46 | 252,2 |
| 19:36:51 | 134,8 | 19:36:51 | 169,5 | 19:36:51 | 252,8 |
| 19:36:56 | 157,3 | 19:36:56 | 213,3 | 19:36:56 | 253,5 |
| 19:37:01 | 166,5 | 19:37:01 | 231,7 | 19:37:01 | 257,9 |
| 19:37:06 | 172,9 | 19:37:06 | 243,7 | 19:37:06 | 280,4 |
| 19:37:11 | 178,7 | 19:37:11 | 252,5 | 19:37:11 | 281,2 |
| 19:37:16 | 182,5 | 19:37:16 | 258,5 | 19:37:16 | 282,7 |
| 19:37:21 | 185,6 | 19:37:21 | 262,5 | 19:37:21 | 283,8 |
| 19:37:26 | 188,2 | 19:37:26 | 265   | 19:37:26 | 284,5 |
| 19:37:31 | 190,4 | 19:37:31 | 266,8 | 19:37:31 | 284,9 |
| 19:37:36 | 192,3 | 19:37:36 | 268,1 | 19:37:36 | 284,9 |
| 19:37:41 | 194   | 19:37:41 | 269,2 | 19:37:41 | 285,2 |
| 19:37:46 | 195,4 | 19:37:46 | 269,9 | 19:37:46 | 285,2 |
| 19:37:51 | 196,7 | 19:37:51 | 270,6 | 19:37:51 | 285,3 |
| 19:37:56 | 198,1 | 19:37:56 | 270,9 | 19:37:56 | 285,4 |
| 19:38:01 | 199,1 | 19:38:01 | 272,9 | 19:38:01 | 285,5 |
| 19:38:06 | 200   | 19:38:06 | 272,8 | 19:38:06 | 285,2 |
| 19:38:11 | 196,9 | 19:38:11 | 278,7 | 19:38:11 | 285,7 |
| 19:38:16 | 195,7 | 19:38:16 | 246,4 | 19:38:16 | 287   |
| 19:38:21 | 193,3 | 19:38:21 | 239,1 | 19:38:21 | 279,4 |
| 19:38:26 | 191,1 | 19:38:26 | 236,5 | 19:38:26 | 255,4 |
| 19:38:31 | 189,2 | 19:38:31 | 235,1 | 19:38:31 | 250,9 |
| 19:38:36 | 187,5 | 19:38:36 | 234,2 | 19:38:36 | 248,9 |
| 19:38:41 | 185,9 | 19:38:41 | 233,6 | 19:38:41 | 247,6 |
| 19:38:46 | 184,9 | 19:38:46 | 233,1 | 19:38:46 | 247,2 |
| 19:38:51 | 184,1 | 19:38:51 | 232,9 | 19:38:51 | 246,9 |
| 19:38:56 | 183,5 | 19:38:56 | 232,5 | 19:38:56 | 246,6 |
| 19:39:01 | 183   | 19:39:01 | 232,3 | 19:39:01 | 246,4 |
| 19:39:06 | 182,7 | 19:39:06 | 232,2 | 19:39:06 | 246   |
| 19:39:11 | 182,4 | 19:39:11 | 232,1 | 19:39:11 | 245,9 |
| 19:39:16 | 182   | 19:39:16 | 232   | 19:39:16 | 245,9 |
| 19:39:21 | 181,8 | 19:39:21 | 231,9 | 19:39:21 | 245,8 |
| 19:39:26 | 181,5 | 19:39:26 | 231,9 | 19:39:26 | 245,7 |
| 19:39:31 | 181,4 | 19:39:31 | 231,8 | 19:39:31 | 245,6 |
| 19:39:36 | 181,2 | 19:39:36 | 231,8 | 19:39:36 | 245,5 |
| 19:39:41 | 181   | 19:39:41 | 232,1 | 19:39:41 | 245,5 |
| 19:39:46 | 180,9 | 19:39:46 | 232   | 19:39:46 | 245,1 |
| 19:39:51 | 180,8 | 19:39:51 | 232   | 19:39:51 | 245   |
| 19:39:56 | 180,6 | 19:39:56 | 232,4 | 19:39:56 | 245,3 |
| 19:40:01 | 180,6 | 19:40:01 | 236,1 | 19:40:01 | 245,1 |
| 19:40:06 | 180,6 | 19:40:06 | 233,5 | 19:40:06 | 245,6 |
| 19:40:11 | 179,2 | 19:40:11 | 236,2 | 19:40:11 | 246,5 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:40:16 | 187   | 19:40:16 | 256,6 | 19:40:16 | 246,9 |
| 19:40:21 | 191   | 19:40:21 | 263,6 | 19:40:21 | 276,1 |
| 19:40:26 | 194,4 | 19:40:26 | 267,5 | 19:40:26 | 280,9 |
| 19:40:31 | 196,8 | 19:40:31 | 269,9 | 19:40:31 | 283,4 |
| 19:40:36 | 198,6 | 19:40:36 | 271,4 | 19:40:36 | 284,7 |
| 19:40:41 | 200,1 | 19:40:41 | 272,4 | 19:40:41 | 285,3 |
| 19:40:46 | 201,5 | 19:40:46 | 273,2 | 19:40:46 | 286   |
| 19:40:51 | 202,6 | 19:40:51 | 273,7 | 19:40:51 | 286,3 |
| 19:40:56 | 203,8 | 19:40:56 | 274,1 | 19:40:56 | 286,4 |
| 19:41:01 | 204,7 | 19:41:01 | 274,5 | 19:41:01 | 286,6 |
| 19:41:06 | 205,5 | 19:41:06 | 274,8 | 19:41:06 | 286,8 |
| 19:41:11 | 206,3 | 19:41:11 | 275   | 19:41:11 | 286,8 |
| 19:41:16 | 206,8 | 19:41:16 | 275,3 | 19:41:16 | 287,2 |
| 19:41:21 | 207,4 | 19:41:21 | 276   | 19:41:21 | 287,6 |
| 19:41:26 | 207,8 | 19:41:26 | 275,2 | 19:41:26 | 287,8 |
| 19:41:31 | 207,5 | 19:41:31 | 273,6 | 19:41:31 | 288,3 |
| 19:41:36 | 197,2 | 19:41:36 | 200,9 | 19:41:36 | 289,9 |
| 19:41:41 | 174,9 | 19:41:41 | 184,3 | 19:41:41 | 284,7 |
| 19:41:46 | 162   | 19:41:46 | 182,3 | 19:41:46 | 239,6 |
| 19:41:51 | 153,1 | 19:41:51 | 181,4 | 19:41:51 | 230,1 |
| 19:41:56 | 148,1 | 19:41:56 | 181   | 19:41:56 | 228,4 |
| 19:42:01 | 145,4 | 19:42:01 | 180,9 | 19:42:01 | 227,8 |
| 19:42:06 | 143,7 | 19:42:06 | 180,7 | 19:42:06 | 227,4 |
| 19:42:11 | 142,5 | 19:42:11 | 180,5 | 19:42:11 | 227   |
| 19:42:16 | 141,7 | 19:42:16 | 180,4 | 19:42:16 | 226,6 |
| 19:42:21 | 141   | 19:42:21 | 180,3 | 19:42:21 | 226,4 |
| 19:42:26 | 140,4 | 19:42:26 | 180,2 | 19:42:26 | 226,2 |
| 19:42:31 | 140   | 19:42:31 | 180,1 | 19:42:31 | 226,1 |
| 19:42:36 | 139,8 | 19:42:36 | 180,1 | 19:42:36 | 226   |
| 19:42:41 | 139,6 | 19:42:41 | 180   | 19:42:41 | 225,8 |
| 19:42:46 | 139,3 | 19:42:46 | 179,9 | 19:42:46 | 225,8 |
| 19:42:51 | 139,1 | 19:42:51 | 179,9 | 19:42:51 | 225,6 |
| 19:42:56 | 139   | 19:42:56 | 179,8 | 19:42:56 | 225,6 |
| 19:43:01 | 138,9 | 19:43:01 | 179,5 | 19:43:01 | 225,4 |
| 19:43:06 | 138,7 | 19:43:06 | 118,4 | 19:43:06 | 225,3 |
| 19:43:11 | 138,5 | 19:43:11 | 179,3 | 19:43:11 | 225,2 |
| 19:43:16 | 138,5 | 19:43:16 | 179,3 | 19:43:16 | 225,1 |
| 19:43:21 | 138,6 | 19:43:21 | 179,3 | 19:43:21 | 224,9 |
| 19:43:26 | 138,6 | 19:43:26 | 179,8 | 19:43:26 | 224,8 |
| 19:43:31 | 142,8 | 19:43:31 | 180   | 19:43:31 | 224,8 |
| 19:43:36 | 158,1 | 19:43:36 | 180,5 | 19:43:36 | 224,9 |
| 19:43:41 | 165,8 | 19:43:41 | 180,4 | 19:43:41 | 224,3 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:43:46 | 171,2 | 19:43:46 | 180,5 | 19:43:46 | 224,2 |
| 19:43:51 | 175,7 | 19:43:51 | 180,9 | 19:43:51 | 224,6 |
| 19:43:56 | 177,2 | 19:43:56 | 183,3 | 19:43:56 | 224,5 |
| 19:44:01 | 181,2 | 19:44:01 | 180,1 | 19:44:01 | 225,3 |
| 19:44:06 | 185,1 | 19:44:06 | 209,2 | 19:44:06 | 224,8 |
| 19:44:11 | 188,1 | 19:44:11 | 236,1 | 19:44:11 | 225,8 |
| 19:44:16 | 191   | 19:44:16 | 247,6 | 19:44:16 | 268,6 |
| 19:44:21 | 193,4 | 19:44:21 | 254,7 | 19:44:21 | 272,5 |
| 19:44:26 | 195,5 | 19:44:26 | 259,5 | 19:44:26 | 277,7 |
| 19:44:31 | 197,3 | 19:44:31 | 262,2 | 19:44:31 | 280,1 |
| 19:44:36 | 198,8 | 19:44:36 | 264,3 | 19:44:36 | 281,5 |
| 19:44:41 | 200,3 | 19:44:41 | 265,8 | 19:44:41 | 282,2 |
| 19:44:46 | 201,5 | 19:44:46 | 267   | 19:44:46 | 282,4 |
| 19:44:51 | 202,5 | 19:44:51 | 267,8 | 19:44:51 | 282,7 |
| 19:44:56 | 203,4 | 19:44:56 | 268,6 | 19:44:56 | 283   |
| 19:45:01 | 204,3 | 19:45:01 | 269,3 | 19:45:01 | 283   |
| 19:45:06 | 204,9 | 19:45:06 | 269,8 | 19:45:06 | 283,2 |
| 19:45:11 | 205,6 | 19:45:11 | 270,2 | 19:45:11 | 283,3 |
| 19:45:16 | 206,2 | 19:45:16 | 270,7 | 19:45:16 | 283,4 |
| 19:45:21 | 206,5 | 19:45:21 | 271,4 | 19:45:21 | 283,3 |
| 19:45:26 | 207,2 | 19:45:26 | 272   | 19:45:26 | 283,1 |
| 19:45:31 | 207,5 | 19:45:31 | 267,9 | 19:45:31 | 283   |
| 19:45:36 | 201,3 | 19:45:36 | 188,2 | 19:45:36 | 284,5 |
| 19:45:41 | 186,3 | 19:45:41 | 176   | 19:45:41 | 285,1 |
| 19:45:46 | 175,5 | 19:45:46 | 174,2 | 19:45:46 | 250,1 |
| 19:45:51 | 167,3 | 19:45:51 | 173,6 | 19:45:51 | 207,2 |
| 19:45:56 | 161,8 | 19:45:56 | 173   | 19:45:56 | 203,4 |
| 19:46:01 | 158,2 | 19:46:01 | 172,1 | 19:46:01 | 202,3 |
| 19:46:06 | 156,1 | 19:46:06 | 171,7 | 19:46:06 | 201,8 |
| 19:46:11 | 154,4 | 19:46:11 | 171,6 | 19:46:11 | 201,3 |
| 19:46:16 | 153,4 | 19:46:16 | 171,6 | 19:46:16 | 201,1 |
| 19:46:21 | 152,7 | 19:46:21 | 171,6 | 19:46:21 | 201   |
| 19:46:26 | 152,1 | 19:46:26 | 171,5 | 19:46:26 | 200,9 |
| 19:46:31 | 151,6 | 19:46:31 | 171,5 | 19:46:31 | 200,8 |
| 19:46:36 | 151,3 | 19:46:36 | 171,5 | 19:46:36 | 200,7 |
| 19:46:41 | 150,9 | 19:46:41 | 171,5 | 19:46:41 | 200,7 |
| 19:46:46 | 150,6 | 19:46:46 | 171,4 | 19:46:46 | 200,7 |
| 19:46:51 | 150,4 | 19:46:51 | 171,4 | 19:46:51 | 200,6 |
| 19:46:56 | 150,1 | 19:46:56 | 171,4 | 19:46:56 | 200,6 |
| 19:47:01 | 150,1 | 19:47:01 | 171,4 | 19:47:01 | 200,6 |
| 19:47:06 | 149,7 | 19:47:06 | 144,5 | 19:47:06 | 200,6 |
| 19:47:11 | 149,5 | 19:47:11 | 171,6 | 19:47:11 | 200,6 |

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

|          |       |          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 19:47:16 | 149,4 | 19:47:16 | 171,7 | 19:47:16 | 200,2 |
| 19:47:21 | 149,5 | 19:47:21 | 172   | 19:47:21 | 200,1 |
| 19:47:26 | 149,6 | 19:47:26 | 172,2 | 19:47:26 | 200,5 |
| 19:47:31 | 156,9 | 19:47:31 | 176   | 19:47:31 | 200,6 |
| 19:47:36 | 167,6 | 19:47:36 | 172,6 | 19:47:36 | 201,2 |
| 19:47:41 | 172,9 | 19:47:41 | 195,2 | 19:47:41 | 201,7 |
| 19:47:46 | 180,3 | 19:47:46 | 223,7 | 19:47:46 | 202,2 |
| 19:47:51 | 184,7 | 19:47:51 | 238,1 | 19:47:51 | 253,6 |
| 19:47:56 | 188,3 | 19:47:56 | 248,2 | 19:47:56 | 257,9 |
| 19:48:01 | 191,2 | 19:48:01 | 255   | 19:48:01 | 264,2 |
| 19:48:06 | 193,9 | 19:48:06 | 259,8 | 19:48:06 | 271,4 |
| 19:48:11 | 195,7 | 19:48:11 | 262,9 | 19:48:11 | 275,3 |
| 19:48:16 | 197   | 19:48:16 | 242,2 | 19:48:16 | 281,5 |

7.2 Anexo II: Póster presentado al 2º CUQA (Montevideo, Uruguay)



# DESARROLLO DE SISTEMAS EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS

Mónica Martínez, Mariela Picón e Isabel Doi

[monica.martinez@delr.edu.uy](mailto:monica.martinez@delr.edu.uy)

Química Analítica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Udelar, Montevideo, Uruguay



## INTRODUCCION

La Química Analítica Ambiental aporta elementos para conocer la calidad del agua para actividades agropecuarias colaborando a minimizar el consumo de reactivos, tiempo de análisis, generación de residuos químicos y mejorando la precisión entre las mediciones. Entre algunos analitos de interés ambiental están el ion cloruro y el ion nitrato. El ion cloruro es uno de los iones inorgánicos mayoritarios que se encuentran en aguas naturales y tratadas. Un alto contenido de cloruros puede evitar el crecimiento de plantas y cuando las aguas son utilizadas para el riego en campos agrícolas deterioran, en forma importante la calidad del suelo. El ion nitrato puede estar presente en las aguas como consecuencia de la actividad antropogénica y es importante en el caso de usarse para el consumo humano.

## OBJETIVO

Desarrollar métodos automatizados que recurran a las técnicas de análisis en flujo mediante técnicas potenciométricas, orientado al control de procesos y análisis de aguas. El desarrollo de estas técnicas en flujo, con el uso de electrodos selectivos a iones requirió diseño y construcción de una celda en la cual se pueden adaptar los electrodos (figura 1), con su correspondiente optimización.

## EXPERIMENTAL

**Materiales.**

- Bomba peristáltica Rainin modelo Dynamax
- Medidor de diferencia de potencial Orion modelo 720 A
- Electrodo combinado selectivo para ion nitrato Cole Parmer Nº 27505-12
- Electrodo combinado selectivo para ion cloruro Cole Parmer Nº 27502-13

En la tabla 1 se muestran las condiciones de trabajo:

|                    | NITRATO                  |                   | CLORURO                  |                   |
|--------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
|                    | Análisis en flujo        | Análisis en batch | Análisis en flujo        | Análisis en batch |
| Flujo              | 4,3 mL min <sup>-1</sup> | -                 | 4,3 mL min <sup>-1</sup> | -                 |
| Vol. muestra       | 6 mL                     | 30 mL             | 10 mL                    | 50 mL             |
| Tiempo de análisis | 1 minuto                 | 3 minutos         | 2 minutos                | 4 minutos         |

Tiempo de análisis es el tiempo requerido por el instrumento para estabilizar la respuesta

Tabla 1: condiciones de trabajo para análisis en flujo y en Batch

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A. 2005. Standards Methods. A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 21ª edición Washington (USA), p.4-122

## AGRADECIMIENTOS

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas (PEDECIBA-Química)



Figura 1: Celda diseñada y el sistema armado para el análisis en flujo con electrodos selectivos a iones.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados se muestran en la tabla 2 y la comparación gráfica utilizando el sistema en flujo y en batch se muestra en la figura 2 para cloruro y en la figura 3 para nitrato:

|                                                          | NITRATO                                                         | CLORURO                                                          |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Muestras analizadas                                      | 10                                                              | 11                                                               |
| Rango de concentraciones                                 | 1 – 60 (mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> )                 | 10 – 200 (mg L <sup>-1</sup> de Cl)                              |
| RSD (%), n = 6                                           | < 2,5 %                                                         | < 4 %                                                            |
| Test de hipótesis de valores medios apareados (α = 0,06) | t <sub>calculado</sub> = 0,697<br>t <sub>tabulada</sub> = 2,306 | t <sub>calculado</sub> = -0,941<br>t <sub>tabulada</sub> = 2,228 |

Tabla 2: resultados obtenidos utilizando electrodos selectivos a iones

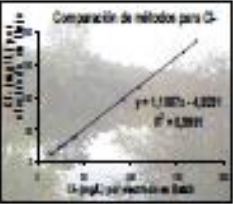


Figura 2: Comparación de resultados para cloruro

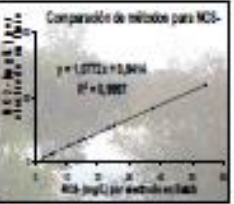


Figura 3: Comparación de resultados para nitrato

## CONCLUSIONES

Con el sistema propuesto se obtuvieron resultados equivalentes para ambos analitos en las condiciones probadas en batch y en flujo, siendo este último más económico, con menor consumo de muestra, sin pérdida de precisión y más rápido.

## 7.3 Anexo III: Póster presentado al 3° ENAQUI (Montevideo, Uruguay)



### DESARROLLO DE SISTEMAS EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS.

Mónica Martínez, Mariela Pistón e Isabel Dol

mmartine@fagro.edu.uy

Química Analítica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Udelar, Montevideo, Uruguay



#### INTRODUCCIÓN

Los aniones cloruro, nitrato y fluoruro se encuentran en aguas naturales y tratadas en diferentes niveles de concentración. Todos ellos son importantes en las actividades agropecuarias y para el ser humano. Por ejemplo, un alto contenido de cloruros puede afectar el crecimiento de las plantas y generar una pérdida de la calidad del suelo. El nitrato puede estar presente como contaminante en las aguas como consecuencia de la actividad humana. En el caso del fluor, es importante conocer los niveles en aguas como fuente directa o indirecta de la ingesta de este elemento para el ser humano y los animales.

La necesidad de analizar un gran número de muestras con estos analitos conduce a una sobrecarga de trabajo en los laboratorios, por otro lado hace necesario un alto requerimiento de reactivos y genera un gran volumen de residuos. Con el fin de optimizar los recursos se propuso el desarrollo de métodos automatizados para determinar estos aniones que recurran a las técnicas de análisis en flujo.

#### OBJETIVO

Desarrollar métodos automatizados que recurran a las técnicas de análisis en flujo mediante técnicas potenciométricas, orientado al control de procesos y análisis de aguas. El desarrollo de estas técnicas en flujo, con el uso de electrodos selectivos a iones, requirió del diseño y la construcción de una celda en la cual se pueden adaptar los electrodos (figura 1) con su correspondiente optimización.

#### EXPERIMENTAL

##### Materiales.

- Bomba peristáltica Gilson.
- Medidor de diferencia de potencial Orion VERSA STAR.
- Electrodo combinado selectivo para ion nitrato Cole Parmer N° EW-27505-12.
- Electrodo combinado selectivo para ion cloruro Cole Parmer N° EW-27502-13.
- Electrodo combinado selectivo para ion fluoruro Cole Parmer N° YO-05723-02

En la tabla 1 se muestran las condiciones de trabajo



Figura 1: celdas para los electrodos para la medida en flujo.

| Comparación entre análisis en flujo y análisis en batch [1] |         |       |         |       |          |       |
|-------------------------------------------------------------|---------|-------|---------|-------|----------|-------|
|                                                             | NITRATO |       | CLORURO |       | FLUORURO |       |
|                                                             | Flujo   | Batch | Flujo   | Batch | Flujo    | Batch |
| Flujo (mL.min <sup>-1</sup> )                               | 4,3     | -     | 4,3     | -     | 4,3      | -     |
| Vol. Residuo generado (mL)                                  | 0       | 30    | 10      | 50    | 7        | 50    |
| t de análisis (minutos)                                     | 1       | 3     | 2       | 4     | 1        | 3     |

t de análisis: es el tiempo requerido por el instrumento para estabilizar la respuesta

Tabla 1: condiciones de trabajo para análisis en flujo y en batch



Figura 2: dispositivos para el análisis simultáneo en flujo

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se compararon los resultados obtenidos utilizando electrodos a ion selectivo en un sistema en batch [1] y en flujo. Los resultados se resumen en la tabla 2.

| Características de desempeño   |                                                    |                                        |                                                     |
|--------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                                | NITRATO                                            | CLORURO                                | FLUORURO                                            |
| Rango de concentraciones       | 1 – 60<br>(mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> ) | 10 – 200<br>(mg L <sup>-1</sup> de Cl) | 0,1 – 10<br>(mg L <sup>-1</sup> de F <sup>-</sup> ) |
| RSD (%) (n = 5)                | < 2,5 %                                            | < 4 %                                  | < 3 %                                               |
| Test de hipótesis:             | t <sub>calculado</sub> = 0,097                     | t <sub>calculado</sub> = -0,941        | t <sub>calculado</sub> = -0,231                     |
| Medias apareadas<br>(n = 0,05) | t <sub>crítico</sub> = 2,306<br>n=10               | t <sub>crítico</sub> = 2,226<br>n=11   | t <sub>crítico</sub> = 2,571<br>n=6                 |

Tabla 2: comparación de resultados de análisis en flujo y en batch

#### CONCLUSIONES

Con el sistema propuesto se obtuvieron resultados equivalentes para los tres analitos en batch y en flujo, resultando un sistema rápido, eficiente y con menor consumo de reactivos y de muestra con la consiguiente disminución de los residuos generados.

#### AGRADECIMIENTOS

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas (PEDECIBA-Química)

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A. Standards Methods. A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 2005 21ª edición Washington (USA), p. 4-122.

## 7.4 Anexo IV: Póster presentado al 8° ENAQUI (Montevideo, Uruguay)

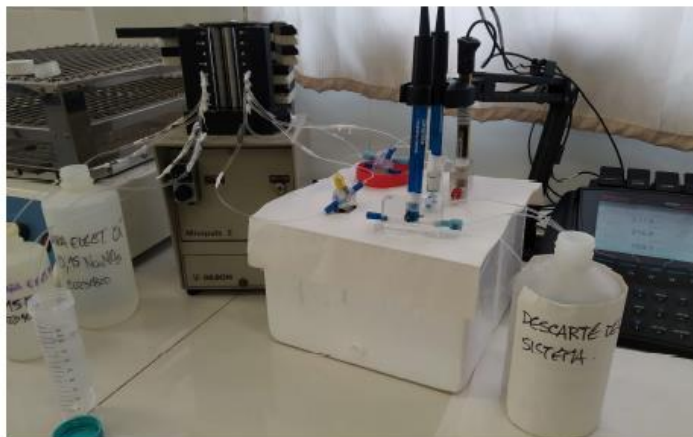


### Estudio de la interferencia del cloruro en la determinación potenciométrica del nitrato en un sistema en flujo.



Mónica Martínez; Isabel Dol  
**monicamm@fq.edu.uy**

Química Analítica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, UdelAR, Montevideo, Uruguay

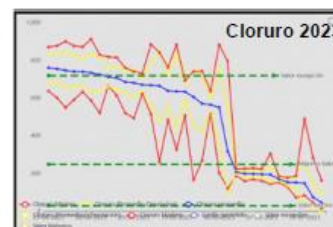


**Objetivo:** estudio de la interferencia del Cl en la determinación de  $\text{NO}_3^-$  en un sistema en flujo.

#### Materiales:

- Bomba peristáltica Gilson Miniplus 2.
- Medidor de diferencia de potencial Orion VERSA STAR.
- Electrodo combinado selectivo ion nitrato Cole Parmer N° EW-27504-22,31, y para cloruro Cole Parmer N° EW-27504-8.
- Cromatógrafo iónico Dionex ICS 5000+
- Disoluciones preparadas con reactivos de calidad analítica.

#### Motivación:



8vo Encuentro Nacional de Química - Octubre  
 2023 Montevideo, Uruguay

IM blob:null/9c0ff5042-715b-47bd-8fe4-4b967676024e (20231002)



### Estudio de la interferencia del cloruro en la determinación potenciométrica del nitrato en un sistema en flujo.

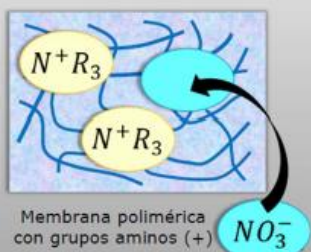


#### Tipos de membrana. EIS o ISE

##### ■ Membrana Líquida

##### Ej. Electrodo para $\text{NO}_3^-$

|                                                          |
|----------------------------------------------------------|
| Carga fija (+)                                           |
| Resina Intercambiadora Aniónica<br>Transportador Cargado |
| Carga fija (+)                                           |



#### Introducción

##### Electrodos de membrana (ISE o EIS = electrodo ion sensible)

Su parte sensora es una membrana inerte que contiene un compuesto que reconoce **selectivamente** a un ion.

En Batch: Concentration of Possible Interferences Causing a 10% Error at Various Levels of Nitrate; Background Ionic Strength of 0.12M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

| Interferences (ppm) | 100 ppm N | 10 ppm N | 1 ppm N |
|---------------------|-----------|----------|---------|
| $\text{Cl}^-$       | 7600      | 760      | 76.0    |
| $\text{NO}_2^-$     | 230       | 23.0     | 2.30    |
| $\text{Br}^-$       | 400       | 40.0     | 4.00    |
| $\text{CN}^-$       | 20.0      | 2.00     | 0.20    |
| $\text{ClO}_3^-$    | 30.0      | 3.00     | 0.30    |
| $\text{I}^-$        | 4.00      | 0.40     | 0.04    |
| $\text{ClO}_4^-$    | 0.07      | 0.007    | 0.0007  |

Referencia [2] Cole-Parmer, Laboratory Nitrate Ion Electrode Instruction Manual. Available online: [https://archive-resources.coleparmer.com/Manual\\_pdfs/27504-22,-31.pdf](https://archive-resources.coleparmer.com/Manual_pdfs/27504-22,-31.pdf) (acceso 16-08-2023).

8vo Encuentro Nacional de Química - Octubre  
 2023 Montevideo, Uruguay

1

## DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO PARA EL ANÁLISIS DE ANIONES EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS



## Estudio de la interferencia del cloruro en la determinación potenciométrica del nitrato en un sistema en flujo.

Las interferencias químicas de tipo **multiplicativas** ocasionan un cambio de la pendiente de la curva de calibración si se compara una curva realizada con patrones puros en un disolvente y una realizada en la propia matriz por lo cual los métodos de calibración directa ya no son apropiados.

**Formas de resolverlas:**

- Método de los patrones igualados dentro del que se puede ubicar Método de saturación por el interferente que fue el practicado en este trabajo.
- Método de adiciones estándar (SAM) El mayor inconveniente de esta técnica es que necesitamos construir una recta de adiciones estándar para cada muestra que se quiera analizar, lo cual supone un incremento sustancial en el volumen de trabajo del laboratorio.

**Método de saturación por el interferente:** Es aplicable en aquellos casos en que es posible discriminar cuál de los componentes de la matriz es el responsable de la interferencia multiplicativa. En tal caso es posible agregar un exceso de este tanto a los patrones como a la muestra, de modo de igualar la interferencia provocada.

**Resultados y Discusión:**

Tabla 1: Comparación de pendientes en curvas de calibración para electrodo a nitrato en flujo

| Curva calibración                                          | Patrones externos<br>(en agua tipo I ASTM e ISA 0,15 M) | Saturación por el interferente<br>(en 760 mgCl <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> e ISA 0,15 M) |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Puntos de curva calibración                                | 4 (5,10,50 y 100)                                       | 4 (5,10,50 y 100)                                                                          |
| Repeticiones de curvas                                     | 6                                                       | 6                                                                                          |
| Valor promedio de pendientes                               | 53,9 (Nernstiana)                                       | 38,4 (subNernstiana)                                                                       |
| Desviación estándar pendientes                             | 0,86 (varianzas homogéneas)                             | 0,51 (varianzas homogéneas)                                                                |
| Aplicado el ensayo t para la comparación de las pendientes | Distintas → "efecto matriz" (*)                         | Distintas → "efecto matriz" (*)                                                            |

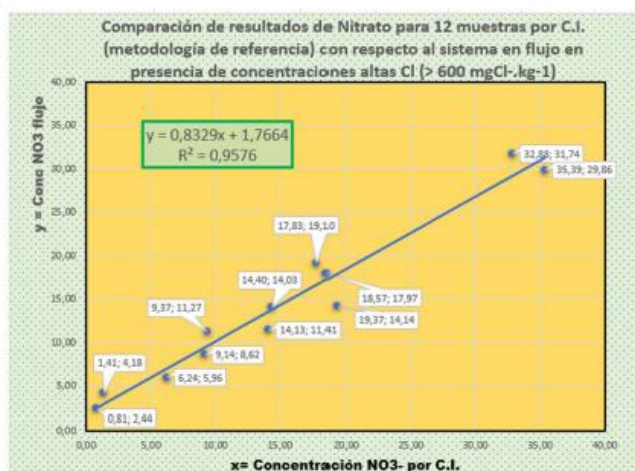
(\*) El "efecto matriz" consiste en una disminución o aumento de la respuesta instrumental del analito debido a la presencia de otros componentes. En este caso la comprobación de **interferencia multiplicativa** del cloruro ya que las pendientes son diferentes.

8vo Encuentro Nacional de Química - Octubre  
2023 Montevideo, Uruguay

2



## Estudio de la interferencia del cloruro en la determinación potenciométrica del nitrato en un sistema en flujo.



- En el gráfico se ve que hay una tendencia entre los resultados del método propuesto y el de la metodología de referencia validada que es la cromatografía iónica.
- El sistema en flujo está compuesto por 3 electrodos selectivos, a ion cloruro, nitrato y fluoruro por lo que se pudo comprobar la variabilidad del contenido de cloruro en las muestras, en algunos casos sobrepasando el valor establecido de "saturación". Estas muestras presentan una mayor diferencia entre los dos métodos.

**Bibliografía:**

- [1] UNIT 833-2008 online:  
[http://www.ose.com.uy/descargas/Cientes/Reglamentos/Unit\\_833\\_2008\\_.pdf](http://www.ose.com.uy/descargas/Cientes/Reglamentos/Unit_833_2008_.pdf) (acceso 16-08-2023)
- [2] Cole-Parmer, Laboratory Nitrate Ion Electrode Instruction Manual. Available online:  
[https://archive-resources.coleparmer.com/Manual\\_pdfs/27504-22\\_-31.pdf](https://archive-resources.coleparmer.com/Manual_pdfs/27504-22_-31.pdf) (acceso 16-08-2023).
- [3] Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A. 2005. Standards Methods. A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 21ª edición Washington (USA), p. 4-122.

**Conclusiones:** Se pudo estudiar la interferencia del Cloruro en la determinación potenciométrica del Nitrato en un sistema en flujo por el método de saturación por el interferente. El valor de "saturación" resulto bajo para el contenido de cloruro de algunas muestras.

8vo Encuentro Nacional de Química - Octubre  
2023 Montevideo, Uruguay

3