

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'Enginyeria Química E.T.S.E.I.B.

**ANÀLISI I CONTROL DE CIANURS I
PRODUCTES RELACIONATS
PRESENTS EN AIGÜES RESIDUALS I
DISSOLUCIONS DE PROCESSOS
INDUSTRIALS MITJANÇANT
ELECTROFORESI CAPIL·LAR**

Autor: Vivenç Martí i Gregorio
Director: Fernando Canal Bienzobas

Barcelona, novembre de 1996

CAPÍTOL 7:

**ANÀLISI DEL CIANUR FEBLEMENT
LLIGAT I TOTAL EN DISSOLUCIONS DE
RECOBRIMENTS ELECTROLÍTICS
MITJANÇANT DERIVATITZACIÓ
COMBINADA AMB ELECTROFORESI
CAPIL·LAR**

7.1 INTRODUCCIÓ

7.1.1. PROBLEMÀTICA

Actualment, tal i com s'ha vingut fent des de fa més de 100 anys, grans quantitats de cianur de sodi i de potasi, conjuntament amb ciano-complexos de coure i zinc (i en menor terme d'or, cadmi i argent) s'utilitzen en processos de recobriment electrolític de l'acer, ferro i zinc per usos d'anticorrosió, usos enginyerils específics o per decoració (ULL 87).

Excloent probablement la fabricació de productes com l'acrilonitril, la utilització dels cianurs en recobriments electrolítics és l'aplicació més extesa dels cianurs al nostre país ja que només a Barcelona i els seus voltants hi ha centenars de petites indústries on es realitzen tractaments de superfícies d'entre les quals una part important inclouen l'ús de cianurs.

El procés de recobriment electrolític de peces metàl·liques s'inicia amb una preparació de la superfície mitjançant un decapat per eliminar òxids metàl·lics i un desengreixat per netejar olis i greixos. Després d'aquesta etapa, la superfície a recobrir es submergeix en un electròlit amb els ions metàl·lics específics, s'uneix al càtode de la cuba electrolítica i s'aplica un corrent adequat. L'ànode està format per barres de gran puresa dels metalls de deposició per tal de mantenir constant la concentració d'ions metàl·lics en l'electròlit. En alguns casos s'utilitzen banys a temperatura superior a l'ambient per millorar els recobriments.

La composició dels banys i les dissolucions característiques dels processos de recobriment electrolític amb cianurs es mostren a la taula VII.1 (BIO 96)(KIO 83).

Es pot observar com les concentracions de cianurs en els banys són molt elevades, fins i tot les mínimes concentracions estan entre 20 i 50 cops per sobre de les que s'utilitzen en els processos de lixiviació dels minerals d'or.

Els recobriments més utilitzats són els de coure, zinc, llautó, or i argent mentre que els de estany-zinc, cadmi i indi són poc corrents.

Tipus de bany	Compostos metàl·lics	(g/l)	Cianur	(g/l)	Bases i tampons	(g/l)	Altres
Bany de coure	CuCN	15-75	NaCN	23-95	NaOH	0-30	40-80 °C
	Cu	11-53			Na ₂ CO ₃	0-30	
Bany de llautó	CuCN	15-75	NaCN	50-150	NaOH	0-30	20-60 °C
	Zn(CN) ₂	8-30			Na ₂ CO ₃	0-30	
					NH ₃	1-10	
Bany de zinc	Zn(CN) ₂	10-60	NaCN	7-50	NaOH	65-140	20-50 °C
					Na ₂ CO ₃	0-100	Polisulfurs
Bany d'or	KAu(CN) ₂	2-18	KCN	15-45	Na ₂ HPO ₄	10-45	50-70 °C
					K ₂ CO ₃	0-45	
Bany d'argent	AgCN	30-60	KCN	50-200	KOH	1-14	20-30 °C
					K ₂ CO ₃	0-80	KNO ₃
Bany de Sn-Zn	K ₂ Sn(OH) ₆	95-120	KCN	25-30	KOH	7-12	65 °C
	Zn(CN) ₂	10-20					
Bany de cadmi	CdO	15-35	NaCN	70-120	-	-	20-30 °C
	Cd	15-30					
Bany d'indi	InCl ₃	30-55	KCN	140-160	NaOH	30-40	20-30 °C
	In	15-30					

Taula VII.1. Característiques dels banys cianurats i dissolucions més utilitzades en recobriments electrolítics.

A més d'aquests cianurs cal considerar la presència dels cianurs metàl·lics que es generen com a conseqüència del contacte de les dissolucions de cianurs amb els acers, principalment $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, dels possibles productes d'oxidació dels cianurs per efecte de la temperatura ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, CNO^- , HCO_3^- , NH_3 , etc) i d'altres productes que poden aparèixer com Cl^- i SO_4^{2-} que provenen de les aigües de procés (AME 92).

Un cop realitzat el recobriment electrolític, es renten les peces amb aigua per tal d'eliminar la pel·lícula de cianurs que mulla la peça, fins obtenir una concentració acceptable per al seu acabat o per evitar la contaminació de la fase següent. Cal tenir en compte que cada m^2 de peça recoberta arrossega entre 50 i 150 ml de bany electrolític quan surt del procés de recobriment, fet que obliga a un rentat força exhaustiu.

El disseny d'aquesta etapa, doncs, resulta crític, ja que és la que origina la major part d'efluents contaminats els quals cal tractar abans del seu abocament, per això s'ha de procedir a optimitzar els sistemes de rentat de peces.

Un esquema desitjable de rentat és el que apareix a la figura 7.1. (AME 92) on es mostra com, un cop acabat el procés de recobriment, la peça es submergeix en un rentat de recuperació (etapa de rentat amb aigua estanca que es renova cada cert nombre d'hores de treball) i seguidament es realitzen rentats múltiples amb circulació contínua d'aigua a contracorrent. Aquests processos de rentat generen un volum discontinu de bany de recuperació amb una concentració de cianurs C_r i un cabal continu Q d'aigües de rentat amb una concentració de cianurs C_1 .

L'objectiu del rentat de recuperació és reduir el cabal de rentat de l'etapa posterior en continu i poder recuperar part dels metalls principals que formen part del bany, fet pel qual s'acostuma a reciclar. Per tal de que aquest rentat de recuperació sigui efectiu cal que la concentració de cianurs C_r estigui per sota de la del procés (C_o) però que sigui suficient per realitzar la recuperació. Els volums d'aquests rentats discontinus acostumen a estar entre 1 i 10 m^3 i la concentració de contaminants abans de la seva renovació pot arribar a valors entre el 5 i el 10% del valor de concentració dels banys.

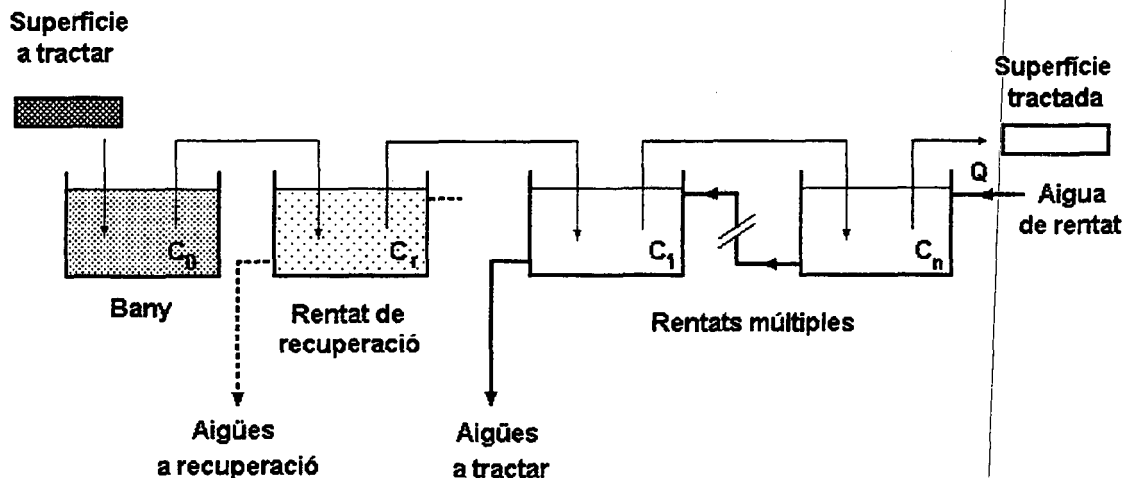


Figura 7.1. Esquema desitjable del rentat de peces en processos de recobriments electrolítics.

Les concentracions de cianurs que es poden generar en el banys de recuperació, doncs, continuen sent enormes, però si es recuperen els metalls (per evaporació o electrolíticament, p.e.) i s'utilitzen en la composició de nous banys no suposen un cabal de residu important a tractar.

El procés de rentat en continu provoca la dilució de la dissolució que impregna la peça fins a una concentració residual de contaminant C_n que ve donada pels processos posteriors de tractament de les peces o per especificacions concretes i que oscil·la entre 5 i 50 ppm de contaminant.

El sistema de rentat es dissenya per tal de que el cabal de rentat, Q , sigui mínim en la pràctica. Per tal d'aconseguir això, és fonamental utilitzar múltiples etapes de rentat. Per n etapes de rentat, l'expressió que dona el cabal (l/h) de rentat necessari ve donada per (AME 92):

$$Q = kAS(C_r/C_n)^{1/n} \quad (7.1)$$

on S és la superfície tratada per unitat de temps (m^2/h), A és el volum de dissolució arrossegat per superfície de peça (conservativament uns $0.15 l/m^2$) i k una constant de sobredimensionament que es pren com 1.5.

Suposant un bany típic amb uns 100 g/l de cianurs amb un rentat previ de recuperació que dilueix fins al 5% ($C_r = 5000$ ppm) i un valor de concentració de cianurs en la peça de sortida $C_n = 50$ ppm, l'expressió 7.1 dóna valors de 22.5 l d'aigua rentat/ m^2 de peça per una etapa de rentat, 2.3 l/ m^2 per dues etapes i 1 l/ m^2 per 3 etapes, fet que mostra la importància d'incorporar múltiples etapes.

El fet d'utilitzar menys aigua suposa que la concentració d'efluents a tractar és major. L'expressió (7.1) amb $n=1$ ens permet calcular la relació entre la concentració de recuperació i la concentració de sortida en la cuba 1. Per un sol rentat, el valor de C_1 seria 100 cops menor que C_r , per dos rentats 10 cops menor i per tres rentats 4.4 cops menor. Donat que es pretèn una minimització del cabal, els valors típics de concentració d'efluents estarien entre 100 i 500 ppm de cianurs, valors que, tot i que suposen una dilució dels banys entre 200 i 1000 cops, encara precisen d'un tractament d'eliminació previ abans del seu abocament.

El tractament d'eliminació típic dels cianurs consisteix en una oxidació amb hipoclorits seguit d'una precipitació del residu oxidat amb sals ferroses. Com a pas previ a l'oxidació hi poden haver etapes de concentració dels contaminants amb resines de bescanvi iònic o similars. El seguiment dels contaminants es realitza mitjançant l'anàlisi dels cianurs per valoracions redox amb hipoclorit durant l'oxidació (AME 92) i l'anàlisi de metalls per AAS o polarografia abans de l'abocament.

La situació exposada anteriorment fa referència a empreses mitjanes i grans en les que normalment es disposen de medis suficients per tractar i analitzar els residus.

La problemàtica principal de les empreses de recobriments electrolítics prové del fet que un percentatge molt elevat són de tipus familiar i de dimensions i capacitat de producció molt petites (PUJ 96). Les reduïdes dimensions dels locals on aquestes empreses desenvolupen la seva activitat i la manca de medis no els permet poder disposar de mètodes de tractament, i molt menys de mètodes

d'anàlisi, fet pel qual una gran part del conjunt d'empreses acostuma a fer un rentat de les peces i aboca aquestes aigües al clavegueram sense cap control i amb una concentració de contaminants, per tant, molt per sobre dels límits de la llei com s'ha vist en els exemples.

El fet que aquestes empreses siguin nombroses provoca que la utilització de cianurs en aquest tipus d'activitats es trobi molt dispersa, produint múltiples focus de contaminació potencial de difícil control.

7.1.2. LEGISLACIÓ I NECESSITATS ANALÍTIQUES DELS CIANURS

Tot i que no existeix cap legislació específica sobre cianurs ni a nivell estatal ni a nivell de Comunitat Europea, des del punt de vista legislatiu es contempla com un contaminant més en aigües d'abocament, en aigües destinades a produir aigua potable i en aigües destinades al consum humà.

La legislació al nostre país arrenca del " dret a disfrutar d'un Medi Ambient adequat pel desenvolupament de la persona i el deure a conservar-lo" que es recull a l'article 45 de la Constitució Espanyola (BOE 78). Tot i així, fins l'entrada d'Espanya a la CEE no s'estableixen legislacions sobre contaminants, que ja feia 9 anys que funcionaven a la resta d'Europa com indica la taula VII.2.

En aquesta taula cal distingir entre concentracions màximes admissibles en aigües d'abocament (0.5-1 ppm de CN^-), regulades pel Reglament del Domini Públic Hidràulic, i concentracions màximes admissibles en aigües potables o destinades al consum (50 ppb CN^-) ja que suposen uns requeriments analítics diferents. Es pot observar que les lleis no han evolucionat al llarg del temps.

Cal destacar que en les legislacions també es contempen els LOD, precisió, exactitud i el tipus de mètode d'anàlisi de cianurs que s'admet com a vàlid. Aquesta legislació fa esment, de manera indirecta, al mètode estàndard de la piridina i de l'àcid barbitúric tot i que deixa via oberta a la utilització d'altres mètodes de derivatització basats en l'espectrofotometria d'absorció UV.

Legislació	Ref.	Temàtica	Trets importants
Directiva 75/440/CEE* Real Decret 927/1988	(DOC 75) (BOE 88b)	Qualitat d'aigües destinades a la producció d'aigua potable	Valor límit: Conc. CN ⁻ total = 50 ppb
Directiva 79/869/CEE* Ordre 8 Feb. 1988	(DOC 79) (BOE 88a)	Mètodes i freqüència de mostreig i anàlisi d'aigües superficials	Recomanacions cianurs: - LOD 10 ppb CN ⁻ - Precisió 20% - Exactitud 30% - Espectroscòpia d'absorció molecular
Directiva 80/778/CEE* Real Decret 849/1986	(DOC 80) (BOE 86)	Qualitat d'aigües destinades al consum humà. Reglament del Domini Públic Hidràulic	Valor límit: Conc. CN ⁻ total = 50 ppb Valors límits d'abocament Indústries cianurs: 1ppm CN ⁻ Altres: 0.5 ppm CN ⁻

* Legislació europea, la resta estatal

Taula VII.2. Necessitats analítiques per l'anàlisi de cianurs regulades per llei.

La taula anterior ens indica que cal desenvolupar mètodes de derivatització basats preferentment en espectroscòpia d'absorció molecular i que siguin suficientment sensibles per detectar cianurs en aigües d'abocament i en aigües destinades al consum.

7.1.3. ANTECEDENTS I NOUS MÈTODES DESENVOLUPATS PER L'ANÀLISI DE CIANURS

7.1.3.1. Mètode de derivatització estàndard

Tal i com ha quedat palès en la introducció d'aquesta memòria, els mètodes estàndard estan preparats per mesurar correctament l'anió CN^- un cop s'ha realitzat la destil·lació àcida de la mostra i s'ha recollit el HCN generat sobre NaOH (AAW 92), operació que, típicament, precisa més d'una hora ja que es basa en l'alliberament de tots els grups CN^- dels cianurs presents a la mostra.

El mètode estàndard d'anàlisi que és més sensible i que és el recomenat en la legislació és el de la piridina i l'àcid barbitúric (AAW 92)(AST 91). Aquest mètode estàndard colorimètric és una evolució d'altres que utilitzen azolona o benzidina enlloc de l'àcid barbitúric (LMR 54) o que substitueixen la piridina per l'àcid isonicotínic (DEE 78) i que tenen una sensibilitat pitjor.

En el mètode estàndard, el CN^- s'oxida a CNCl mitjançant cloramina-T en medi àcid. El CNCl és inestable en medi aquós i, per tant, transcorreguts uns 2 minuts s'ha d'afegir piridina i àcid barbitúric per formar un complex colorat (vermell-blau) a $\text{pH} < 8$ que es pot mesurar espectrofotomètricament a 578 nm i que permet quantificar el CN^- en forma de complex.

En aquest mètode, però, s'ha d'efectuar la lectura entre 8 i 15 minuts després d'haver afegit la piridina i l'àcid barbitúric per tal d'aconseguir bones mesures d'absorbància ja que el complex no és estable. Fins i tot en aquest interval de temps hi pot haver petits canvis d'absorbància, fet pel qual s'ha de mesurar cada mostra exactament al mateix temps i no es poden reutilitzar per realitzar una altra mesura, amb la qual cosa s'ha de gastar una nova al·lquota (entre 5 i 20 ml) per fer rèpliques (AAW 92)(AST 91).

Aquest mètode permet analitzar concentracions a partir de 20 ppb de CN^- amb cel·les espectrofotomètriques d'un cm, que en realitat suposa el poder analitzar una al·lquota de mostra amb 50 ppb de CN^- , que és la concentració mínima permesa. El fet de que la tècnica permeti quantificar 20 ppb suposa que

ha de tenir uns LOD per sota d'aquesta concentració, i per tant les 10 ppb de LOD que recomana la legislació queden justificades.

7.1.3.2. Mètodes alternatius de derivatització de l'anió CN^-

Complexos amb lligands orgànics

A part del mètode colorimètric estàndard hi ha altres mètodes de derivatització del CN^- basats en la formació de complexos orgànics (DEE 78) que no solucionen la qüestió del temps d'espera per desenvolupar el color ni l'estabilitat del complex format, que no arriben a LOD tan baixos com l'estàndard i que tenen importants interferències.

Una opció molt més sensible que la detecció colorimètrica i que també utilitza la formació de complexos orgànics és la derivatització cap a compostos fluorescents. Mitjançant la derivatització amb derivats de quinones (GUK 65), àcid 8-hidroxí-5-quinolinesulfònic, cloramina T i nicotinamida, etc (DEE 78) es pot determinar el grup CN^- amb LOD entre 0.02 i 0.2 ppm, però els compostos formats tampoc són estables i cal esperar un temps determinat per realitzar la mesura, com en els mètodes colorimètrics.

La HPLC amb mètodes de derivatització post-columna a compostos fluorescents mitjançant aldehids en presència d'aminoàcids a 50°C i pH=9 s'ha aplicat a l'anàlisi de CN^- amb LOD de 0.1 ppb i temps de detecció d'uns 15 minuts (GAI 91). La utilització dels mètodes FIA combinats amb derivatització cap a compostos fluorescents permeten detectar fins a 0.1 ppm de CN^- , però presenten interferències serioses per part dels metalls (LLV 84).

Un altre mètode de derivatització del grup CN^- utilitzat en HPLC és la conversió de CN^- a CNO^- mitjançant l'oxidació amb hipoclorit combinada amb detecció conductimètrica. Tot i que aquests mètodes presenten uns LOD d'1 ppb i bona precisió (RSD 2,3% per 1 ppm) (SIL 85), necessiten entre 15 i 20 minuts per realitzar l'oxidació i tenen interferències que poden ser comuns en dissolucions a analitzar com Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, sulfurs i NO_2^- . El mètode també permet

mesurar el grups CN^- i els cianurs de Zn(II) i de Ni(II) , però no altres ciano-complexos metàl·lics (NON 87).

Tots aquests mètodes alternatius citats fins aquí es podrien combinar amb CE si es disposés de detectors basats en absorció visible, emissió per fluorescència o conductivitat. Degut a que els detectors més extesos són els d'absorció UV, cal buscar reaccions de derivatització que donin compostos que absorbeixin entre 190 i 360 nm.

Ciano-complexos metàl·lics

Per tal de desenvolupar mètodes efectius de derivatització dels cianurs compatibles amb CE cal que la reacció de derivatització sigui ràpida, que el compost format sigui estable i que sigui sensible a la tècnica de detecció emprada (UV en el nostre cas). D'altra banda els reactius de derivatització no han de suposar una interferència greu en el mètode analític emprat i la reacció de derivatització ha de ser selectiva i veure's interferida mínimament per altres anions.

Una opció que ha estat força explorada és la transformació del CN^- a ciano-complexos metàl·lics utilitzant argent, coure, níquel o els seus compostos. Aquests complexos tenen una elevada estabilitat tal i com s'ha mostrat en el capítol 4.

Els mètodes estàndard basats en elèctrodes selectius i en la valoració, de fet, utilitzen una mesura indirecta del cianur basada en la complexació del CN^- amb Ag^+ . L'anàlisi potenciomètrica basada en elèctrodes selectius combinada amb FIA ha estat un mètode que presenta importants interferències, per part dels metalls principalment (FFA 88b)(LYN 84).

En aquest contexte, alguns autors (POH 88) han utilitzat la complexació del cianur lliure i dels cianurs de Zn(II) i de Cd(II) amb llana d'argent en combinació amb HPLC amb detecció UV i amperomètrica obtenint resultats precisos, però solament s'ha aconseguit el 85% de conversió a cianur d' Ag(I) després de 30 minuts de reacció. Basat en el mateix principi, altres autors (ROS 91) han

combinat mètodes FIA amb extracció del cianur d'Ag(I) i anàlisi per AAS i han mostrat que la conversió és total en el cas d'anàlisi de cianur lliure i cianur de Zn(II) utilitzant cabals molt baixos. En aquest darrer cas només es poden analitzar els cianurs complexats amb metalls, directament o després d'extraccions líquides amb solvents (amb LOD entre 2 i 60 ppb de cianur) però no es pot distingir entre els ciano-complexos i altres espècies metàl·liques ni detectar espècies com l'ió SCN^- . D'altra banda, el cianur d'Ag(I) és poc sensible en l'UV si es compara amb altres ciano-complexos i té un temps de detecció molt elevat per CE.

Es sap des de fa temps, que el complex $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ mostra un espectre UV sensible ($\epsilon=11000 \text{ A.U./l.cm}$), selectiu a 267 i 268 nm i estable (veure constants d'estabilitat del capítol 4)(BSR 54)(BRI 57).

Dins d'aquest mateix camp, la bibliografia ens indica que la reacció entre Ni(II) i CN^- o HCN en medi aquós per formar $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ és molt ràpida ja que, per 1 ppm de CN^- , al minut s'aconsegueix el 50% de conversió del complex i als 10 minuts un 99% de conversió (KOM 68). D'altra banda no s'observen espècies cianurades intermèdies a concentracions baixes de CN^- tot i que, a partir de $\text{pH}=8$ la formació del complex es veu afectada per la precipitació del $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$.

A profitant aquesta reacció s'han desenvolupat mètodes per analitzar Ni(II) afegint amoníac per evitar precipitacions (SCO 70). Aquest mateix estudi compara l'anàlisi de níquel per AAS, gravimetria i raigs X obtenint resultats comparables i constata que és un mètode d'anàlisi molt ràpid que permet analitzar 0.1 ppm de Ni en menys de 15 minuts.

El mateix autor (SCO 72) aplica el mètode de complexació amb níquel-amoníac a l'anàlisi de cianurs, adaptant-lo al procés de destil·lació. Aquest mètode ha estat recollit en llibres d'anàlisi per a la determinació de cianurs (DEE 78) i ha estat la base per a la determinació del cianur per mètodes indirectes de valoració (MER 89) i d'anàlisi per espectrofotometria UV en combinació amb FIA (SWE 89).

Recentment (NAS 93), s'ha utilitzat la derivatització del CN^- a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ utilitzant una dissolució 2 mM de Ni(II) i 0.2 M de NH_3 combinada amb l'extracció i s'ha comparat el mètode espectrofotomètric amb l'AAS, la polarografia i la detecció de CN^- amb elèctrodes selectius combinat amb FIA, mostrant que

l'espectrofotometria és el mètode més precís (RSD 0.4-4%) amb LOD (40 ppb CN⁻), recuperació i rang d'aplicació (0.1-2 ppm CN⁻) i temps d'anàlisi similars (2.5 minuts) als d'altres tècniques.

Els sulfurs són els anions que més interfereixen en aquest mètode ja que poden precipitar el Ni de la dissolució complexant si es realitza la mescla directa amb la mostra o si es destil.la produint H₂S (SCO 72). Per tal de detectar i d'eliminar aquesta interferència es poden seguir els mètodes estàndard si es sospita la presència de sulfurs.

Com a conclusió, doncs, la utilització de la reacció de formació del complex $Ni(CN)_4^{2-}$ s'endivina com una de les millors alternatives per la determinació del cianur lliure i que es pot fer extensible a mostres amb cianurs de Zn(II), Cd(II) i Cu(I).

7.1.3.3. Combinació de la complexació amb mètodes de descomposició

Donats els objectius d'aquesta tesi, seria molt interessant que es poguessin detectar altres cianurs, a part del CN⁻, que no són visibles en l'UV, però que són comuns en els recobriments electrolítics. Aquest tipus de cianurs (cianurs de Zn(II), Cd(II)) són febles i poden alliberar CN⁻ més fàcilment que la resta.

Per tant, d'acord amb la revisió bibliogràfica realitzada, cal dissenyar un mètode que en un temps raonable alliberi aquest CN⁻ feblement lligat i el transformi en altres espècies detectables en l'UV per realitzar posteriorment l'anàlisi de les mostres tractades mitjançant CE. Això es pot realitzar mitjançant complexació directa de la mostra, però també és possible, tal i com s'ha exposat en la introducció general, realitzar prèviament una descomposició d'aquests cianurs no detectables a la forma lliure mitjançant una destil.lació, acidificació o irradiació amb raigs UV.

Destil.lació àcida

La destil.lació àcida és el mètode estàndard més utilitzat per la descomposició dels cianurs ja sigui en forma discontinua (AAW 92)(AST 91) o contínua (AST 91)(KEL 89). Bàsicament consisteix en acidificar els cianurs, fer-los bullir per descomposar-los i generar $\text{HCN}_{(g)}$ que es recull en un absorbidor. Aquest mètode és aplicable per la descomposició completa de tots els cianurs (lliure, cianur de Zn(II) , Cd(II) , Cu(I) , Mn(II) , Ni(II) , Fe(II) etc) amb l'excepció del cianur de Co(III) i del SCN^- en el mètode estàndard discontinu i del cianur de Fe(III) en el mètode de destil.lació contínua en capa prima. En els casos on apareixin aquests complexos de difícil descomposició, s'acostuma a irradiar la mostra amb raigs UV com a pas previ a la destil.lació.

Algunes modificacions d'aquests mètodes de destil.lació permeten l'absorció contínua (GAB 72) o l'absorció en dissolucions níquel-amoniac. Les característiques d'aquests mètodes es comparen a la taula VII.3.

El principal inconvenient d'aquest mètode és la seva complexitat i el fet que precisa una destil.lació dels patrons de CN^- en les mateixes condicions que la resta de mostres cada cop que es realitza una anàlisi, donat que hi ha un factor de concentració desconegut. El fet de que el factor de concentració sigui elevat provoca que l'interval de linealitat es redueixi fins a 0.5 ppm (KEL 89).

Acidificació a temperatura ambient

Els sistemes de diàlisi de HCN per atac de cianurs a temperatura ambient combinats amb FIA ja han mostrat la seva efectivitat per alliberar ràpidament i recuperar totalment el CN^- del NaCN i dels cianurs de Zn(II) , Cd(II) i Cu(I) (FFA 88a)(ACF 91), per tant l'acidificació s'adivina com una solució addient per descomposar els ciano-complexos febles i poc detectables en un temps curt.

	Estàndard* Discontinu	Estàndard* Continu	Dest. disc. Abs. continua*	Dest. disc. Abs. Ni-NH ₃
Referències	(AAW 92) (AST 91)	(AST 91) (KEL 89)	(GAB 72)	(SCO 72) (DEE 78)
Volum mostra	500 ml		750 ml	50-100 ml
Acidificació	50 ml Sulfúric (1:1) 20 ml MgCl ₂	Fosfòric Aplicació UV	37 ml Sulf. 1:1 10 ml MgCl ₂ 20ml HgCl ₂	Sulfúric
Equip destil.lació	Flascó 1 l Condens. 20 cm Tub abs.20 cm	Serpentí d'absorció (28 voltes)	Flascó 1 l Tub abs. 45 cm	Flascó 100ml. Condens. 20 cm Tub abs.12 cm
Dis. absorció	NaOH 0.25 M dil.	NaOH 0.02M	NaOH 0.25 M dil.	1 mM Ni(II), 0.5 M NH ₃
Volum anàlisi	250 ml	0.6-2 ml/min	50 ml	10 ml
Cabal aire	1-2 bomb./s	-	20 ml/min	50-150 ml/min
Reflux	40-50 got./min	-	40-50 got./min	
Factor conc.	2	molt alt	15	5-10
CARACTERÍSTIQUES DEL MÈTODE				
LOD (ppb)	30	0.5	40-100	50
Exactitud (%)	-3 a 11	-4 a 7	0.4 a 4.3	-6 a 6
Precisió (ppm ó %)	0.03 a 1.2	5%	0.03	0.05 a 1.2

* Piridina- àcid barbitúric

Taula VII.3. Característiques d'alguns mètodes de destil.lació de cianurs.

Si es vol aplicar aquest mètode a la descomposició total d'altres cianurs, l'acidificació a temperatura i pressió ambient resulta insuficient. La utilització de mètodes de destil.lació àcida, com a extensió del mètode d'acidificació realitzat a temperatura d'ebullició, permet disminuir el temps de descomposició dels ciano-complexos a cianur lliure i la combinació d'altres temperatures amb buit garanteix

l'alliberament total del $\text{HCN}_{(g)}$, que no és possible a temperatura i pressió ambientals.

Descomposició UV

Els raigs UV són capaços de descomposar els ciano-complexes en cianur lliure sense destruir l'anió CN^- si s'utilitza una potència adequada, àcids fosfòrics per prevenir l'oxidació dels cianurs i un temps de radiació suficient. Aquests processos es realitzen en medi àcid i a temperatura ambient i permeten, sota condicions adequades, descomposar totalment els mateixos cianurs que en el procés de destil·lació amb l'excepció del cianur de Co(III) i del SCN^- que tenen una descomposició parcial (POH 84)(HEJ 90)(LRJ 90).

Sovint es combinen sistemes FIA amb cel·les d'irradiació UV i cel·les de diàlisi, on el HCN generat per descomposició passa a través d'una membrana i reacciona amb les complexes que permeten la derivatització del CN^- . Els mètodes de complexació i detecció utilitzats inclouen l'estàndard de la piridina-àcid barbitúric amb detecció UV (AST 91)(CRB 93), la formació de cianur d'argent amb detecció per AAS (ROS 91) i la detecció amperomètrica utilitzant HPLC (HEJ 90)(LRJ 90) amb LOD que oscil·len entre 0.1 i 2 ppb de CN^- .

Aquests sistemes són força més complexes que els processos de destil·lació (sistema de detenció del fluxe, làmpada UV de potència adequada, etc..) i al igual que el mètode de destil·lació en continu cal realitzar tot el procés de descomposició amb patrons en la calibració. Els intervals de linealitat d'aquests mètodes són molt baixos si es volen assolir bons LOD i l'anàlisi d'una mostra dura uns 30 minuts (AST 91).

Tot i les bones característiques dels mètodes FIA amb descomposició UV, tenen l'inconvenient de que no es poden acoblar a l'electroforesi capil·lar al contrari del què succeeix en el cas de HPLC (HEJ 90)(LRJ 90). Això es deu a que el diàmetre intern del capil·lar en CE és molt petit (50 μM) i el sistema utilitzat per separar compostos en CE (alt voltatge) és diferent del sistema d'impulsió hidrostàtica utilitzat en FIA, fets que dificulten el mostreig.

7.1.3.4. Aplicació a l'electroforesi capil·lar

De l'anàlisi de les anteriors alternatives es planteja el mètode de complexació de mostres de cianurs amb dissolucions de Ni(II)-NH₃ de manera directa o amb destil·lació prèvia com a mètode addient per aplicar-lo a mostres que s'han d'analitzar per CE.

La utilització de CE permet tant la determinació dels ciano-complexos metàl·lics detectables en la mostra com la del Ni(CN)₄²⁻ resultat de la complexació del cianur feblement lligat.

Estudis cinètics de la destil·lació de cianur amb l'absorció del HCN sobre dissolució de Ni(II)-NH₃ per obtenir Ni(CN)₄²⁻ mostren que per una dissolució de 0.25 ppm de CN⁻ la complexació és pràcticament total als 10 minuts d'iniciar la destil·lació (SCO 72) mostrant que aquest procés d'anàlisi és força ràpid, que no hi ha formació d'espècies intermèdies de Ni amb CN⁻ i, per la qual cosa, que tot el cianur de Ni(II) es troba sota la forma Ni(CN)₄²⁻.

Aquest mètode ofereix com avantatges respecte els altres que la mostra es pot analitzar molts cops ja que és estable i que un cop acabada la destil·lació ja es pot analitzar de forma directa i amb patrons prèviament preparats, que també es poden tornar a utilitzar en noves calibracions, per tant el temps d'anàlisi és menor.

Tant la complexació com la destil·lació de les mostres s'han de realitzar de forma discontinua, ja que l'anàlisi per electroforesi capil·lar és molt difícil d'acoblar de forma contínua.

Si la solució que es planteja és realitzar la destil·lació parcial de la mostra en un sistema tancat i recollir l'HCN alliberat en una nova fase amb un complexant cal analitzar dues mostres, la fase on es troba el complexe i la mostra destil·lada. La primera ens permet esbrinar el cianur feblement lligat mitjançant l'anàlisi del Ni(CN)₄²⁻ i la segona els ciano-complexos fortament lligats (mitjançant la identificació individual de cada espècie).

Es evident que el plantejament d'aquestes alternatives d'anàlisi requereix efectuar una posada a punt i una optimització de les diferents etapes de

descomposició, complexació i d'anàlisi per tal de poder determinar el cianur feblement lligat, el total i l'oxidable en un temps raonable.

Per tal d'optimitzar aquests mètodes, en primer lloc s'ha realitzat l'optimització de la dissolució de Ni(II)-NH₃ i s'ha avaluat la capacitat de la dissolució optimitzada per complexar el cianur feblement lligat (cianur lliure, cianur de Zn(II), cianur de Cd(II) i cianur de Cu(I)) comparant l'anàlisi per CE amb el mètode de valoració estàndard.

Finalitzada l'optimització de la dissolució de complexació s'ha optimitzat el muntatge de la destil.lació reduint la seva escala i adaptant-lo a les necessitats de CE per tal de poder destil.lar el cianur feblement lligat en un temps menor que el que es requereix en els mètodes estàndard per destil.lar totalment una mostra de cianurs. El mètode de destil.lació utilitza la dissolució de Ni(II)-NH₃ optimitzada per realitzar l'absorció del HCN alliberat i permet realitzar una concentració del cianur present en la mostra, aconseguint uns LOD pràctics en CE similars als requerits pel control de cianur total per part de la legislació vigent. Al igual que en l'anterior alternativa, en primer lloc s'ha mostrat l'eficàcia del mètode en la determinació del cianur lliure i els cianurs de Zn(II), Cd(II) i Cu(I) comparant les anàlisis CE amb les del mètode estàndard de valoració.

Un cop optimitzades la complexació i destil.lació, s'han aplicat els mètodes de determinació de cianurs a mostres reals de banys electrolítics cianurats gastats en les dilucions que s'espera trobar en banys de recuperació i en aigües de rentat i s'ha comprovat si l'anàlisi per CE dels cianurs complexats amb la dissolució de Ni(II)-NH₃, els cianurs de la mostra inicial i els de la destil.lada corresponen al cianur total de la mostra inicial i si el resultat de les anàlisis es pot validar amb mètodes estàndard de determinació de cianurs.

Un altre aspecte que s'ha desenvolupat és la comparació de l'anàlisi dels metalls d'aquests banys. L'electroforesi capil.lar s'ha utilitzat per l'anàlisi de metalls en mostres reals de banys de cianur de zinc que contenen cianur de Fe(II) (AHZ 89) i en banys àcids de crom (BMS 95), fet pel qual l'aplicació a mostres reals de banys electrolítics s'endivina com a factible. En aquest capítol s'han comparat les anàlisis de metalls en banys per CE, ICP i espectrofotometria UV amb calibració multivariant per tal de validar els resultats obtinguts en electroforesi capil.lar.

Finalment i ja que un dels principals interesos és el control de les aigües d'abocament, també s'aplicaran les tècniques desenvolupades i l'electroforesi capil.lar al seguiment de l'eliminació dels cianurs utilitzant mètodes d'oxidació amb hipoclorits que és un dels mètodes més comunament usats per tractar les aigües residuals industrials, tal com s'ha comentat anteriorment.

7.2.PART EXPERIMENTAL

7.2.1. REACTIUS I DISSOLUCIONS

Els patrons de cianurs de Zn(II) i Cd(II) es van preparar a partir dels reactius $ZnCl_2$ i $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ de Panreac (Barcelona, Espanya) dissolts en aigua. Els patrons de $Co(CN)_6^{3-}$ es van preparar a partir de la sal potàssica d'Aldrich (Milwaukee, WI, USA).

Els patrons de $Ni(CN)_4^{2-}$ es van preparar per dilució del $K_2Ni(CN)_4 \cdot xH_2O$ d'Aldrich (Milwaukee, WI, USA) o sintetitzar a partir de $NiSO_4$ en excés de NaCN, tots dos de Merck (Darmstadt, Alemanya). Els patrons es van estandaritzar per AAS amb patrons preparats a partir d'una dissolució de 1000 ppm de Ni(II) en medi àcid de Merck (Darmstadt, Alemanya).

La resta de cianurs, NaClO i reactius per la valoració estàndard de cianurs han estat subministrats com en els capítols 2 i 5 respectivament.

El H_2SO_4 es va obtenir a partir de Merck (Darmstadt, Alemanya) i el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, HCl i NH_3 de Panreac (Barcelona, Espanya).

El tampó utilitzat en CE, si no s'indica el contrari, estava format per una dissolució 20 mM de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, 36 mM de NaCl a pH=11 i 50 μM TTAB sense NaCN amb reactius subministrats com s'indica en el capítol 2.

Totes les dissolucions es van realitzar en aigua desionitzada obtinguda mitjançant un sistema Millipore Milli-Q i els tampons es van filtrar amb filtres de 0.45 μm de porus Gelman Sciences (Ann Arbor, USA)) abans de la seva utilització.

7.2.2. MOSTRES REALS

Les mostres reals de banys gastats de zinc cianurat, coure cianurat i llautó cianurat es van obtenir de Enthone-OMI España (Sant Just Desvern) per mediació de BIOMA (Confederació d'Empresaris del Baix Llobregat, Cornellà de Llobregat). La mostra de bany d'or de recuperació es va obtenir directament d'una petita indústria de recobriments situada a Barcelona.

7.2.3. INSTRUMENTACIÓ

L'aparell d'electroforesi capil·lar va ser el mateix que en els capítols 2 al 5. El capil·lar utilitzat tenia un diàmetre intern de 50 μm , 50 cm de longitud de detecció i 70 cm de longitud total, excepte si s'indica el contrari. En l'anàlisi CE si no s'indica el contrari, es va utilitzar un temps d'injecció de 25 s, un voltatge de -18 KV i una longitud d'ona 267 nm o de 205 nm.

L'aparell de destil·lació es va construir a partir de material de laboratori estàndard de vidre. Les unions entre peces de vidre en les zones calentes es va realitzar amb peces normalitzades de vidre esmerilat mentre que la unió entre els tubs de vidre i altres accessoris es va realitzar amb taps i tubs de cautxú.

Les mesures espectrofotomètriques dels patrons i dels banys en els experiments de calibració multivariant es van realitzar amb un aparell Lambda 19 de la Perkin Elmer (Norwalk, Connecticut, USA) de doble feix amb dues cubetes d'un cm de camí òptic. Els espectres UV es van recollir entre 218 i 300 nm a intervals d'un nm. El tractament de dades es va realitzar amb el programari MATLAB™ per Windows (Math Works Inc., Version 4.2). El programa utilitzat per calibració multivariant estava implementat per utilitzar en MATLAB™ (WIS 92). L'aparell d'ICP utilitzat va ser el mateix dels capítols 4 i 5. La resta dels estudis espectrofotomètrics es van realitzar amb el mateix espectrofotòmetre del capítol 2.

Les mesures de potencials redox i conductimetria i els estudis d'especiació es van realitzar com en els capítols 4 i 5.

7.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

7.3.1. ANÀLISI DE PATRONS

7.3.1.1. Estandarització dels patrons de NaCN i cianur de Ni(II)

L'estandarització del NaCN es va realitzar pel mètode estàndard de valoració (AAW 92)(AST 91). Dissolucions entre 100 i 1000 ppm es van estandaritzar utilitzant la concentració de AgNO_3 adequada (0.04 ó 0.2 M) i es van diluir (per sobre d'una relació 1/50) fins obtenir un patró principal a partir del qual es van preparar les concentracions necessàries per fer els experiments de destil·lació i complexació. La preparació del patró principal i dels secundaris es feia diàriament a partir de la dissolució estandaritzada de NaCN en una dissolució de NaOH a $\text{pH}=11$.

Per tal de verificar que les determinacions de CN^- a partir del complex $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ van ser correctes, tots els patrons de cianur de níquel utilitzats en les anàlisis CE d'aquest capítol es van estandaritzar amb AAS comparant-los amb patrons preparats a partir de productes comercials Merck. La recta de calibració es va construir amb patrons de 1, 2,3,4,5 i 10 ppm analitzats 10 cops cada un i els patrons de cianur de níquel es van analitzar 5 cops per determinar la seva concentració promig, valor que és el que es va utilitzar per calcular teòricament la concentració de CN^- a partir del complex $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

En totes les anàlisis espectrofotomètriques del cianur de níquel es va calcular el valor de ϵ per tal de comparar-lo amb el del $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ i es van obtenir valors entre 11000 i 12000 A.U. $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$, molt semblants al del $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ obtingut per altres autors (SCO 72)(BRI 57).

Els patrons de cianur de níquel es van conservar en pots foscos i en lloc fresc. L'addició de NaCN a la matriu del patrons va permetre una utilització més perllongada d'aquests.

7.3.1.2. Optimització de la complexació de cianurs amb solucions de níquel-amoníac

Proves preliminars amb cianur lliure i detecció UV

Per tal de trobar les condicions òptimes per la complexació de l'anió CN^- utilitzant el mètode del níquel-amoníac referit a la introducció es van dur a terme dissenys experimentals del composite central com el de la figura 3.2. del capítol 3. Com a variable a optimitzar es va escollir el % de cianur complexat com a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ i com a factors, el logaritme de la concentració d' NH_3 i el logaritme de la concentració de $\text{Ni}(\text{II})$ de la dissolució de complexació de CN^- pel tal de cobrir un ventall més ampli de concentracions. Les reaccions de complexació es van realitzar afegint 0.5 o 1 ml d'una dissolució estandaritzada de NaCN a un matraç de 25 ml i completant amb la dissolució complexant.

En el primer disseny es van provar valors de concentracions d' NH_3 entre 10^{-2} i 0.6 M i concentracions de $\text{Ni}(\text{II})$ entre 10^{-4} i $6 \cdot 10^{-3}$ M sense ajustar el pH (valors mesurats entre 10.7 i 12.2). En aquestes solucions, quan s'operava amb concentracions de NH_3 inferiors a 0.1 M apareixia un precipitat de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (s) verdós que podria impedir la complexació completa del CN^- a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. Tot i això, les dissolucions es van filtrar i es va provar la seva capacitat per complexar una dissolució de 4.8 ppm de CN^- a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. L'anàlisi de les mesclades CN^- -dissolució complexant (3 mesures) per espectrofotometria UV i el calibratge a 267 nm als 15 minuts va revelar complexacions entre el 90 i el 100 % per totes les dissolucions excepte per les menys concentrades en NH_3 (per sota de $3 \cdot 10^{-2}$ M) on no s'arribava a aquestes conversions per una precipitació important del níquel. Els mateixos resultats es van obtenir després de més de 60 hores de repòs de les barreges, indicant que la reacció de complexació és molt ràpida a aquestes concentracions.

Davant dels problemes de precipitació i de reaccions incompletes es va dur un segon disseny de composite central amb concentracions d' NH_3 majors (entre $3 \cdot 10^{-2}$ i 1 M) i concentracions de $\text{Ni}(\text{II})$ menors (entre $2 \cdot 10^{-4}$ i $2 \cdot 10^{-3}$ M) sense ajustar el pH (valors mesurats entre 11.5 i 12.2). En aquest disseny solament va aparèixer precipitat en les dissolucions per sota de 0.2 M d' NH_3 i

per sobre de $6 \cdot 10^{-4}$ M de Ni(II) i totes les dissolucions van presentar complexacions entre el 93 i el 101 % quan s'anализava una dissolució de 4.8 ppm de CN^- . No es va observar cap correlació entre les concentracions de NH_3 i Ni(II) i el % de complexació.

Complexació de cianur lliure i cianurs de Zn i Cd

En el tercer disseny es va disminuir més la concentració de Ni(II) i es van ajustar totes les dissolucions a $\text{pH}=11$ davant la sospita que això evitaria la precipitació del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (s) en totes les dissolucions. Donat que l'interès del mètode de complexació és complexar el cianur de dissolucions típiques de banys electrolítics per sota d'una ppm, en el nou disseny es va provar la complexació d'una dissolució de 0.93 ppm de CN^- sola o amb una concentració molar de metalls Zn^{2+} o Cd^{2+} que correspon a uns 10 cops l'estequiomètrica necessària per formar els tetraciano-complexos corresponents. Aquesta proporció molar Metall/ CN^- és més gran que la que normalment es troba en els banys.

La taula VII.4 mostra els resultats d'aquesta complexació utilitzant les dissolucions del tercer disseny que es mostren. L'anàlisi es va realitzar per espectrofotometria UV a 267 nm i cap de les mostres va presentar precipitat. S'observa que el % de complexació és proper al 100 % en tots els casos mostrant que la complexació és satisfactòria, fins i tot en presència dels metalls Zn(II) i Cd(II).

Seguint la metodologia d'ajust de superfícies de resposta amb cada una de les 3 mesures de les 9 dissolucions es va obtenir com a resultat que cap variable, ni la concentració de NH_3 ni la de Ni(II), era significativa en la formació del $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ i per tant les variacions que mostra la taula VII.4 són aleatòries i resulta indiferent quina dissolució agafar quan s'opera a aquests nivells de concentració.

Dissolució			Mostres		
Conc. NH ₃	Conc. Ni(II)	Conduct. (mS/cm)	NaCN	CN-Zn*	CN-Cd**
0.51	10 ⁻³	4.0	0.84±0.01	0.91±0.01	0.91±0.01
0.25	6·10 ⁻⁴	2.1	0.84±0.03	0.94±0.01	0.90±0.01
0.95	6·10 ⁻⁴	6.8	0.87±0.01	0.95±0.01	0.90±0.02
0.16	3·10 ⁻⁴	1.4	0.88±0.02	0.91±0.02	0.95±0.01
0.51	3·10 ⁻⁴	3.9	0.84±0.02	0.93±0.01	0.95±0.01
1.6	3·10 ⁻⁴	10.8	0.86±0.04	0.94±0.05	0.89±0.01
0.25	1.6·10 ⁻⁴	2.0	0.85±0.01	0.95±0.01	0.91±0.01
0.95	1.6·10 ⁻⁴	6.8	0.92±0.01	0.87±0.01	0.91±0.01
0.51	10 ⁻⁴	3.8	0.87±0.01	0.94±0.01	0.94±0.01
Valor promig (n=27)			0.86±0.03	0.93±0.03	0.92±0.02

*[Zn²⁺]=10⁻⁴ M, **[Cd²⁺]=8.8·10⁻⁵ M

Taula VII.4. Valors de concentració de CN⁻ detectats sota la forma Ni(CN)₄²⁻ per espectrofotometria UV per diferents dissolucions de complexació i mostres de cianurs

Optimització de l'altura del pic i temps de detecció en CE

Una aspecte molt important que cal considerar és la detectabilitat quan es treballa amb CE.

L'anàlisi per CE de les mostres de 0.93 ppm de CN⁻ complexades va revelar que quan més s'augmentava la concentració d' NH₃ en la dissolució de complexació, menor altura de pic s'obtenia. La causa d'aquest fet va ser l'augment de conductivitat de la mostra quan es barreja amb concentracions grans d'NH₃, amb la conseqüent disminució de l'efecte "stacking" exposat en els capítols 1 i 2.

Donat que la conductivitat de les dissolucions de complexació eren considerables es va optar per ampliar l'anterior disseny diluint les 3 dissolucions 2.5, 6.3 i 15.6 cops per obtenir concentracions d' NH₃ menors mantenint les concentracions de Ni(II) a 1.6, 3 i 6·10⁻⁴ M.

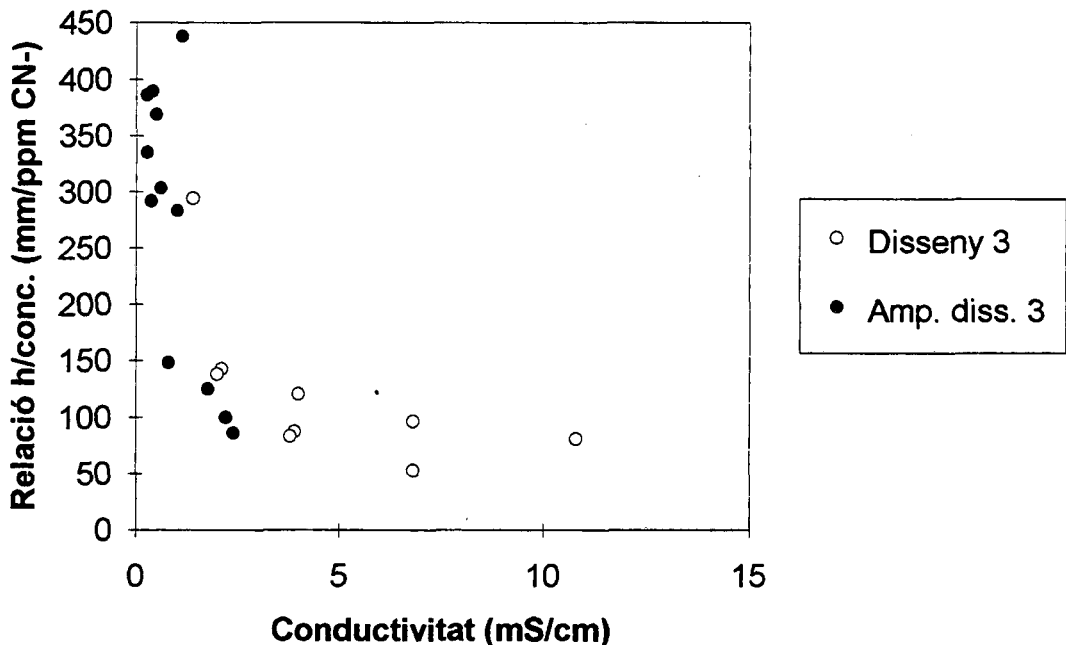


Figura 7.2. Influència de la conductivitat de la dissolució de complexació sobre l'altura d'un pic d'una ppm de CN^- .

Aquestes dilucions van donar conductivitats entre 1 i 0.3 mS/cm i complexacions properes al 100 % en les anàlisis UV, mostrant que aquestes dissolucions també són capaces de complexar correctament concentracions properes a 1 ppm de CN^- .

Novament va aparèixer el problema de la precipitació en totes les dilucions realitzades, però tot i així el níquel no precipitat va ser suficient per complexar 1 ppm de CN^- .

Les mostres de NaCN sol complexades amb les dissolucions de la taula VII.4 i les utilitzades en l'ampliació de l'experiment també es van analitzar per CE utilitzant un tampó similar al C del capítol 3 i una longitud d'ona de 267 nm.

En representar l'altura del pic d'anàlisi en CE per un pic de 1 ppm de CN^- respecte la conductivitat de la dissolució de complexació es va obtenir el resultat de la figura 7.2. Es pot apreciar com la conductivitat de la matriu torna a ser un paràmetre fonamental en l'anàlisi CE i com cal aconseguir una conductivitat baixa de la dissolució de complexació. Amb concentracions de NH_3 de 1.6 M s'obtenien pics propers als LOD per 1 ppm de CN^- . Els valors de la conductivitat de les dissolucions de complexació es deuen principalment a

que en els anteriors experiments es va neutralitzar parcialment l' NH_3 utilitzant HCl, fet que va augmentar la conductivitat en formar-se NH_4Cl , per tant es va optar per no ajustar el pH a 11 i fer la mescla de NH_3 i Ni(II) .

Un altre aspecte important a millorar és la proporció de la barreja mostra-dissolució de complexació. En el cas de l'estudi realitzat les dilucions utilitzades eren de 1/25 i 1/50 per aconseguir finalment concentracions de CN- baixes (1 ppm) i precises. En una aplicació real cal no diluir molt la mostra per tal de que no es vegin afectats els LOD i per tant aquesta dilució ha de ser 1/2, fet que també provoca una dilució important de la dissolució de complexació.

Tenint en compte els anteriors factors i davant del perill de precipitació es va optar per escollir com a òptima la dissolució amb una relació $\text{NH}_3/\text{Ni(II)}$ més gran de les 3 menys conductives (la setena de la taula VII.4). Donat que s'ha de realitzar una dilució 1/2, es va preparar com a dissolució òptima una de concentració doble consistent en 0.5 M NH_3 i $3 \cdot 10^{-4}$ M de Ni(II) sense ajustar el pH. Aquesta dissolució no va presentar cap precipitat, tenia una conductivitat d'uns 0.9 mS/cm i va permetre una bona detecció quan s'analitzava Ni(CN)_4^{2-} .

El temps d'anàlisi del Ni(CN)_4^{2-} va ser similar als altres capítols i, sota les condicions indicades va estar entre 5 i 7 minuts fet que permet unes 8-12 anàlisis per hora un cop realitzada la complexació, valor que s'ha considerat satisfactori.

7.3.1.3. Aplicació de la complexació directa a patrons de cianur lliure i cianurs de Zn(II) i Cd(II).

Utilitzant l'anterior dissolució de complexació òptima es va procedir a complexar barreges de NaCN sol o amb Zn(II) o Cd(II) realitzant dilucions 1/2 amb la dissolució òptima de complexació. Les concentracions de NaCN es van estandaritzar per valoració i van estar entre 0.6 i 5 ppm (concentració un cop feta la mescla). Les concentracions de Zn(II) i Cd(II) es van mantenir en totes les dissolucions en una relació de 2.5 mols CN^-/mol de Zn i 5 mols CN^-/mol de Cd, composicions que corresponen a la meitat de les presents en banys electrolítics de la taula VII.1 i que poden representar un bany gastat. Les mescles es van deixar reposar més de dues hores per tal de tenir la seguretat de que es formaven els cianurs de Zn(II) i Cd(II). A la figura 7.3. apareix el resultat de la complexació del CN^- sol i en presència de Zn(II) i Cd(II)

quantificat per CE sota la forma de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ i la comparació amb els valors de l'estandarització. En tots dos casos cada punt és el promig de 3 mesures.

Es pot comprovar com el mètode és capaç de complexar fins una concentració de mostra real per sota d'1 ppm de CN^- que és el límit fixat per la llei en abocaments d'aigües residuals en indústries de cianurs. Concentracions per sota de 0.3 ppm ja s'apropaven als LOD.

Per tal de verificar que totes dues tècniques mesuren el mateix, la regressió dels valors de la figura 7.3. ha de donar un pendent de 1 i una ordenada a l'origen de 0, que indicaria valors exactes de les mesures de CE en relació al mètode de valoració (MIM 88). Les condicions d'anàlisi per CE van ser les mateixes de l'apartat 7.3.1.2. amb l'excepció de la longitud d'ona que va ser 205 nm.

A la taula VII.5 apareixen els intervals de confiança del 95% pels valors obtinguts en la regressió, utilitzant el valor $t_{(2,0.025)}=4.3$ i calculats segons l'expressió (4.1) aplicada al pendent i a l'ordenada a l'origen.

Els resultats dels intervals de confiança mostren que l'ordenada a l'origen és 0 estadísticament ja que els límits de l'interval engloben el valor 0 i el pendent és lleugerament superior a 1, mostrant que amb CE s'obtenen valors una mica per sobre dels de la valoració estàndard.

Tot i així es pot considerar que l'exactitud de la complexació directa d'aquestes mostres és bona, ja que els pendents es desvien per sota del 10% en tots els casos respecte el valor esperat.

7.3.1.4. Aplicació de la complexació directa a patrons de cianurs de Cu(I), Fe(II), Fe(III) i SCN^-

El mateix mètode es va aplicar a la complexació de cianur de Cu(I) i cianur de Fe(II), cianur de Fe(III) i SCN^- . Les anàlisis CE es van realitzar com en l'apartat 7.3.1.2.

L'aplicació de la complexació al cianur de Cu(I) apareix en l'apartat 7.3.1.7. i mostra que la complexació no és recomenable per determinar tots els grups CN^- en aquest complexos en els intervals estudiats.

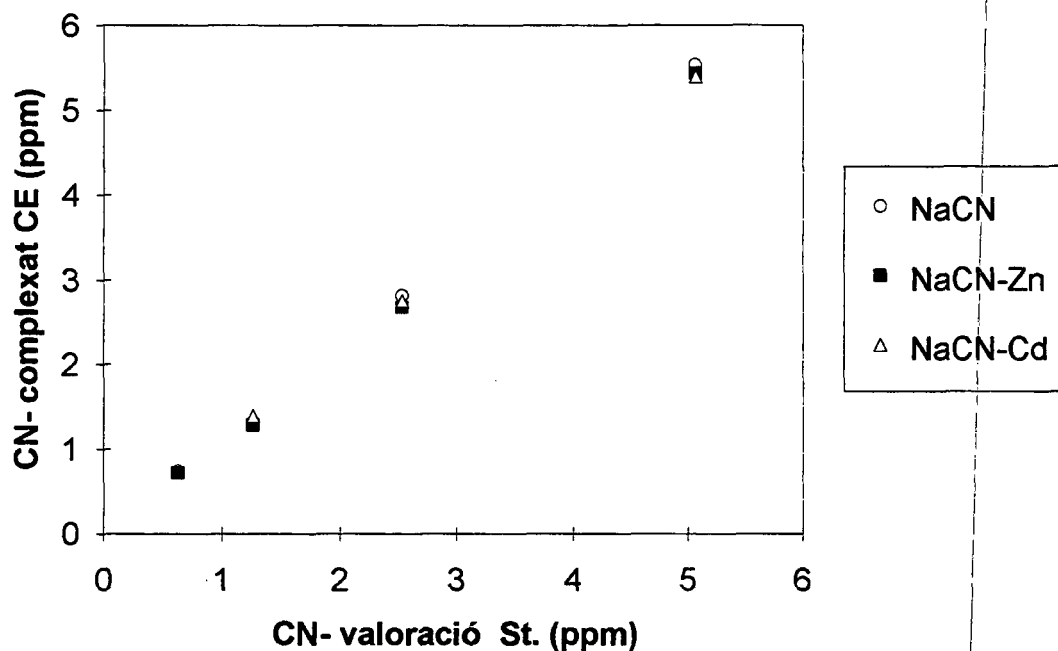


Figura 7.3 Relació entre els valors de CN- analitzats per valoració estàndard i per complexació més CE.

Paràmetre	NaCN sol	NaCN-Zn	NaCN-Cd
IC Pendent	1.10±0.05	1.08±0.04	1.06±0.05
IC Ord. Origen	-0.007±0.200	-0.022±0.100	0.07±0.20

Taula VII.5. Intervalls de confiança (95%) pels valors del pendent i ordenada a l'origen (regressió de figura 7.3.).

Complexant mesclades de patrons de cianur de Fe(II), Fe(III) i SCN^- sense afegir NaCN en concentracions entre 1.5 i 7 ppm de CN^- total en forma complexada amb la dissolució de complexació no va aparèixer cap pic de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ indicant que el Ni(II) no és capaç de desplaçar aquests cianurs més forts. La barreja de la dissolució de complexació amb aquests ciano-complexos distorsionava els pics dels cianurs de Fe(II) i Fe(III) i per tant no es van poder mesurar un cop realitzada la mescla. Aquesta distorsió es pot deure a la formació de ciano-complexos entre el Ni(II) i els ciano-complexos de Fe(II) del tipus $\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^{4-}$, $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(s)}$, etc (MAH 92) que impediria la detecció dels ciano-complexos de Fe(II) un cop realitzada la mescla.

Com a conclusió, el mètode de complexació desenvolupat no és recomenable d'utilitzar en dissolucions on hagi cianurs de Fe(II), i Fe(III) i es limita als cianurs de Zn(II) i Cd(II) i parcialment al cianur de Cu(I).

7.3.1.5. Optimització de la destil.lació àcida de cianurs

L'altra alternativa a explorar és realitzar una destil.lació prèvia de la mostra de cianurs i recollir-la sobre la dissolució de complexació que s'ha optimitzat. Donat que ja s'ha mostrat que la complexació amb NaCN funciona, en primer lloc cal realitzar l'optimització del muntatge de destil.lació per tal de reduir el temps de destil.lació.

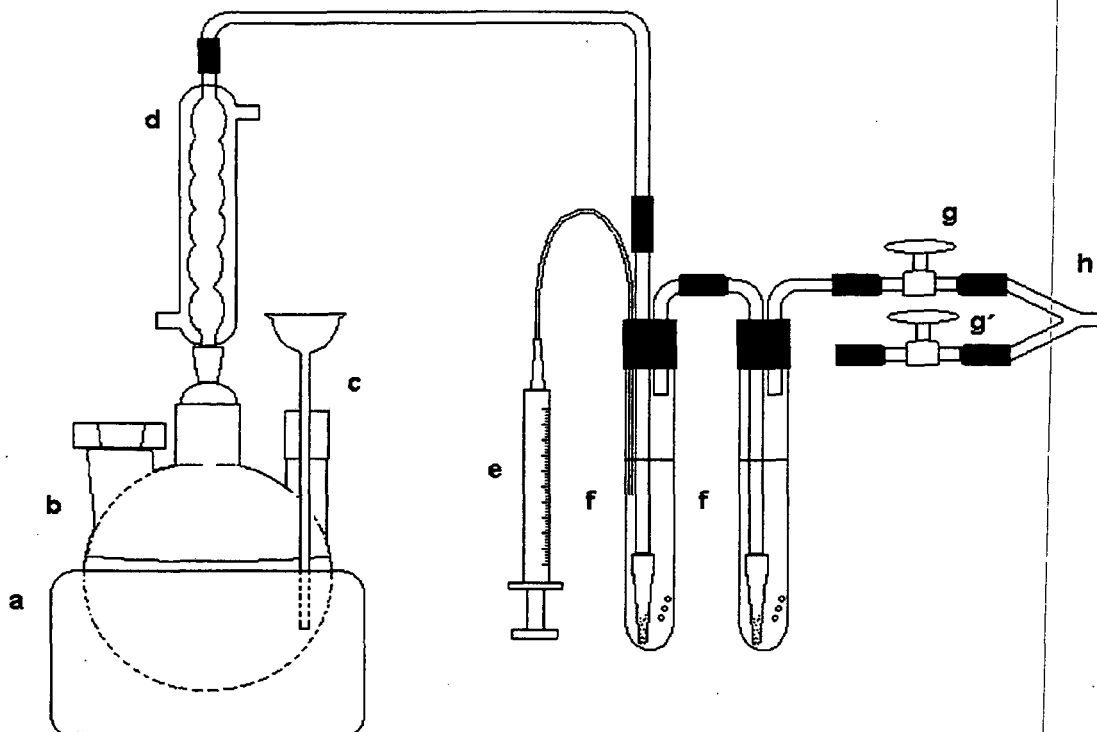
El procés de destil.lació utilitzat en els mètodes estàndard pretèn la descomposició total dels cianurs a $\text{HCN}_{(g)}$ mitjançant una atac àcid en calent de la mostra seguit d'una absorció d'aquest gas generat sobre una dissolució de NaOH on s'aconsegueix l'espècie CN^- que més tard passa a ser analitzada per mètodes estàndard (AAW 92). El fet de que es requereixi descomposar totalment els cianurs allarga molt el temps d'anàlisi.

En el cas que ens ocupa, l'objectiu de la destil.lació àcida és l'obtenció d'una conversió ràpida i total dels cianurs febles de la mostra a $\text{HCN}_{(g)}$ i l'absorció del gas en una dissolució de níquel-amoníac per aconseguir $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ que es pot analitzar directament per CE. Els requeriments de volum de mostra per realitzar les anàlisis mitjançant electroforesi capil.lar són molt petits, fet que permet miniaturitzar l'equip de destil.lació i aportar avantatges de temps curts de destil.lació i de processos de concentració de mostra en volums petits per tal de millorar els LOD.

Per aconseguir aquests objectius es va partir d'un muntatge estàndard però utilitzant una dissolució de níquel amoníac en l'absorbidor. Aquest aparell apareix a la figura 7.4.A).

Els mètodes estàndard utilitzen una manta calefactora que escalfa un flascó d'un litre connectat a un refrigerant de boles (Allihn) d'uns 20 cm que desemboca a un tub d'absorció del $\text{HCN}_{(g)}$ d'uns 20 cm de llargada.

A)



B)

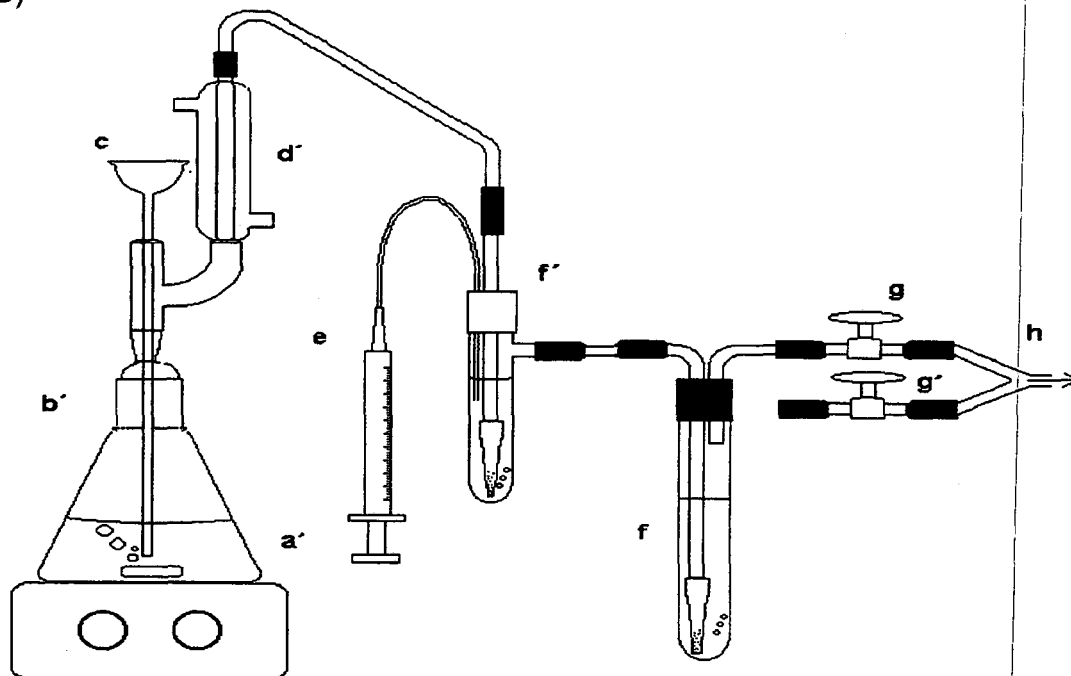


Figura 7.4 Muntatges estàndard (A) i optimitzat (B) utilitzats en la destil·lació de cianurs.

Calefactor: a) esfèric, a') pla amb agitació; **Matrau:** b) de 3 boques, b') Erlenmeyer;
c) Embut; **Refrigerant:** d) de boles, d') recte; **e) Xeringa de mostreig;**
Absorbidor: f) gran, f') petit ; **g) Vàlvula d'agulla** **h) Connexió a buit.**

El muntatge està connectat a un sistema de buit que es regula mitjançant una vàlvula d'agulla (veure taula VII.3).

Els mètodes estàndard utilitzen 500 ml de mostra que s'ataquen amb 50 ml d'una dissolució de H_2SO_4 (1:1) i 20 ml d'una dissolució concentrada de $MgCl_2$ per accelerar la descomposició d'alguns cianurs. En els mètodes estàndard es recomana un cabal d'aire en el flascó d'1-2 bombolles d'aire/s, una refrigeració que condensi 40-50 gotes de dissolució per minut i entre 6,5 i 10 cm de nivell de dissolució de NaOH en l'absorbidor. La dissolució de l'absorbidor es dilueix fins a 250 ml, fet que, finalment, concentra el doble el CN^- present en la mostra

La diferència entre el muntatge de la figura 7.4.A) i l'estàndard és que es va utilitzar un flascó de 3 boques de 500 ml enlloc del d'un litre, dos absorbidors en sèrie per controlar la correcta absorció del $HCN_{(g)}$ sobre la dissolució de $Ni-NH_3$ i una petita xeringa per mostrejar periòdicament la mostra i determinar la cinètica d'absorció del $HCN_{(g)}$ mitjançant l'anàlisi de $Ni(CN)_4^{2-}$. El muntatge també incorpora dues vàlvules d'agulla en paral·lel que permeten tallar i mantenir el mateix cabal d'aire que passa a través del sistema i que arrosega el $HCN_{(g)}$ alliberat en els diferents experiments.

Per tal d'optimitzar el procés de destil·lació cal que el HCN generat s'alliberi totalment de la dissolució acidificada, que es mogui ràpidament a través del destil·lador i que s'absorbeixi de manera completa en l'absorbidor en un temps mínim.

El punt d'ebullició de dissolucions diluïdes de HCN és proper al de la dissolució de fons (ULL 87), fet pel qual cal escalfar ràpidament la mostra sota buit per alliberar el HCN. L'operar amb potències de calefacció altes i volums de mostra petits, doncs, ha de permetre optimitzar l'alliberament de HCN.

Un cop s'han alliberat els vapors de HCN, cal treballar amb un cabal d'arrossegament i un reflux adequat per tal que els vapors siguin prou concentrats i es desplacin ràpidament a l'absorbidor. La velocitat de reacció entre les bombolles d'aire amb HCN i la dissolució de complexació en reaccions molt ràpides depèn principalment de la concentració de gas, de l'àrea superficial de les bombolles, i de la quantitat d'aquestes que arriben a l'absorbidor (LEV 78). Donat que el tamany de les bombolles és pràcticament independent del cabal d'aire arrossegat i depèn principalment de l'orifici de bombolleig, de les propietats del gas i de la dissolució (KRH 50) cal operar

amb un cabal d'arrossegament el més alt possible i serà un factor que no s'optimitzarà. Aquest cabal alt també farà que el temps de permanència en el destil.lador sigui mínim. Caldrà optimitzar l'altura de l'absorbidor que és la que regula el temps de reacció entre el HCN i la dissolució. El cabal d'arrossegament tampoc té una influència important en el temps de reacció donat que les bombolles pugen per la seva força d'empenta.

Optimització d'elements calefactores i refrigerants

El primer pas en la miniaturització avantatjosa de l'equip de destil.lació és aconseguir una calefacció ràpida per fer bullir la mostra per tal de que l'alliberament de HCN (g) sigui ràpid.

L'alternativa que es va plantejar a la manta calefactora esfèrica no agitada de la figura 7.4. va ser un calefactor de base plana amb agitació mitjançant un nucli magnètic connectat a un Erlenmeyer de 250 ml com el de la figura 7.4.B) . Per tal de comparar la potència calefactora de tots dos elements es van escalfar 200 ml d'aigua desionitzada a 20° C utilitzant la potència calefactora màxima. Les corbes de temperatura de l'aigua en funció del temps van mostrar que es trigava uns 10 minuts per assolir 50° C en el cas del calefactor pla agitat i més de 15 minuts en el cas del calefactor esfèric. Les mesures de la potència absorbida als 5 minuts d'iniciar-se la calefacció van donar 63 W pel calefactor pla agitat i 33 W pel cas del calefactor esfèric. Aquests resultats mostren que el calefactor pla i amb agitació millora notablement la transmissió de calor a la mostra.

Per tal de comparar la destil.lació amb aquest dos calefactores, mantenint la resta del muntatge invariable, es va realitzar un experiment consistent en destil.lar 50 ml d'una dissolució d'unes 5 ppm de CN⁻ barrejada amb 100 ml d'aigua desionitzada utilitzant 25 ml d'una dissolució de H₂SO₄ 1:1 per acidificar. No es va afegir MgCl₂ en aquests experiments.

Per realitzar l'absorció es va utilitzar dos absorbidors amb 50 ml d'una dissolució 3·10⁻⁴ M de Ni(II) i 0.5 M de NH₃ cadascun (dissolució òptima). La concentració d'NH₃ pot disminuir després del procés de destil.lació ja que una part considerable es pot evaporar i neutralitzar pel HCN(g).

El cabal d'aire utilitzat en els dos experiments va ser d'unes 2-3 bombolles/s en el flascó, el reflux es va controlar mitjançant un cabal d'uns 400 ml aigua/minut i el nivell de la dissolució d'absorció va ser de 13 cm.

En el cas del calefactor esfèric (muntatge I) es va començar a escalfar als 5 minuts de l'acidificació mantenint la potència màxima fins al final, mentre que en el cas del calefactor pla agitat (muntatge II) la calefacció també es va iniciar als 5 minuts de l'acidificació, però es va mantenir al màxim durant 15 minuts donat que es va arribar abans a l'ebullició.

Periòdicament es van agafar mostres inferiors a 0.5 ml amb la xeringa de mostreig que es van analitzar directament per electroforesi capil·lar utilitzant les condicions referides i 267 nm de longitud d'ona.

El resultat de les cinètiques d'absorció utilitzant el valor promig de dues anàlisis apareix a la figura 7.5. S'observa com s'obté una recuperació quantitativa als 30 minuts en el cas de la calefacció agitada, mentre que, mitjançant l'escalfador esfèric s'ha d'esperar més de 45 minuts perquè la recuperació sigui quantitativa. Aquests resultats són concordants amb el fet de que quan més aviat bull una mostra més ràpidament allibera $\text{HCN}_{(g)}$.

Un altre element important en el muntatge és el refrigerant que, conjuntament amb el cabal d'aigua que circula, regula el reflux de dissolució evaporada que torna al flascó.

L'augment de reflux augmenta el temps de destil·lació ja que retorna més condensat al flascó, però d'altra banda augmenta la concentració de $\text{HCN}_{(g)}$ en el cabal d'aire, fet favorable en l'absorció. Un altre factor important dels refrigerants és el seu volum interior i la seva llargada donat que en aquests volums freds és on es condensa part de la mostra.

Per tal de avaluar l'efecte de la refrigeració es va partir del muntatge amb el calefactor pla agitat i amb refrigerant de boles (muntatge III) i es va comparar amb el mateix muntatge recte (tipus West) de 10 cm de llargada. En tots dos muntatges es va canviar la connexió superior entre el refrigerant i l'absorbidor per la de la figura 7.4. B) per tal de disminuir volums freds.

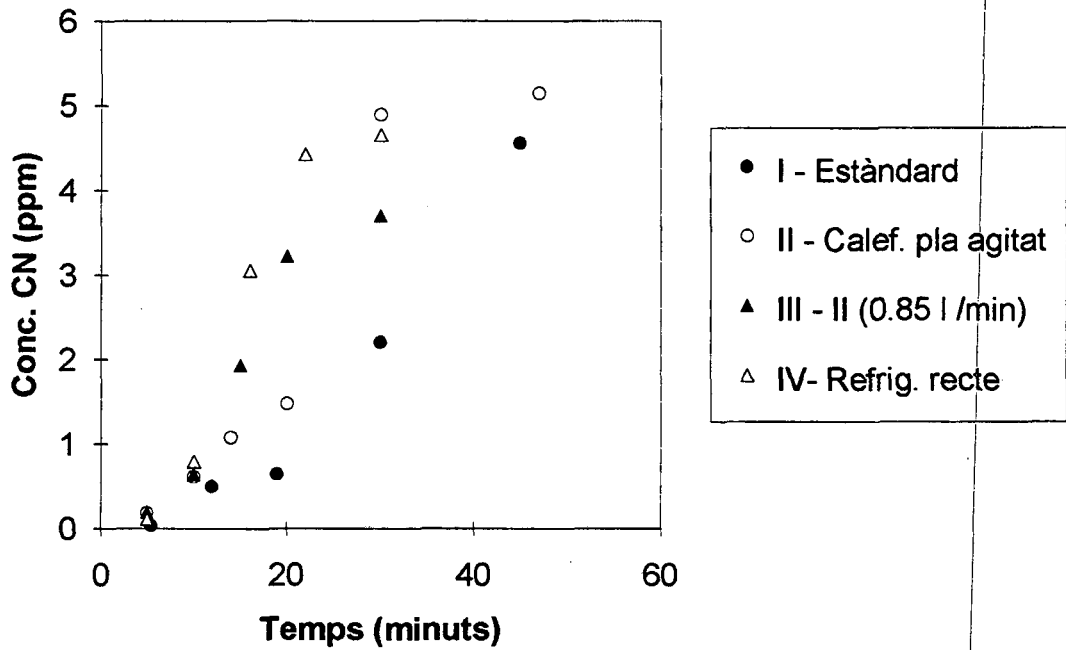


Figura 7.5. Comparació de muntatges amb diferents calefactors i refrigerants (175 ml dissolució).

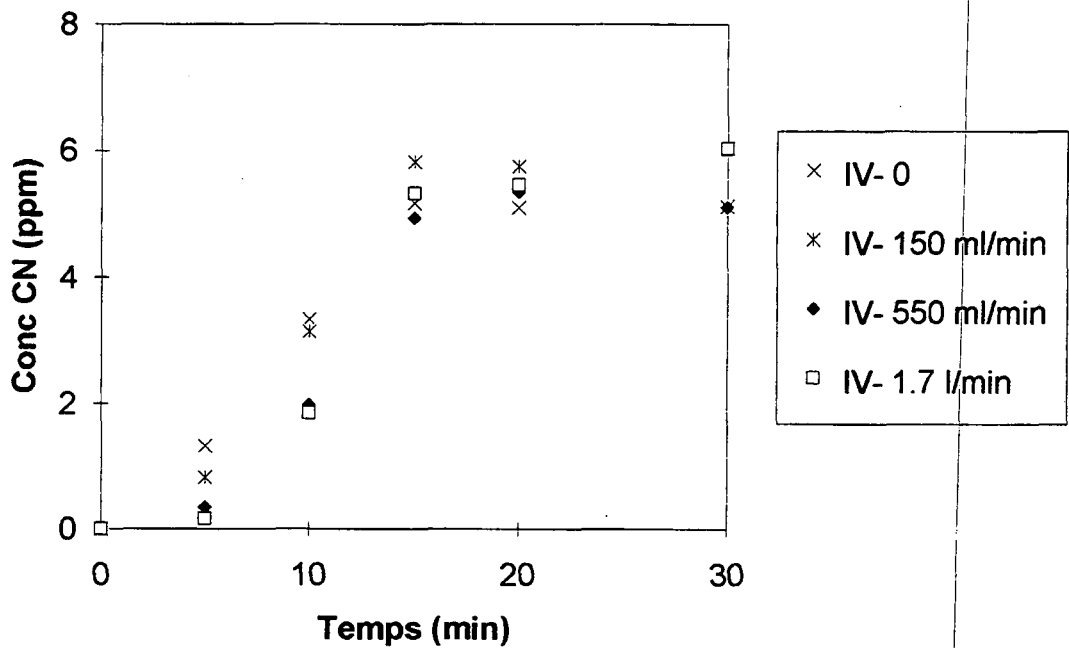


Figura 7.6. Comparació de muntatges amb diferents cabals de refrigeració (100 ml dissolució).

Les condicions de la destil·lació van ser les mateixes de l'anterior experiment, excepte en el cabal de refrigeració utilitzat que va ser d'uns 850 ml/minut i la calefacció, que en tots dos casos va partir del moment de l'acidificació i va durar 15 minuts.

Els resultats de les cinètiques d'absorció, analitzades en les mateixes condicions que els anteriors experiments també apareix a la figura 7.5. S'observa com el refrigerant recte (muntatge IV) dona millors resultats que el de boles (muntatge III) i aconseguix recuperacions quantitatives poc després de 20 minuts. L'augment de cabal de refrigeració empitjora la recuperació en el cas de III ja que als 30 minuts la recuperació no és quantitativa (a diferència del muntatge II que és pràcticament el mateix però amb un cabal menor).

Aquests resultats indiquen que la mostra s'alenteix més en el refrigerant de boles, amb un volum intern d'uns 80 ml, enfront dels 10 ml del refrigerant recte.

En tots els experiments realitzats el segon absorbidor no va mostrar cap pic de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ en ser analitzat per electroforesi capil·lar, mostrant que l'absorció va ser correcta i que en els experiments on no s'arriba a valors quantitius es deu a qüestions cinètiques.

Volum de mostra i cabal de refrigeració

En experiments previs amb el destil·lador estàndard ja es va observar que la destil·lació de dissolucions amb un volum final de 300 ml necessitaven més de 40 minuts per obtenir el 50 % de recuperació, fet que és conseqüència directa de la utilització d'un calefactor poc eficaç unit a una quantitat de dissolució elevada, que augmenta molt el temps de destil·lació.

Per tal de reduir el temps de destil·lació es va utilitzar el muntatge IV i es va seguir utilitzant 50 ml d'una dissolució de 5.3 ppm de CN^- que es va barrejar amb 25 ml de NaOH pH=11 i es van utilitzar 25 ml de la mateixa dissolució de H_2SO_4 1:1 per acidificar. Això feia reduir el volum a escalfar de 175 ml a 100 ml i garantia l'alcalinitat en els moments previs a la destil·lació.

Utilitzant aquestes noves condicions i variant el cabal entre 0 i 1.7 l/min es van realitzar 4 experiments amb el muntatge IV i les mateixes condicions de

calefacció i anàlisi que els anteriors experiments. Els resultats apareixen a la figura 7.6.

Es pot observar com en 15 minuts s'aconsegueixen recuperacions quantitatives en tots els casos, mostrant que el volum de mostra a destil·lar és un factor força important si es compara amb l'anterior gràfic. També s'observa com el cabal de refrigeració és important en els primers moments de la destil·lació, aconseguint-se una evolució de la conversió més progressiva amb cabal baixos (0 i 150 ml/min) que evita que a l'absorbidor arribin de sobte concentracions elevades de $\text{HCN}_{(g)}$ per efectes de reflux. En aquests experiments tampoc va aparèixer $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ en el segon absorbidor, fet que és conseqüent amb les recuperacions totals del gràfic.

Altura d'absorció

Per tal de veure quina és l'altura d'absorció mínima que fa quantitativa la recuperació de cianur es va realitzar el muntatge IV utilitzant el màxim cabal d'aire possible, un cabal d'aigua de refrigeració d'uns 200 ml aigua/minut i el mateix absorbidor del muntatge de la figura 7.4. A) però variant l'altura d'absorció entre 2,5 i 12 cm en el primer tub i mantenint 12 cm d'altura en el segon tub.

Durant 30 minuts es va destil·lar 50 ml de la mostra de 5 ppm de CN^- , 25 ml NaOH pH=11 i 25 ml de H_2SO_4 1:1 utilitzant un cicle de calefacció de 15 minuts. Un cop acabada la destil·lació es va portar el contingut del tub d'absorció fins a 50 ml amb aigua i es va analitzar per electroforesis capil·lar conjuntament amb el contingut del segon tub d'absorció. Els resultats apareixen a la figura 7.7.

Es pot observar com entre tots aquests valors d'altura la recuperació és quantitativa donat que el resultat de la concentració és proper al de la mostra i que el segon tub no va mostrar $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

Aquests resultats són molt importants ja que permeten reduir el volum d'absorció a uns 10 ml, permetent factors de concentració d'entre 5 i 10. Per tal de garantir una altura d'absorció més gran es pot utilitzar un tub d'absorció amb diàmetre inferior.

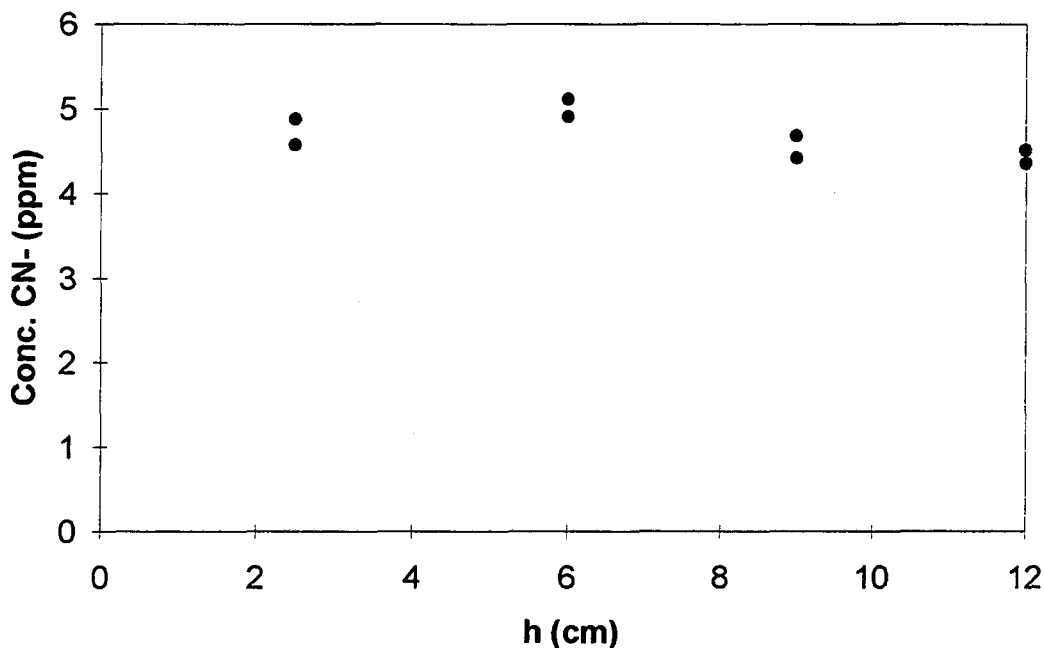


Figura 7.7. Comparació de l'absorció en muntatges amb diferents altures d'absorció.

L'adopció d'aquests tubs d'absorció més petits permet finalment modificar el muntatge de destil·lació fins el de la figura 7.4. B), que permet la destil·lació de mostres de CN^- molt poc concentrades. Aquest muntatge és el que es va utilitzar en combinació amb les anàlisis CE mentre que el 7.4. A) es va utilitzar a l'apartat 7.3.2. en les destil·lacions estàndard amb NaOH a l'absorbidor.

7.3.1.6. Aplicació de la destil·lació més complexació a patrons de cianur lliure i cianurs de Zn(II) i Cd(II).

En aquests experiments es va utilitzar el muntatge optimitzat suprimint el segon absorbidor afegint peces de poliestirè d'uns 3 mm col·locades en l'absorbidor petit per tal d'augmentar el nivell de dissolució fins uns 4-5 cm i millorar el contacte entre els gasos i la dissolució.

Les concentracions de CN^- de partida són les indicades a la figura 7.9. preparades a partir d'una dissolució prèviament estandaritzada pel mètode de valoració i amb una relació de 2.5 mols CN^- /mol de Zn i 5 mols CN^- /mol de Cd, com en l'experiment de complexació.

Es van destil·lar 50 ml de les dissolucions de NaCN amb 25 ml de H_2SO_4 1:1 utilitzant una cabal d'aire superior a 2-3 bombolles/s i un cabal d'aigua per sota de 150 ml/min. Després d'escalfar uns 15 minuts fins ebullició es va apagar el calefactor i es va mantenir 5 minuts més, transcorreguts els quals es va desmuntar l'absorbidor i es va analitzar.

Les dissolucions destil·lades es van recollir sobre 10 ml de dissolució de complexació. L'anàlisi per CE, doncs, es va realitzar sobre dissolucions de cianur 5 cops més concentrades que les destil·lades. Les condicions d'anàlisi van ser les mateixes que en anteriors apartats però utilitzant 205 nm per tal d'obtenir major altura de pic.

Els electroforogrames de la mescla de CN^- amb Zn(II) destil·lada i derivatitzada a Ni(CN)_4^{2-} es mostra en la figura 7.8. amb les concentracions corresponents a les mostres destil·lades abans de l'acidificació.

Els LOD calculats a partir de la concentració més baixa de CN^- corresponen a una dissolució inicial a destil·lar de 40 ppb de CN^- o una detecció directa per CE de 200 ppb. Aquests valors són superiors als LOD del capítol 4 i del mateix ordre dels del capítol 5 considerant la matriu més concentrada i un temps d'injecció de 25 s.

Els resultats de la comparació del mètode estàndard i el de complexació més destil·lació es mostren a la figura 7.9. Es pot observar com les mesures per tots dos mètodes són similars i independents de la presència de Zn(II) i Cd(II) . També es constata que és possible analitzar concentracions de cianur lliure o complexat en forma de cianur de Zn(II) i Cd(II) tan baixes com 0.05 ppm, concentració que marca els límits legals de cianur total permès per la legislació, per tant aquest mètode és aplicable per analitzar CN^- amb un temps total (complexació i anàlisi) inferior a 30 minuts per aquest tipus de mostres.

L'estudi de l'interval de confiança del pendent i l'ordenada a l'origen es mostra en la taula VII.6. Novament els resultats mostren que l'ordenada a l'origen és nul·la i, en aquest cas, tots els pendents s'accepten estadísticament com a 1, indicant que el mètode de destil·lació més complexació és molt exacte i mesura correctament les concentracions de cianur lliure i de Zn(II) i Cd(II) en anàlegs de banys electrolítics.

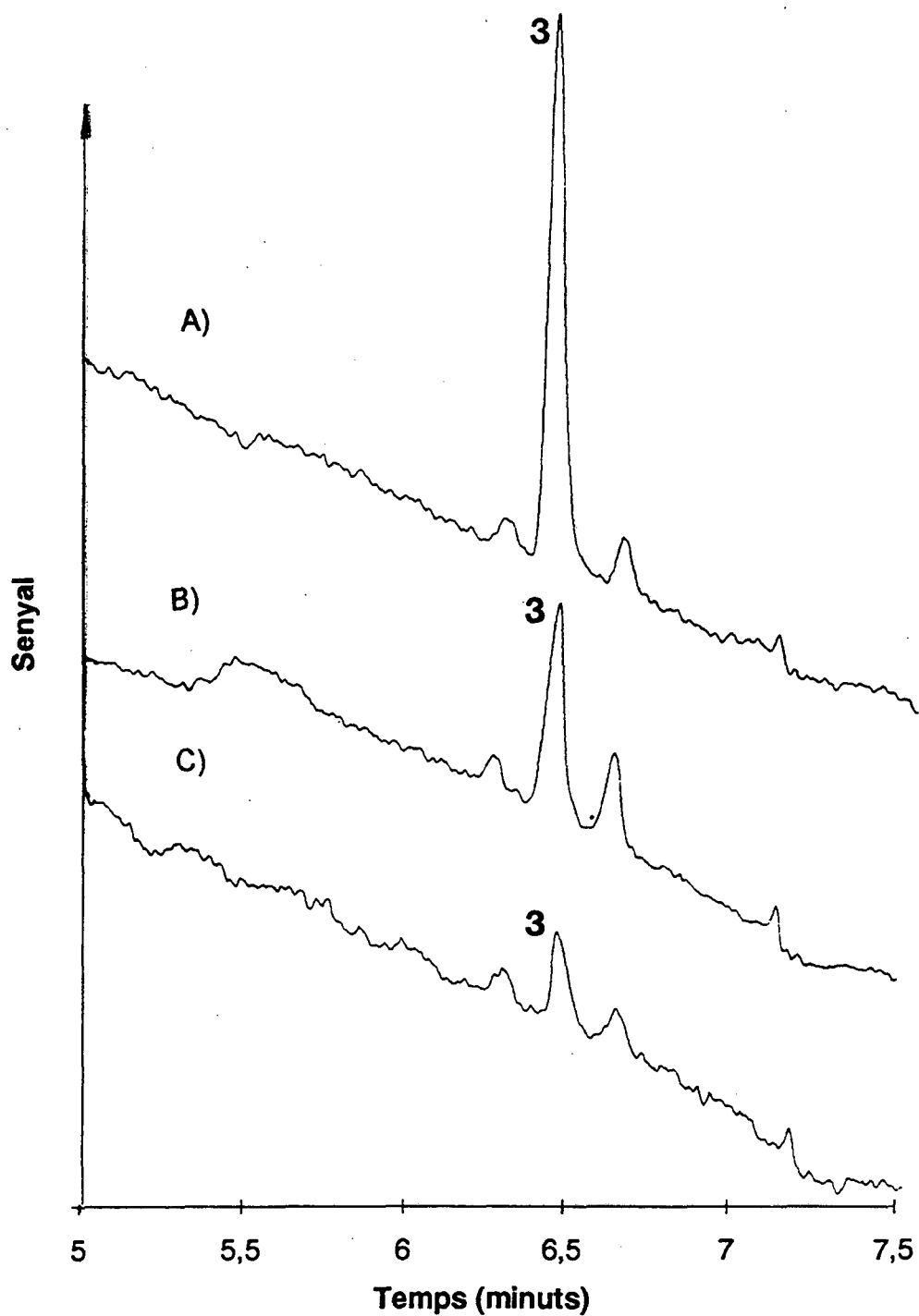


Figura 7.8. Electroforogrames de la derivatització del CN⁻ com a Ni(CN)₄²⁻ (3) després de la destil.lació d'una dissolució NaCN-Zn amb:

A) 0.63 ppm CN⁻ B) 0.16 ppm CN⁻ C) 0.06 ppm CN⁻.

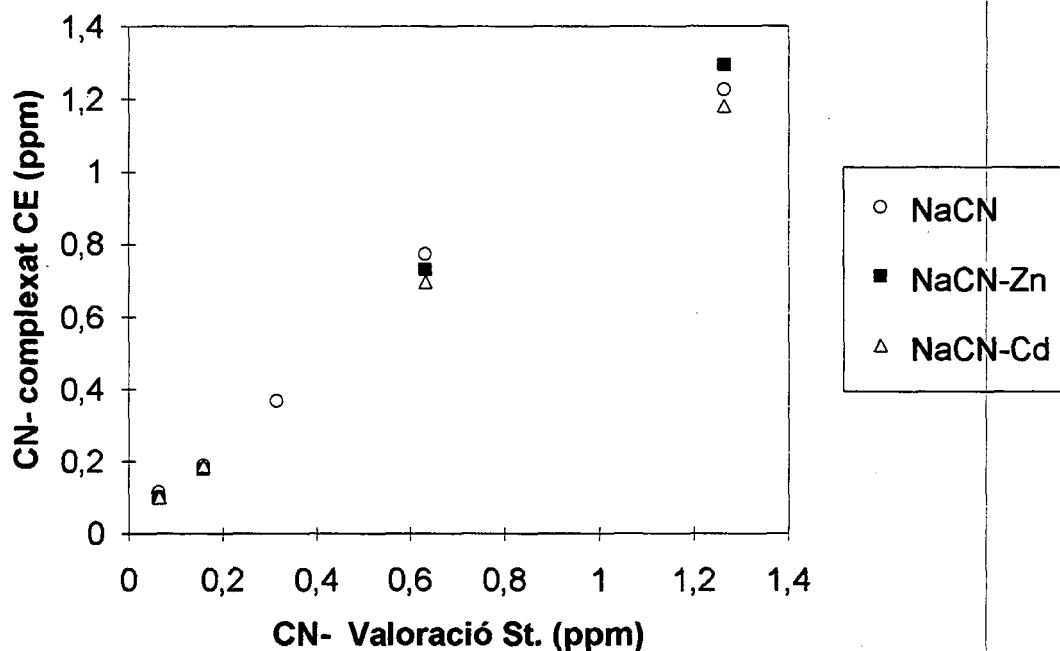


Figura 7.9. Relació entre els valors de CN- analitzats per valoració estàndard i destil.lació més complexació per CE.

Paràmetre	NaCN sol	NaCN-Zn	NaCN-Cd
IC Pendent	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1
IC Ord. Origen	0.073 ± 0.070	0.042 ± 0.070	0.06 ± 0.08

Taula VII.6. Intervalls de confiança (95%) pels valors del pendent i ordenada a l'origen (regressió de figura 7.9).

7.3.1.7. Aplicació de la complexació directa i destil.lació a patrons de cianurs de Cu(I).

En el cas del cianur de Cu(I) es va comparar la complexació del cianur lliure amb el d'una barreja amb la mateixa concentració de NaCN més CuCN_(s) i amb la destil.lació de la mateixa mescla de NaCN i CuCN. El Cu(I) afegit es va analitzar espectrofotomètricament a 235 nm i el NaCN és va valorar pel mètode estàndard.

A partir d'aquests valors es va calcular el cianur total de les mostres. La relació molar CN^-/Cu va ser propera a 3.5, que és representativa dels banys de coure i llautó, tot i la gran diversitat de concentracions que apareix a la taula VII.1.

Les mostres complexades i destil.lades es van analitzar per CE a 267 nm per evitar possibles interferències de pics de cianur de Cu(I) i la resta de condicions com en els anteriors apartats.

Els resultats de les concentracions de CN^- un cop realitzada la complexació o destil.lació de les mostres apareixen a la figura 7.10. i les regressions a la taula VII.7. Es pot observar com el cianur lliure torna a repetir el comportament d'anteriors anàlisis, mostrant un pendent unitat, mentre que les mostres amb coure complexades arriben al 80% i les destil.lades a un 50 % de complexació. Totes les ordenades a l'origen són zero estadísticament parlant.

Aquest comportament suposa que quan hi ha coure als banys, en principi no hi ha una complexació ni destil.lació completa, tot i que aquest comportament pot dependre de la relació CN^-/Cu present a la mostra.

7.3.1.8. Estudi cinètic de l'acidificació de cianurs de Fe(II), Fe(III), Ni(II) i Co(III) a temperatura ambient.

Per tal d'esbrinar el comportament enfront a l'acidificació d'alguns cianurs detectables per UV es va realitzar una acidificació amb HCl a pH=2 a 28 °C d'una mostra de 100 ml amb 9.7 ppm de Fe(II), 12.3 ppm de Fe(III), 14.6 ppm de Ni(II) i 7.2 ppm de Co(III) en forma dels seus ciano-complexos. La cinètica d'acidificació es va realitzar dins d'un Erlenmeyer agitat i agafant periòdicament 2 ml d'aquesta dissolució i neutralitzant-los fins 10 ml amb NaOH a pH=12. Després es va realitzar l'anàlisi directa de les mostres neutralitzada per CE.

En les anàlisis CE va sorgir el problema de la resolució entre els pics de Fe(III) i Co(III), que era insuficient quan s'operava en les condicions d'anteriors anàlisis. Això és degut a que les mobilitats del $Fe(CN)_6^{3-}$ i del $Co(CN)_6^{3-}$ són força semblants tal i com mostra la taula II.1.

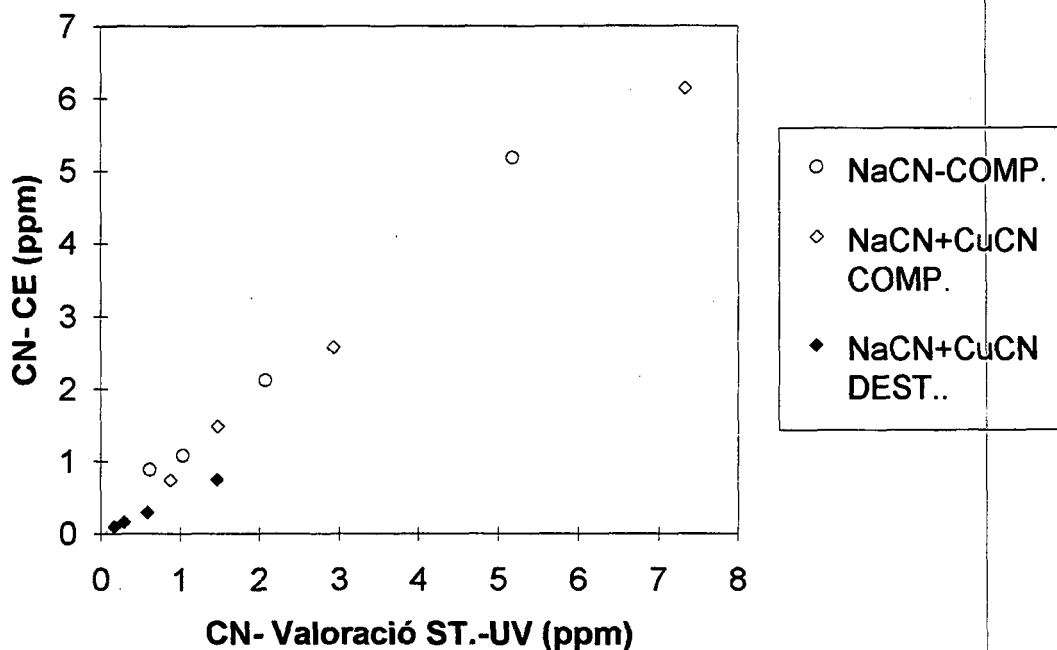


Figura 7.10 Relació entre els valors de CN^- analitzats per valoració estàndard i destil.lació i complexació per CE en mostres CN^- -CuCN

Paràmetre	NaCN sol	NaCN-Cu Complexació	NaCN-Cu Destil.lació
IC Pendent	0.96 ± 0.07	0.82 ± 0.06	0.50 ± 0.02
IC Ord. Origen	0.17 ± 0.19	0.15 ± 0.23	0.01 ± 0.02

Taula VII.7. Intervalls de confiança (95%) pels valors del pendent i ordenada a l'origen (regressió de figura 7.10).

L'addició de TBAB tal i com es va realitzar en el capítol 5 no va millorar la resolució entre aquests pics i finalment es va utilitzar el mateix tampó d'apartats anteriors, un capil.lar de 60 cm de longitud de detecció i 80 cm de longitud total i unes condicions de -22 KV, 25 s de temps d'injecció i 202 nm de longitud de detecció que van permetre resolucions superiors a 1.3.

A la figura 7.11 apareixen els electroforogrames de la mostra abans i després de l'acidificació i a la figura 7.12 la cinètica d'acidificació utilitzant les condicions referides. Es pot observar com els cianurs de Fe(II) i Ni(II) es

descomposen parcialment mentre que els de Fe(III) i Co(III) pràcticament no s'alteren després d'una hora.

Aquest comportament dels cianurs de Fe(III) i Co(III) davant de l'acidificació a temperatura ambient ja ha estat referenciat per altres autors (MAH 92)(POH 84), però aquests cianurs pràcticament no estan presents als banys de recobriments ja que solament el cianur de Fe(III) pot aparèixer com a producte d'oxidació del de Fe(II), present per l'atac de peces metàl. liques, i el cianur de Co(III) no s'utilitza en cap bany. D'altra banda, el procés d'acidificació es realitza sota ebullició i és presumible que els cianurs de Fe(II) i Ni(II) és descomposin més ràpidament que el que mostra aquesta cinètica i de manera total, fet que ens fa suposar que la destil.lació pot ser efectiva per la descomposició del cianur de Fe(II). Aquests resultats són, doncs, una guia de cara al plantejament de procediments analítics.

7.3.1.9. Estudi de l'oxidació de cianurs de Fe(II), Fe(III), Ni(II) i Co(III) amb hipoclorit

No seria convenient finalitzar aquests estudis sense intentar esbrinar la determinació per CE dels cianurs un cop s'ha realitzat el procés d'oxidació amb hipoclorit.

La mostra inicial a oxidar tenia un volum de 100 ml i una composició de 4.9 ppm de Fe(III), 2.9 ppm de Co(III), 3.9 ppm de Fe(II) i 5.9 ppm de Ni(II) en forma dels ciano-complexos corresponents. Aquestes concentracions expressades com a cianur suposen 42.6 ppm totals de CN⁻ complexades amb metalls.

Per realitzar l'oxidació es van afegir 10 ml d'una dissolució de 25 g de clor actiu/l (26 g NaClO/l) a la mostra inicial (1 ml cada 5 minuts els primers 50 minuts) que suposa una dosi utilitzada d'uns 59 Kg Cl₂/Kg CN⁻ i una relació estequiomètrica de més de 21 cops la tèorica. A la indústria la dosi recomanada per realitzar l'oxidació es troba entre 8 i 24 Kg Cl₂/Kg de CN⁻ (MAH 92), per tant s'han utilitzat unes condicions més agressives del que és normal.

L'oxidació es va realitzar en un kitasatos fosc per evitar alteracions degudes a la llum dels ciano-complexos durant una hora. Durant l'oxidació, el pH es va controlar a un valor per sobre d'11 amb un elèctrode col·locat per la part superior i una xeringa amb NaOH col·locada en la sortida lateral del

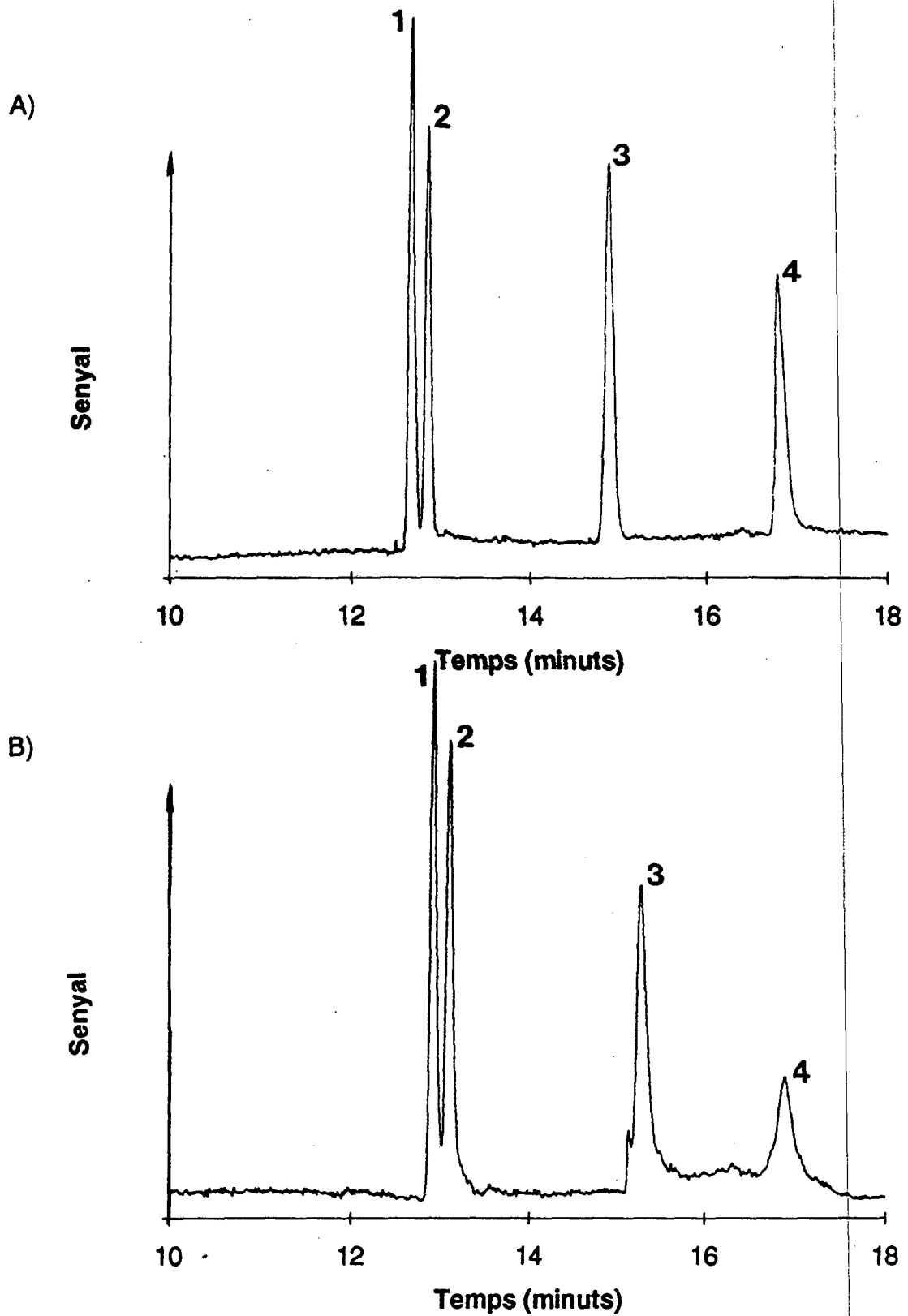


Fig 7.11 Electroforogrames de la mostra a acidificar A) i acidificada durant 1 h B)

1- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 2- $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 3- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 4- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

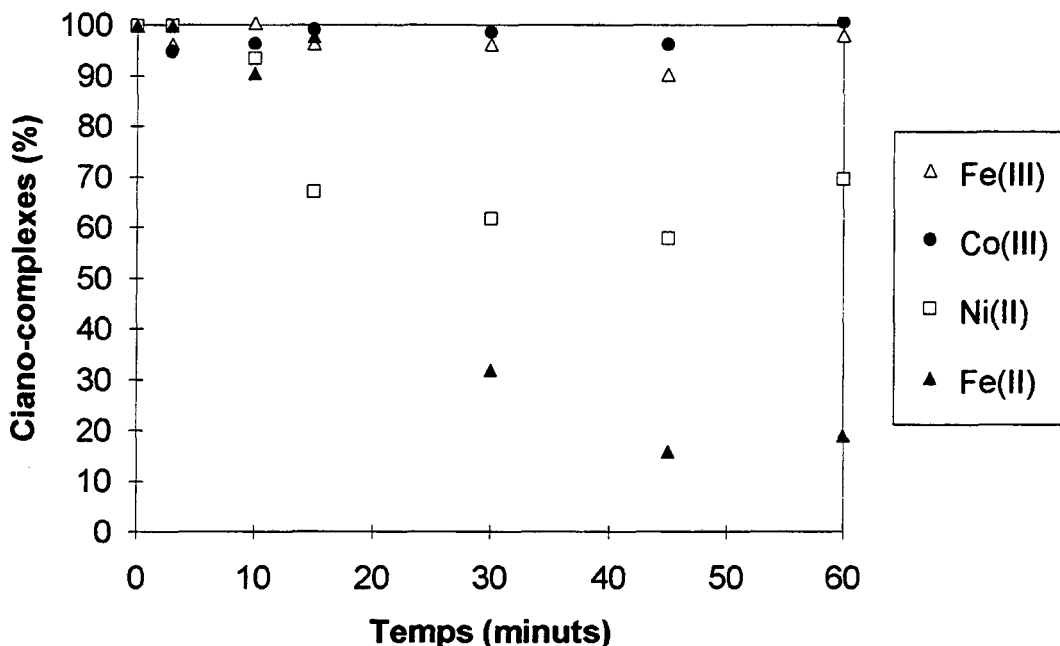


Figura 7.12. Cinètica d'acidificació a temperatura ambient pels ciano-complexos de Fe(II), Fe(III), Ni(II) i Co(III).

kitasatos, de la mateixa manera que en capítol 6.

Un cop transcorreguda l'hora es va portar la dissolució a 200 ml diluint amb NaOH pH=11 i es va analitzar la mostra per electroforesi capil.lar a -22 KV, 220 nm i 10 s de temps d'injecció utilitzant un capil.lar de 50 cm de longitud de detecció.

A la figura 7.13 es mostren electroforogrames de la mostra inicial i la mostra oxidada amb NaClO (diluïdes a la meitat) després d'una hora. Es pot observar com el cianur de Ni(II) es destrueix totalment mentre que la resta de ciano-complexos encara es troben en la mostra oxidada. Les anàlisis per electroforesi de la mostra oxidada van donar valors de concentracions de metalls finals (expressats a partir dels ciano-complexos corresponents) de 6.5 ppm de Fe(III), 2.1 ppm de Co(III) i 1.3 ppm de Fe(II).

El fet de que hagi augmentat la concentració de Fe(III) i disminuït la de Fe(II) es deu en gran part a l'oxidació del ciano-complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Realitzant un balanç de l'oxidació del Fe(II) a Fe(III) es pot observar que les 8.8 ppm de ferro total de mostra inicial passen a 7.8 (11 % dels ciano-complexos de ferro destruïts), fet que indica que aquest procés és en gran mesura el culpable de la transformació.

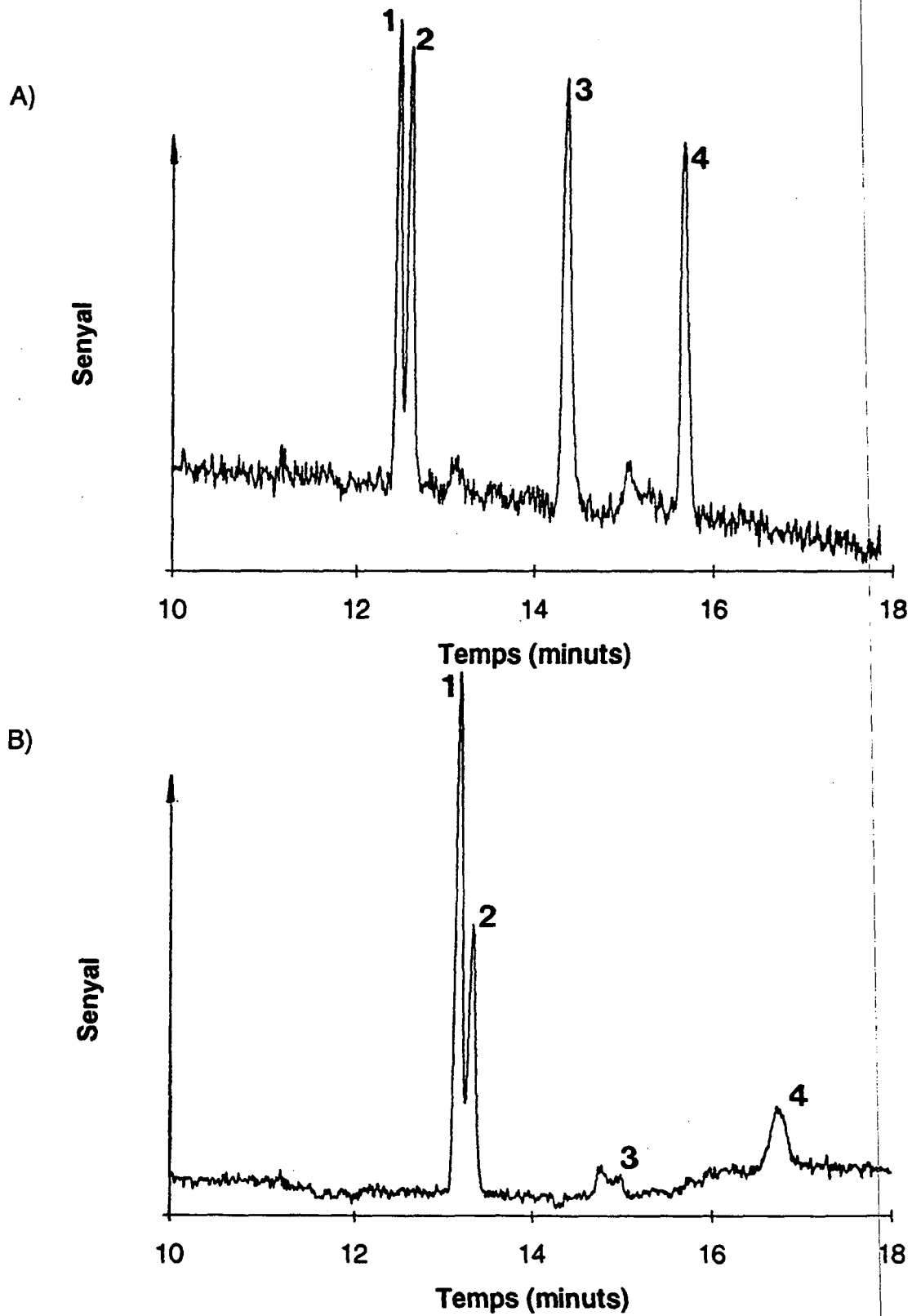
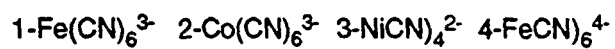


Fig 7.13. Electroforogrames de la mostra a oxidar A) i oxidada B)



El balanç de cianur en la mostra oxidada dóna un valor de 27.7 ppm totals de CN^- i per tant després del procés d'oxidació d'una hora solament es destrueix el 35% del cianur inicial, tot i utilitzant concentracions d'hipoclorit elevades, fet que indica que aquest mètode d'oxidació amb hipoclorit no és vàlid per eliminar totalment els cianurs de Fe(II), Fe(III) i Co(III). Aquests resultats són concordants amb els que apareixen a la bibliografia, tant pel que fa a la no eliminació dels cianurs de ferro i cobalt (ROS 91)(NON 87) com a l'eliminació del cianur de níquel (BEM 89).

7.3.2. ESTUDI DE MOSTRES REALS DE BANYS ELECTROLÍTICS

L'estudi de banys cianurats procedents d'indústries de recobriments electrolítics s'ha dividit en tres apartats. En primer lloc s'estudien les característiques de les matrius per tal d'establir les condicions d'anàlisi en CE, i les dades d'especiació. Posteriorment s'analitzen els ciano-complexos metàl·lics per CE amb detecció directa presents en les mateixes mostres i es comparen amb mesures d'ICP i espectrofotometria UV amb calibració multivariant (UV-MC). Finalment s'apliquen els mètodes de derivatització desenvolupats en aquest capítol per determinar els cianurs en els banys abans i després de realitzar una oxidació amb hipoclorit.

7.3.2.1. Característiques de les matrius de les mostres reals

Les principals característiques de les matrius de les mostres a analitzar es resumeixen a la taula VII.8.

Les mostres consisteixen en banys cianurats gastats utilitzats en la deposició de coure, llautó, zinc i una mostra d'un bany de recuperació d'or gastat que ha estat bullida per tal de concentrar i recuperar l'or amb vistes a un nou bany.

El pH de totes les mostres és molt elevat i concordant amb els valors de la taula VII.1 de la introducció d'aquest capítol, que mostren concentracions molt elevades de NaOH pels banys de Zn, Cu i llautó. En el cas del bany d'or

cal tenir en compte que inicialment el bany no conté cap base forta (taula VII.1) i per tant, té un pH més baix que a la resta de banys.

Els valors de pe han estat calculats a partir de mesures de potencial redox realitzades directament sobre els banys tal i com indica l'apartat 4.3.4.1. Es pot observar com el bany d'or té un valor de pe superior a la resta, que es pot explicar pel fet de que l'ebullició pot haber eliminat gran part del cianur lliure augmentant el potencial redox, mentre que en la resta el cianur lliure de la matriu dóna valors de pe propers a 2. Els valors de pe en mostres de banys de coure i llautó diluïts 1000 cops van diferir en menys d'una unitat de pe dels valors de la taula, i dilucions dels banys d'or i zinc entre 10 i 20 cops es van desviar menys de 2 unitats de pe, fet que indica que les propietats redox són poc sensibles a les dilucions.

Els valors de conductivitat de les matrius són especialment importants en l'anàlisi per CE tal i com s'ha posat de manifest en anteriors capítols. Els banys electrolítics tenen valors molt elevats de conductivitat tal i com mostra la taula VII.8, fet consegüent amb a la funció d'actuar com a conductors de corrent importants en el seu ús. L'elevada conductivitat és consegüència de l'elevada concentració de NaOH i NaCN dels banys.

Donat que els tampons utilitzats en l'anàlisi per CE tenen una conductivitat entre 7 i 10 mS/cm i vistos els efectes negatius que la concentració elevada de mostra té sobre les alçades de pic, caldrà realitzar una dilució mínima, segons els casos, entre 10 i 25 cops per tal d'analitzar correctament les mostres per CE.

Tal i com s'ha vist a la introducció d'aquest capítol, les dilucions dels banys presents a les aigües de rentat són més grans, per tant l'aplicació de CE a l'anàlisi d'aigües de rentat no ha de suposar cap problemàtica greu.

També es va examinar la presència de tensoactius en els banys agitant intensament una fracció de mostra i observant la formació d'escuma. La presència de precipitat al bany de Zn es pot deure a la insolubilitat del $Zn(CN)_2(s)$.

Mostra	pH	pe	Conduct. (mS/cm)	Altres
Bany de coure	11.4	2.2	161.8	
Bany de llautó	13.9	1.9	191.6	Color groc. Escumeja.
Bany de zinc	14.3	1.7	144.2	Color groc. Precipitat abundant.
Bany d'or	9.7	3.0	42.5	Concentrat per evaporació

Taula VII.8. Característiques de les matrius de les mostres reals estudiades.

7.3.2.2. Identificació dels ciano-complexos metàl·lics dels banys electrolítics mitjançant electroforesi capil·lar

La identificació dels ciano-complexos metàl·lics en dilucions adequades dels banys electrolítics de l'anterior taula mitjançant CE es va realitzar per l'addició de patrons dels ciano-complexos corresponents sobre la mostra, al igual que en els capítols 4 i 5.

En un principi, per analitzar ciano-complexos metàl·lics, es van utilitzar tampons de fosfats sense NaCN com els de l'apartat 7.3.1. per tal de fer-los compatibles amb el procediment de complexació del cianur lliure amb níquel desenvolupat en el mateix apartat. Aquests tampons fan que en intentar l'anàlisi del cianur de coure s'obtinguin pics múltiples i escalonats, impeding la seva anàlisi en banys cianurats, dels quals el coure en forma una part important. Per tal de veure si aquest fet era degut al tampó, es van provar tampons de carbonats a pH 9.3 i 10.2 i borats a pH 9.5 i 10 així com fosfats a pH d'11.6 i 12. Els tampons a pH propers a 9 van mostrar pics de cianur de coure molt petits i amb un "tailing" molt important. En augmentar el pH per sobre de 10 s'obtenien pics múltiples i quan s'arribava a pH 12 s'obtenien pics molt amples i baixos que també impediien les anàlisis.

Per tot això, es va optar per analitzar els metalls dels banys utilitzant un tampó 20 mM de fosfats, 36 mM de NaCl a pH=11, 40 μ M TTAB i 1 mM NaCN, tampó similar al del capítol 4.

A les figures 7.14. i 7.15. apareixen els electroforogrames obtinguts en analitzar dilucions de banys i els resultats d'aquesta identificació que indiquen que en els banys de coure i llautó apareix cianur de Cu(I), en el d'or apareix el pic de cianur d'or Au(I) i en el bany de zinc apareix un pic de cianur de Fe(II). El cianur de Ni(II) no es va detectar en cap de les mostres estudiades.

La presència de cianurs de Cu(I) en banys de coure i llautó i de cianur d'Au(I) en el bany d'or també es va verificar pels pics característics dels espectres UV realitzant les dilucions necessàries dels banys. En el cas del bany de Zn van aparèixer pics que no es s'assemblaven a cap dels anteriors ciano-complexos.

Aquests fets indiquen que en la major part de les mostres de banys, a part d'aquests cianurs metàl·lics característics no apareixen altres interferents importants en UV, fet que és conseqüent amb els electroforogrames de les figures 7.14 i 7.15 . La presència d'Au també es va verificar per AAS.

A grans trets doncs, l'aparició en els banys dels ciano-complexos metàl·lics obtingudes per CE és concordant amb les dades de composició de banys referida a la introducció i amb els processos als que han estat sotmesos aquests banys.

7.3.2.3. Anàlisi dels ciano-complexos metàl·lics en banys per CE i ICP

Anàlisi per CE

El valor promig i desviació estàndard de la concentració dels metalls principals dels banys cianurats (3 mesures) analitzats per CE amb el tampó referit en aquest apartat i utilitzant 5 s de temps d'injecció, -18 KV de voltatge i 205 nm de longitud d'ona es mostra en la taula VII.9.

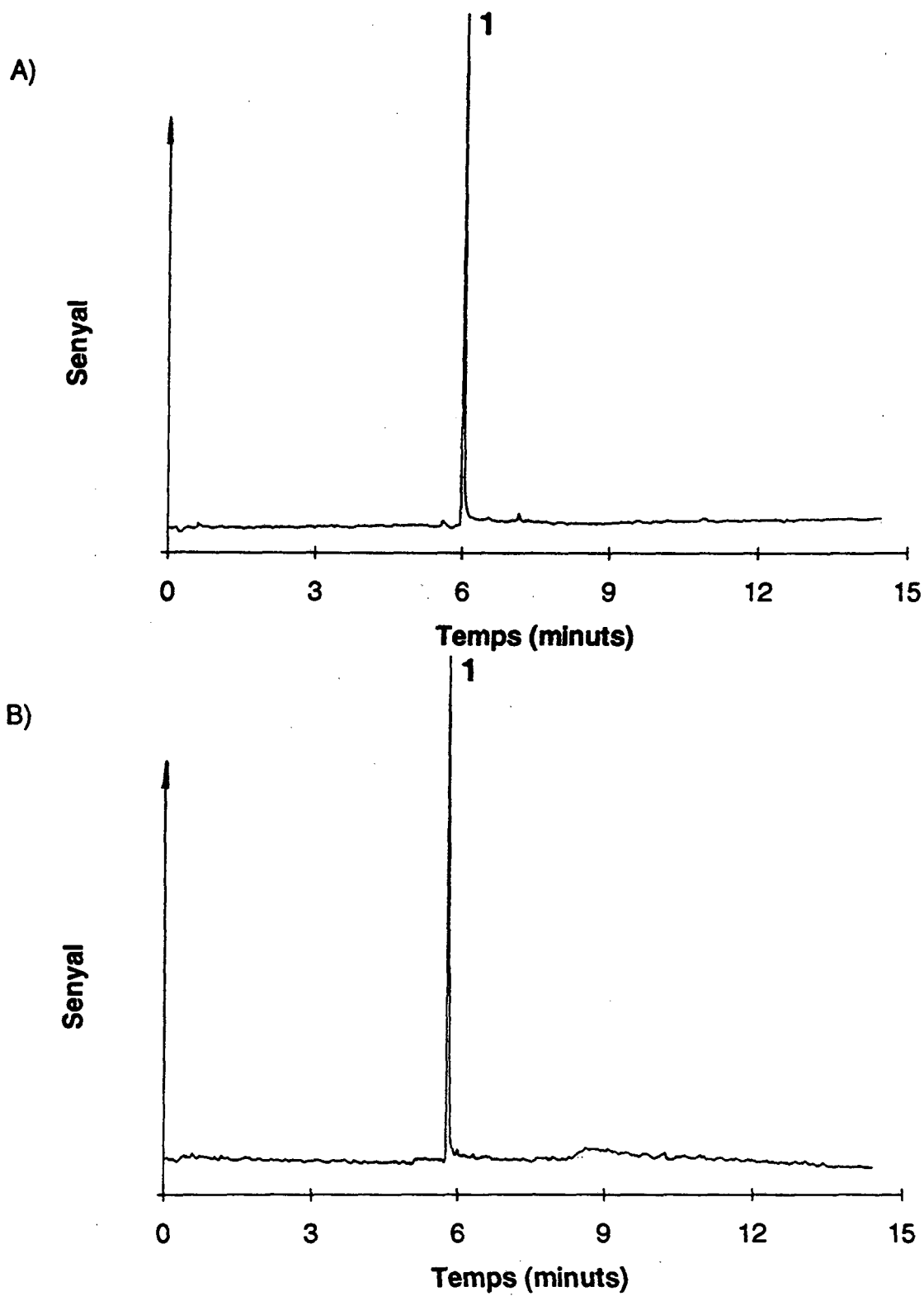


Figura 7.14. Electroforograma de banys de recobriments electrofítics usats:

A) Bany de coure (dilució 1/1000) B) Bany de llautó (dilució 1/1000)



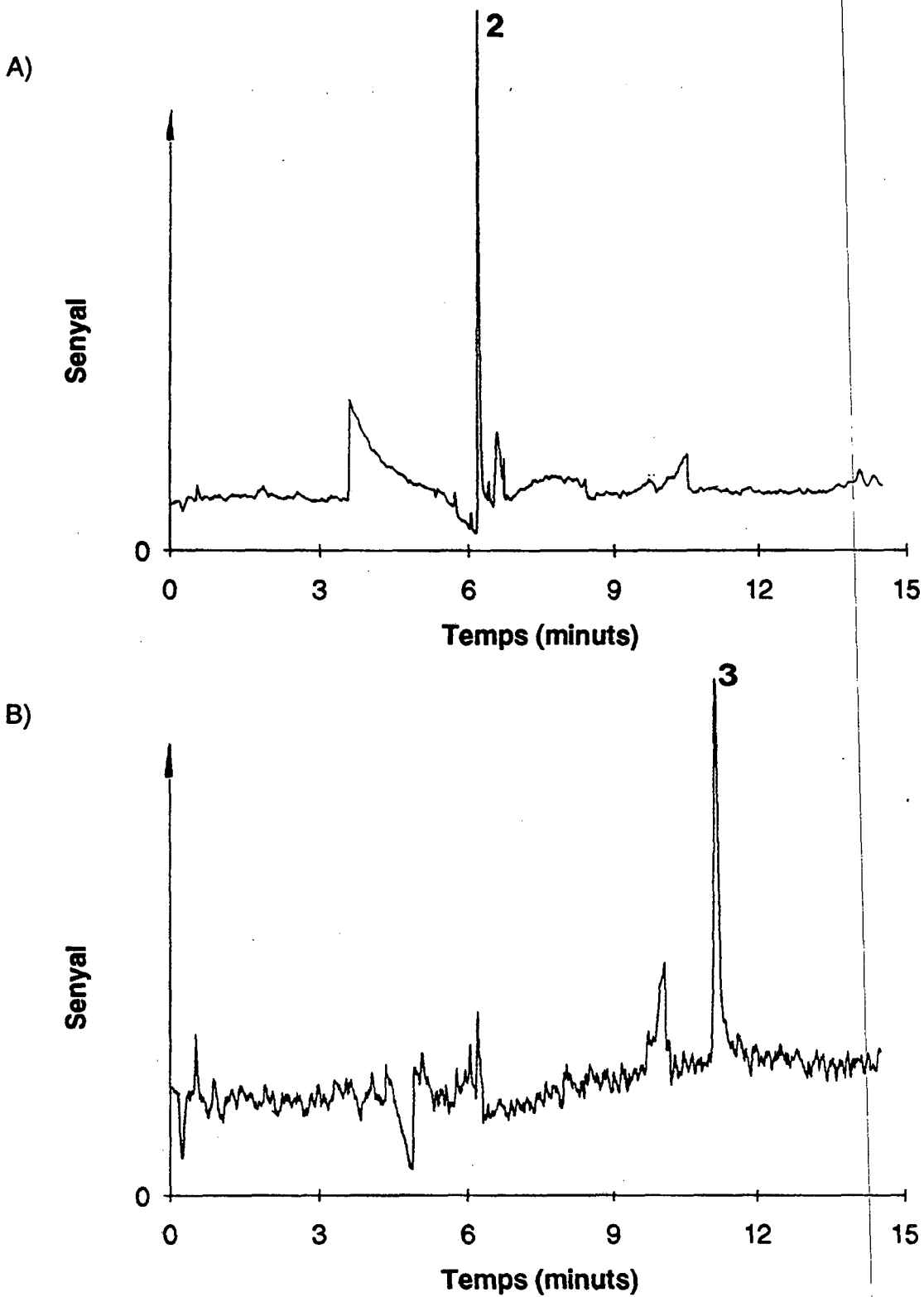


Figura 7.15. Electroforograma de banys de recobriments electrolític usats:

A) Bany de zinc (dilució 1/20) B) Bany d'or (dilució 1/10)

2- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 3- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

En les anàlisis es van utilitzar 5 patrons de mesclades de ciano-complexos de Au(I), Fe(II) i Ni(II) entre 1 i 100 ppm de metall i entre 0.5 i 50 ppm de Cu(I) en forma de ciano-complexe.

Totes les dilucions elevades de les mostres es van fer en varies etapes tenint en compte que la relació de dilució fos superior a 1/50. Les dilucions en els cas dels banys de coure i llautó es van realitzar per tal de que la concentració de cianur de coure no sortís fora del intervals de linealitat, mentre que en el cas dels banys de zinc i d'or va ser la mínima per tal de que la conductivitat de la mostra permetés la seva anàlisi. Les dilucions dels banys de llautó i coure poden ser representatives d'aigües de rentat mentre que les del bany de zinc i or són representatives de banys de recuperació en funció del què s'ha vist a la introducció d'aquest capítol.

Els resultats mostren concentracions molt elevades de metalls que estan d'acord amb les composicions típiques de la taula VII.1. També s'ha calculat la quantitat teòrica de CN^- que correspondria a cada metall suposant que l'especiació dels banys inicials sigui CuCN , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Anàlisi per ICP

En les anàlisis per ICP es van detectar i analitzar els mateixos metalls utilitzant els mateixos patrons de ciano-complexos metàl·lics i es va investigar la presència de Zn (no detectable de forma directa per CE) amb 5 patrons de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ en excés de NaCN entre 0.7 i 170 ppm de Zn i S utilitzant 4 patrons de SCN^- amb concentracions entre 0.4 i 424 ppm de S. L'anàlisi d'aquests patrons va mostrar linealitat en tot aquest interval.

Les dilucions de les mostres utilitzades en l'anàlisi del Fe, Zn i S en alguns casos van ser diferents de les utilitzades en CE per tal de que es poguessin detectar correctament amb els patrons utilitzats. Els resultats de l'anàlisi dels banys per ICP (3 mesures) es mostren a la taula VII.10.

A grans trets es pot observar que els resultats són força concordants en el que respecta a metalls principals, excepte pel Fe(II) en el bany de Zn. El fet de que en ICP no hi hagi, en principi, limitacions per la conductivitat de la matriu va permetre analitzar petites quantitats de Fe, Ni i Cu que han estat indetectables utilitzant CE, amb dilucions més grans.

L'anàlisi de Zn va revelar una elevada concentració d'aquest metall en el banys de zinc i una concentració considerable en el de llautó, tot i que força menor de la que hi ha en un bany nou. La presència de S en tots els banys es pot explicar per l'anió SO_4^{2-} de les aigües i de productes afegits (tensoactius) tot i que no es descarten altres formes de sofre com polisulfurs i sulfurs, que són comunes en els banys de Zn principalment. Cal dir, però, que el SCN^- no es va identificar per CE en la mostra real. L'elevada concentració del bany d'or pot ser deguda a la concentració per evaporació dels sulfats que normalment hi ha en els banys.

Comparació de precisions i sensibilitats per CE i ICP

A la taula VII.11 apareix la comparació dels valors de precisió de la concentració i de la sensibilitat per totes dues tècniques.

Els resultats indiquen que la precisió per ICP és superior en tots els casos, tot i que els valors de RSD per CE són inferiors als d'anteriors capítols per ser la mostra analitzada més concentrada. Els valors de precisió que es mostren fan referència a concentracions, per tant s'espera una major diferència quan es comparin les precisions de les mesures, tal i com s'ha mostrat al capítol 5.

La comparació estadística de les sensibilitats de les dues tècniques s'ha realitzat aplicant el criteri indicat al capítol 4 amb $F_{(2,2,0.05)}=19$. Els resultats donen que les sensibilitats de CE i ICP són estadísticament iguals realitzant 3 mesures per l'anàlisi del Cu en els banys de coure i llautó mentre que en els banys de Zn i Au la sensibilitat de ICP és superior que la de CE. Això es deu a l'elevada detectabilitat UV del cianur de Cu(I) enfront del de Fe(II) i Au(I) que fa que les sensibilitats siguin comparables.

Bany	Dilució d'anàlisi	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Au (ppm)	CN ⁻ teòric (ppm)
Coure	1/1000	32000±1000	ND	ND	12800
LLautó	1/1000	25100±400	ND	ND	10040
Zinc	1/20	ND	350±30	ND	980
Or	1/10	ND	ND	307±9	81

ND No detectat

Taula VII.9. Anàlisi de metalls en banys per electroforesi capil.lar.

Bany	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Au (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	S (ppm)
Coure	35400±400	37.6±0.1**	ND	ND	17.5±0.5**	124±2**
LLautó	28600±200	90.0±0.9**	ND	ND	637±4	168±1**
Zinc	3.67±0.07	663±5	ND	ND	41500±200***	2971±27
Or	ND	0.259±0.004*	249±2	3.44 ±0.03	ND*	6100±90

ND No detectat, * Anàlisi directe sobre el bany, ** Anàlisi dil. 1/50, *** Anàlisi dil 1/500

Taula VII.10. Anàlisi de metalls en banys per ICP.

Metall	Bany	Precisió (% RSD)		Sensibilitat (l/mg)	
		CE	ICP	CE	ICP
Cu	Coure	1.8	1.0	8.3*10 ⁻⁴	2.8*10 ⁻³
Cu	Llautó	3.8	0.8	2.2*10 ⁻³	4.6*10 ⁻³
Fe	Zinc	9.1	0.8	3.1*10 ⁻²	0.2
Au	Or	2.9	0.8	0.11	0.5

Taula VII.11. Precisió i sensibilitat de les mesures dels banys per CE i ICP

7.3.2.4. Anàlisi de ciano-complexos metàl·lics en banys per espectrofotometria UV amb calibració multivariant

Fonaments i metodologia del mètode

Per tal de comprovar si les diferències de les mesures de les taules VII.9 i VII.10, especialment la del Fe(II), són degudes a la mostra o a les tècniques utilitzades, es van comparar amb les mesures obtingudes mitjançant espectrofotometria UV amb calibració multivariant (UV-MC).

Aquesta tècnica permet determinar la concentració d'una mescla de compostos absorbents a l'UV a partir d'un conjunt d'espectres de mescles amb concentracions conegudes de patrons, dels espectres de les mostres reals que contenen aquests patrons, tots ells organitzats en forma de matrius, i de mètodes matemàtics per tractar la informació.

Els mètodes matemàtics emprats per obtenir la matriu de concentracions de la mostra C_M (files: solució mostra, columnes: analits) a partir de la matriu de les concentracions dels patrons de calibració C (files: solució patró, columnes: analits) i de les matrius d'absorció dels patrons A (files: solució patró, columnes: longitud d'ona) i dels espectres les mostres analitzades A_M (files: solucions mostra, columnes: longitud d'ones) es descriuen detalladament a les referències i principalment consisteixen en la utilització de mètodes de Regressió Múltiple Lineal (MLR), Regressió dels components principals (PCR) i regressió per Mínims Quadrats Parcial (PLS) (BEK 87)(WIS 92).

Tant en el mètode PLS com en el PCR, en primer lloc cal determinar el nombre de components que és capaç d'explicar les variacions de dades espectrals, anomenat número de components principals o de factors (f). Aquest número de factors es determina mitjançant la minimització de certes funcions (IND, SEP, PCA, etc) (TIC 91).

Un cop esbrinat aquest nombre de components la matriu A s'expressa com producte de la matriu de "loadings" (L) per la de "scores" (S) i, aplicant expressions per la calibració i predicció, és possible trobar els vectors integrants de la matriu C_M a partir de L . La recerca de la matriu L depèn dels mètodes PCR o PLS. La diferència principal entre aquests mètodes és que el

primer solament utilitza la informació de la matriu C_M en la calibració, mentre que el PLS utilitza informació de les matrius C i C_M .

L'espectrofotometria UV-MC amb mètodes PCR i PLS ja s'ha aplicat amb èxit a la determinació de cianur d'Au(I) en lixiviats de minerals aurífers que també contenen ciano-complexos de Fe(II), Cu(I) i Ni(II) (GMM 96) i els resultats més exactes s'obtenen pel mètode PLS al igual que en aplicacions diferents (TIC 91), per la qual cosa aquest ha estat el mètode adoptat en aquest apartat.

En el mètode PLS, durant la calibració, es poden obtenir les files i columnes d'aquestes matrius utilitzant les matrius A , C i el número de factors en les funcions adequades (WIS 92)

$$[S, L, \text{etc}] = \text{pls}(A, C, f) \quad (7.2)$$

Un cop obtingudes aquestes matrius i vectors es pot predir la concentració de cada analit en cada mostra (c_M) i construir la matriu C_M utilitzant l'anterior informació i el número de factors.

$$c_M = \text{pls pred}(A_M, S, L, f) \quad (7.3)$$

Calibració i predicció

A la taula VII.12 es mostren els patrons de ciano-complexos utilitzats en la determinació dels metalls en banys cianurats, que són el mateixos de l'aplicació d'aquesta tècnica a lixiviats de minerals d'or (GMM 96) i, per tant, inclouen cianurs de Ag(I), cianur de Ni(II), SCN^- i CN^- , que tot i que no absorbeixi a l'UV s'ha considerat com un component més. Per cada un d'aquests patrons es va realitzar l'espectre UV que va donar com a resultat combinacions dels espectres mostrats al capítol 2 dins de l'apartat dedicat a lixiviats de minerals d'or.

Patrò	Cu(I)	Au(I)	Fe(II)	Ni(II)	Ag(I)	CN	SCN	Patrò	Cu(I)	Au(I)	Fe(II)	Ni(II)	Ag(I)	CN	SCN
1	1	25	1	1	2	1000	0	19	1	10	2	1	2	500	2
2	2	25	1	1	5	1000	0	20	2	5	1	2	5	500	0
3	1	25	1	2	2	500	0	21	2	5	2	1	2	1000	0
4	1	25	2	1	5	500	0	22	1	5	2	2	5	1000	0
5	5	5	1	1	2	1000	0	23	2	25	1	2	2	500	1
6	5	10	1	1	5	1000	0	24	2	25	2	1	5	500	2
7	5	5	1	2	2	500	0	25	1	25	2	2	2	1000	1
8	5	5	2	1	5	500	0	26	5	10	1	2	5	1000	0
9	1	5	1	5	2	1000	0	27	5	10	2	1	2	500	0
10	1	10	1	5	5	1000	0	28	5	5	2	2	5	500	2
11	2	5	1	5	2	500	0	29	2	10	1	5	2	1000	2
12	1	5	2	5	5	500	0	30	1	10	2	5	5	1000	0
13	1	5	5	1	2	1000	0	31	2	5	2	5	5	500	0
14	1	10	5	1	5	1000	0	32	2	10	5	1	2	500	0
15	2	5	5	1	2	500	0	33	1	10	5	2	2	1000	0
16	1	5	5	2	5	500	1	34	2	5	5	2	5	1000	0
17	2	10	1	1	2	1000	2	35	2	10	2	2	5	1000	0
18	1	10	1	2	5	1000	1								

Taula VII.12. Concentracions (ppm de metalls com a ciano-complexos) dels patrons utilitzats en l'espectrofotometria UV amb calibració multivariant.

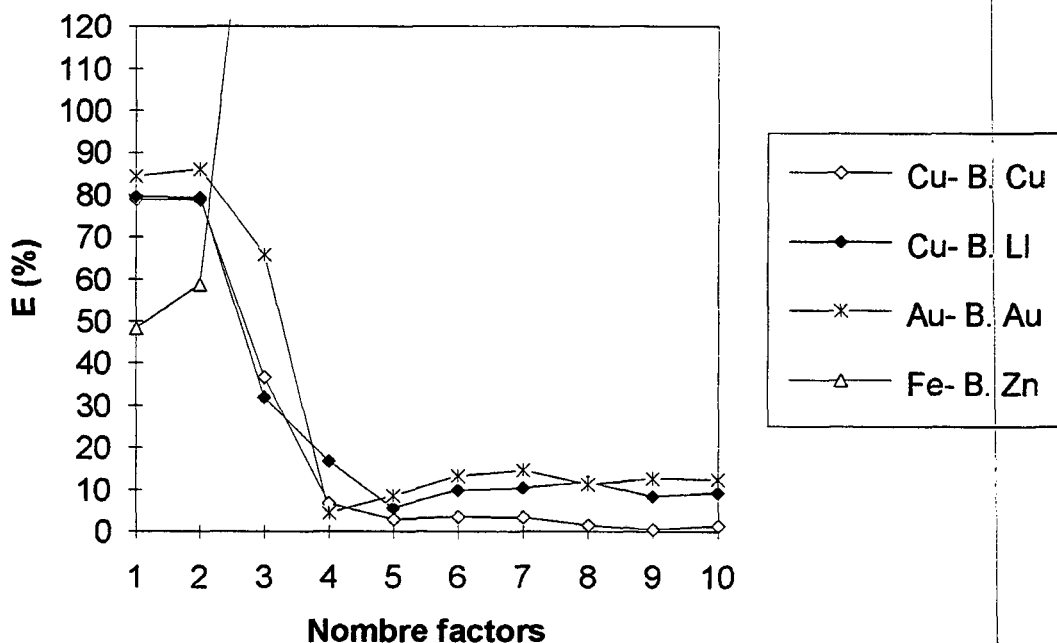


Figura 7.16. Representació de l'exactitud de les anàlisi UV-en funció del nombre de factors pels metalls principals dels banys

Els espectres UV dels banys de coure i llautó diluïts van ser molt similars a l'espectre UV del cianur de Cu(I) del mateix apartat del capítol 2 i l'espectre del bany d'or també va ser similar al de cianur d'Au(I).

Per tal d'avaluar el nombre de factors es va utilitzar la informació d'anteriors estudis (GMM 96) amb els mateixos patrons d'aquest apartat i que utilitzaven la funció IND. En aquesta referència es va obtenir un número de factors de 8, que explicarien els 6 compostos, la dissolució de fons dels patrons de la taula VII.12 i la deriva de l'espectrofotòmetre.

Els principals problemes d'aquestes funcions són que han estat obtingudes amb patrons i suposen que en la mostra real hi haurà el mateix nombre d'analits, i que les mesures no han estat validades externament utilitzant els valors reals o mesurats per altra tècnica. Per tot això, també cal comparar les mesures amb els valors detectats per CE i ICP.

Comparació de l'exactitud per CE, ICP i espectrofotometria UV-MC

Per tal de trobar el nombre de factors idoni en les mostres reals sovint s'utilitza la funció d'error aplicada a la concentració de tots els analits (C_a) (GMM 96) definit per:

$$E(\%)_{\text{promig}} = 100 \left[\frac{\sum (C_a - C_{a,\text{real}})^2}{\sum C_{a,\text{real}}^2} \right]^{1/2} \quad (7.4)$$

Com en el cas que ens ocupa es té un metall principal (analit) que és el que interessa determinar en la mostra i és desconegut en concentració real ($C_{a,\text{real}}$) novament s'escolleix la mesura de ICP (per ser més precisa i sensible que la de CE) com a representant de la concentració real.

Tenint en compte tot això, l'expressió (7.4) es transforma en el valor absolut de l'expressió del percentatge d'error, que mesura la exactitud, definida al capítol 4 (expressió 4.6). La representació de la funció d'error en funció del número de factors apareix a la figura 7.16.

S'observa que en la determinació del Cu(I) en els banys de coure i llautó i en la determinació de l'Au(I) en el bany d'or, els valors de percentatge d'error arriben a un mínim mentre que pel cas de la determinació de Fe(II) en el bany

de ferro el percentatge d'error es dispara i no baixa per sota del 120 %, indicant una mesura errònia atribuïda a la interferència additiva de part de l'espectre amb el de Fe(II).

Com a conseqüència d'aquesta figura es constata com el nombre de factors general per analitzar les mostres, basat en el criteri de que s'assembli més a les mesures d'ICP és de 5. Aquest resultat mostra com, efectivament, el número de factors és discrepant respecte el cas dels patrons.

A la taula VII.13 apareixen els valors de les concentracions de metalls determinats per UV-MC, juntament amb les dilucions efectuades, pel cas del número de factors 5. S'observa que el valor de Fe(II) en el bany de Zn és força discrepant mentre que la resta s'assembla a les mesures de CE i ICP. La concentració de Ni(II) en el bany de zinc pot ser errònia per ser-ho la de Fe(II).

La figura 7.17 mostra una comparació gràfica de les concentracions dels metalls principals dels banys mesurada per CE, ICP i UV-MC. Tret del cas del bany de zinc, la resta de mesures és similar, encara que alguna tècnica detecti metalls secundaris que no són detectables per la resta de tècniques.

L'exactitud de les mesures de concentració de CE i UV-MC prenent com a referència els valors de ICP apareix en la taula VII.14. S'observa com els valors correctes ajustats pel mètode UV-MC amb PLS són més exactes que les mesures realitzades per CE.

Cal tenir en compte que els valors UV-MC han estat obtinguts utilitzant 82 mesures a diferents longituds d'ona de la mostra i 35 patrons diferents enfront de les 3 mesures a 205 nm amb 5 patrons realitzades en CE, per tant la comparació té les seves limitacions. Exceptuant el cas erroni del Fe(II), les desviacions respecte els valors d'ICP tenen el mateix signe en les dues tècniques, mostrant que l'especiació dels metalls és correcta.

L'exactitud de les mesures de CE, però, és menor que en anteriors capítols amb el mateix nombre de mesures.

Cal destacar l'elevat error que es produeix en totes dues tècniques en el cas del Fe. En CE aquest error s'explica pel fet de que hi pugui haver Fe en forma d'hidroxo-complexos al bany (ja que, per exemple, no es va detectar cianur de Fe(III)), per tant el ferro no estaria totalment en forma de cianur.

Bany	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Au (ppm)	Ni (ppm)	Dilució d'anàlisi
Coure	34415	ND	ND	ND	1/10000
LLautó	26931	ND	ND	ND	1/10000
Zinc	ND	2211	ND	22	1/200
Or	ND	14	270	ND	1/10

ND No detectat

Taula VII.13 Valors de concentració de metalls adoptats en l'anàlisi UV amb calibració multivariant (f=5)

Metall	Bany	Exactitud (% Error)	
		CE	UV-MC
Cu	Coure	-10.6	-2.9
Cu	Llautó	-13.9	-5.7
Fe	Zinc	-90	234
Au	Or	18.9	8.5

Taula VII.14 Valors d'exactitud per CE i UV-MC prenent mesura ICP com a referència

En el cas de l'espectrofotometria UV amb calibració multivariant l'error és degut a la presència dels espectres de compostos interferents amb el del cianur de Fe(II) i Ni(II), ja que la lectura de ferro és molt elevada en comparació a la de CE (que dona el cianur de Fe(II)).

7.3.2.5. Anàlisi de cianurs en banys per mètodes estàndard i CE.

El principal interès d'aquest capítol és la determinació del cianur sota totes les formes en els banys de recobriments electrolítics. Per tal de validar la

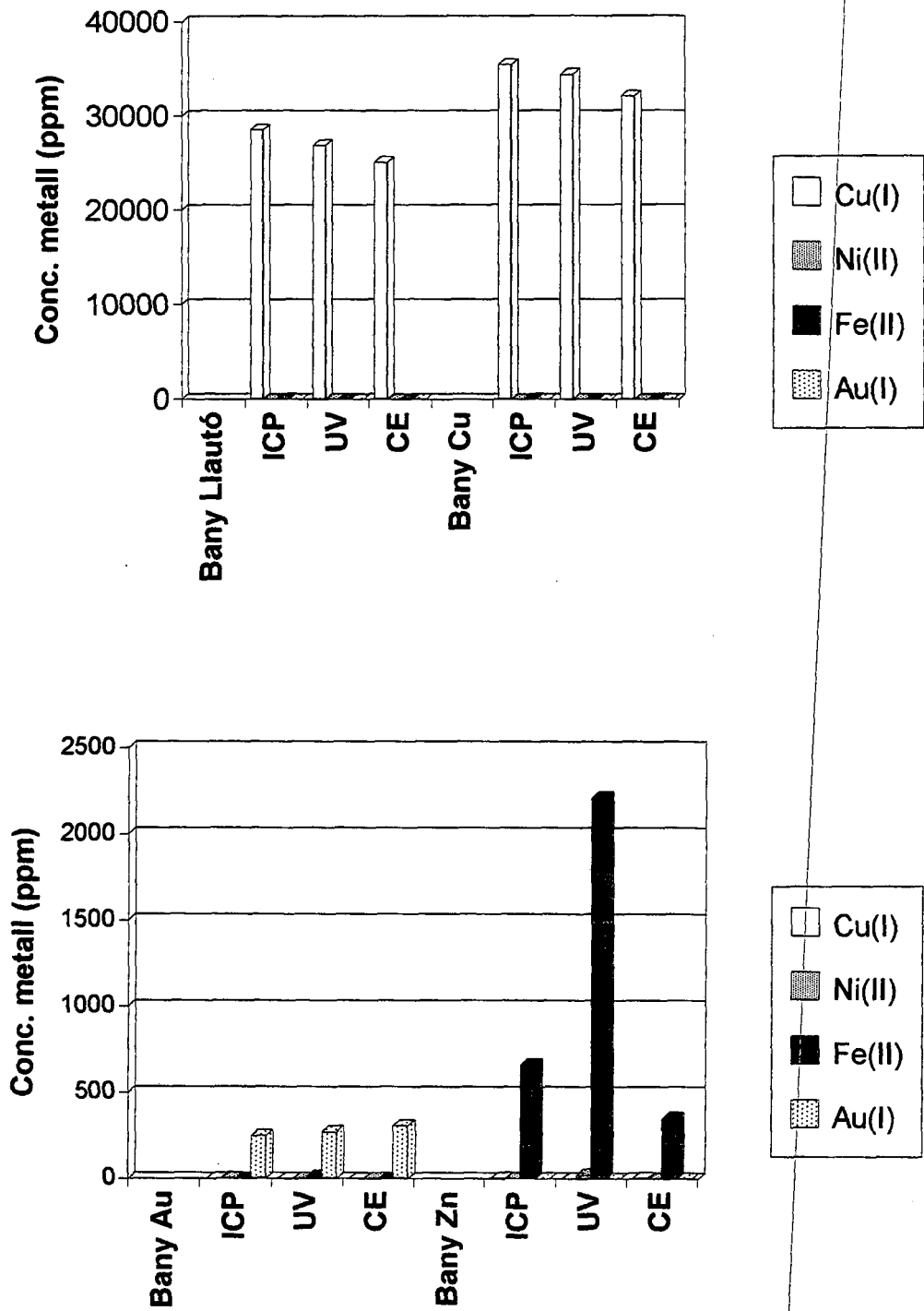


Figura 7.17. Comparació de la concentració de metalls en banys electrolítics per tres tècniques

metodologia desenvolupada s'han comparat els resultats obtinguts per destil·lació estàndard i valoració estàndard amb mètodes desenvolupats basats en la destil·lació optimitzada, la derivatització amb la dissolució òptima de níquel-amoniac i l'anàlisi mitjançant CE.

Cianur total en banys pel mètode estàndard

Les anteriors mostres de banys cianurats de recobriments electrolítics es van destil·lar segons el mètode estàndard (AAW 92) durant 1.5 hores amb el muntatge de la figura 7.4. A) per tal d'assegurar la descomposició de tots els cianurs i es van recollir els gasos sobre NaOH per tal d'aplicar posteriorment el mètode de valoració.

Com a fase prèvia, i donat que s'havia detectat una concentració important de sofre en les mostres, es van realitzar anàlisis per la determinació de sulfurs, que és una interferència reconeguda en la destil·lació (AAW 92)(WSM 96).

L'assaig del plom recomenat pels mètodes estàndard no va donar cap precipitat negre de $PbS_{(s)}$ en cap dels banys i en afegir $CdSO_4$ sòlid a les mostres a destil·lar va aparèixer un precipitat blanc de $Cd(OH)_2$ que és força diferent del precipitat groc de $PdS_{(s)}$ que s'esperava en cas de sulfurs (AAW 92). També es van realitzar proves d'identificació de sulfurs utilitzant el procediment del nitroprusiat al 1% clàssic de la marxa analítica d'anions (BLA 93) i no es va detectar cap color vermell-púrpura esperat en cas de sulfurs. En tots els reactius utilitzats es va afegir S^{2-} i es va comprovar que les reaccions donaven positives, fet pel qual es conclou que en cap dels banys hi ha sulfurs, per tant es va realitzar directament la destil·lació dels banys sense cap tractament químic previ.

En primer lloc, els banys es van valorar sense destil·lar per comparar els resultats amb els cianur total dels banys destil·lats. En aquestes valoracions els banys es van haver de diluir 25 cops i es van valorar volums entre 1 i 5 ml 3 cops amb dissolució 0.02 M de Ag^+ , excepte en el cas del bany de l'or en que es va utilitzar una concentració 0.004 M. Els casos on no es va detectar cianur significa, a efectes pràctics, concentracions per sota de 5-10 ppm. Els resultats apareixen a la taula VII.15

Mostra	Dilució destil.lació	Volum destil.lació (ml)	Volum valoració (ml)	Cianur total (ppm CN ⁻)	Valoració sense destil.lar* (ppm CN ⁻)
Bany Coure	1/10	10	2	42100±300	11900±600
Bany Llautó	1/10	10	2	47000±1000	22800±500
Bany Zinc	1/10	5	5	45000±1000	
Bany Zinc	1/50	10	10	51800±600	51000±600
Bany Zinc	1/50	5	10	49700±200	
Bany Or	directe	50	25	29.5±0.7	ND
Bany Or	directe	25	25	33.7±0.8	

* Valoració directa del bany diluït 1/25 (5 ml pels banys de coure i llautó i 1 ml pel bany de zinc)

ND no detectat

Taula VII.15. Concentració de cianur total en els banys
després de la destil.lació per valoració estàndard

En la mateixa taula apareixen els resultats de les mostres destil.lades segons el mètode estàndard. Les mostres es van diluir amb NaOH a pH=11 abans de la destil.lació i es van realitzar dues destil.lacions de cada bany amb volums de destil.lació diferents per comparar resultats i 50 ml de H₂SO₄, 20 ml de MgCl₂ i 100 ml de NaOH amb les concentracions recomenades en els mètodes estàndard. El cabal de refrigeració va ser inferior a 150 ml/minut i es va procurar que el cabal d'aire fos superior a 2-3 bombolles/s.

En les valoracions es van utilitzar volums diferents per tal de que el volum gastat de dissolució 0.004M de Ag⁺ en una micropipeta de 10 ml es trobés a mitja escala. En cada valoració es va esperar el viratge de color groc canari a salmó i es van realitzar 3 mesures del volum gastat pel bany i 3 mesures de blanc (NaOH) fins obtenir colors salmó similars. La diferència de volums és la que es va utilitzar pel càlcul de les concentracions de la taula VII.15.

Si es comparen els valors destil.lats i no destil.lats es pot observar que solament en el cas del bany de zinc la determinació sense i amb destil.lació és similar, fet que indica que el Zn en grans concentracions no interfereix en la valoració. Per contra, els valors inferiors al total dels altres banys indiquen que el Cu en els banys de coure i llautó i l'Au en el bany d'or són interferències

importants. Aquests resultats són concordants amb els observats per altres autors (LMR 54) i indiquen la necessitat de realitzar la destil·lació en la major part dels banys per determinar-ne el cianur total.

Els valors de cianur total es poden comparar amb els valors teòrics de cianur associats als metalls (taula VII.9). Adoptant aquests valors i el valor de Zn de la mesura d'ICP s'obté que el cianur complexat en forma del metall principal del bany és d'un 30, 20 i 67% pels banys de coure, llautó i zinc respectivament. En el cas del bany d'or, el balanç estequiomètric assigna més CN^- del que realment s'ha trobat i l'especiació estaria més cap a $\text{AuCN}_{(s)}$ que cap el diciano-complexe Tot i que es podria considerar que hi ha excés d'Au en una altra forma que no és cianur de Au(I) (AuCl_3 , etc...), les mesures per CE i UV-MC contradiuen aquesta hipòtesi ja que es basen en espectres del $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. En qualsevol cas es pot assumir que el 100 % del cianur està complexat en forma de complexe, resultat concordant amb el fet que la mostra s'ha fet bullir per concentrar-la, eliminant tot el cianur lliure que tenia.

Aquests valors en comparació amb els valors de valoració sense destil·lar suposen que la valoració solament dona el valor del cianur lliure en el cas del bany d'or, mentre que en la resta de casos s'obtenen valors diferents que no tenen res a veure amb el cianur lliure.

Tots aquest resultats indiquen que la valoració estàndard directa no és gens fiable a l'hora de valorar mostres de banys, ni tan sols per determinar el cianur lliure, i per tant provoca discrepàncies, que ja han estat observades per altres autors (FIG 88). Es pot assumir que la mesura per valoració directa correspon al cianur feblement lligat

Cianur no oxidable en banys pel mètode estàndard

Per tal de determinar el cianur no oxidable es va realitzar una oxidació dels banys seguit d'una destil·lació i valoració per determinar el cianur no oxidable per l'hipoclorit.

L'oxidació es va realitzar utilitzant 50 ml d'una dilució dels banys afegint, progressivament durant una hora, una dissolució de NaClO fins una relació de 24 Kg $\text{Cl}_2/\text{Kg CN}^-$ total utilitzant el mateix muntatge del capítol 6 o de l'apartat 7.3.1.9. d'aquest capítol per tal de mantenir el pH per sobre de 11.

Transcorreguda una hora, es va afegir una dissolució de $S_2O_3^{2-}$ fins que papers impregnats d'una dissolució de midó i NaI passaven de color morat, que marcava excés d'oxidant per la reacció de I_2 amb el midó, a incolor, fet que indicava excés de $S_2O_3^{2-}$ i, per tant la detenció de l'oxidació. Acabat aquest procés la mostra es va enrasar fins 100 ml i 50 ml d'aquesta dissolució es van destil·lar i recollir en 100 ml d'una dissolució de NaOH.

Aquesta dissolució final es va valorar utilitzant una dissolució 0.004 M de Ag^+ de la mateixa manera que en l'apartat anterior. Els resultats apareixen a la taula VII.16.

Donat que no es va detectar cianur en valorar les mostres dels banys de coure, llautó i zinc oxidades i destil·lades, no s'obté cianur no oxidable i per tant els cianurs de Zn(II) i Cu(I), juntament amb el cianur lliure de la mostra, són oxidables al 100 % utilitzant hipoclorit. La concentració de cianur de ferro en el bany de zinc és relativament baixa per ser detectable quan es realitza la destil·lació i valoració del bany diluït.

En el cas del bany d'or s'observa que pràcticament tot el cianur es troba en forma no oxidable, fet que concorda amb estudis d'altres autors que no poden eliminar el CN^- del complex $Au(CN)_2^-$ (NON 87) o bé solament en un petit percentatge (AST 91).

Cianur en banys per complexació directa i anàlisi CE

Els resultats de la complexació de mostres de banys apareixen a la taula VII.17. La complexació directa es va realitzar barrejant 1 ml de bany diluït convenientment i 5 ml de dissolució complexant de Ni(II) òptima ($0.5 M NH_3$ i $3 \cdot 10^{-4} Ni(II)$) i enrasant fins 10 ml amb aigua desionitzada. En la taula s'indica la dilució un cop realitzada la complexació. La mostra complexada es va analitzar a 267 nm utilitzant les condicions referides d'anàlisi utilitzades en l'estudi de complexació de mostres sintètiques (tampó sense NaCN) i 5 patrons amb concentracions entre 1 i 5 ppm de CN^- en forma de $Ni(CN)_4^{2-}$, com en les anàlisis de mostres sintètiques.

Comparant els resultats amb els de la destil·lació estàndard es pot observar que en el bany de zinc, el cianur de Zn(II) no és una interferència seriosa ja que es complexa el 94% del cianur total detectat pels mètodes

estàndard. En els banys de coure i llautó hi ha una complexació parcial alta del cianur total (76 i 90% respectivament) de manera similar a les mostres sintètiques.

El mètode de complexació no és capaç, en canvi, de complexar el cianur lligat en forma de cianur d'or indicant que no hi ha cianur lliure com s'ha vist per altres mètodes. Això no suposa un inconvenient greu ja que el cianur d'or seria detectable utilitzant 205 nm enlloc de 267 nm. El comportament de la complexació directa és similar al de la valoració directa en el cas dels banys de zinc i or, ja que totes dues són complexacions metàl·liques en les que es canvia el catió Ag^+ per Ni(II) . La complexació amb níquel té l'avantatge que és complexa més del 75% del cianur total, en comparació amb la valoració estàndard en que la complexació es troba sota el 50%.

Cianur en banys per destil·lació amb complexació i anàlisi CE

En aquest cas es va realitzar la destil·lació dels volums i concentracions de les mostres de banys diluïdes que apareixen a la taula VII.18. El mètode de destil·lació utilitzat va ser l'optimitzat però es van afegir unes gotes de fenolftaleïna a les mostres i, enlloc d'afegir 20 ml de H_2SO_4 , es va afegir un lleuger excés d'àcid per sobre del necessari per fer virar l'indicador a incolor. La destil·lació es va realitzar com amb les mostres sintètiques durant 20 minuts, transcorreguts els quals es va afegir NaOH concentrat dins del matrau de destil·lació fins tornar a fer virar a rosat i es va enrasar

Amb aquest procediment, a part d'analitzar el HCN recollit en la dissolució de destil·lació, es pretèn analitzar la mostra destil·lada i neutralitzada del matrau per tal d'esbrinar si algun ciano-complexe ha quedat sense descomposar. Donat que el principal interès d'aplicació d'aquest procediment és la detecció del cianur d' Au(I) residual, es va aplicar l'anàlisi solament en el bany d'or.

Mostra	Dilució destil.lació	Volum valoració (ml)	Cianur no oxidable (ppm CN ⁻)	% Cianur no oxidable
Bany Coure	1/50	25	ND	0
Bany Llautó	1/50	25	ND	0
Bany Zinc	1/50	25	ND	0
Bany Or	Directe	25	28±5	85-95

ND No detectat

Taula VII.16. Concentració de cianur oxidable en els banys després d'oxidació i destil.lació determinada per valoració estàndard.

Mostra	Dilució total bany	Cianur complexat directe (ppm CN ⁻)
Bany Coure	1/10000	35000±2000
Bany Llautó	1/10000	41000±3000
Bany Zinc	1/10000	48000±2000
Bany Or	1/20	ND

Taula VII.17 Cianur detectat com a Ni(CN)₄²⁻ per complexació i detecció CE.

Les condicions CE van ser les mateixes que en l'anterior subapartat però a 205 nm. La columna de cianur destil.lat mostra com els valors s'apropen molt als de la destil.lació estàndard, amb recuperacions del 100% i superiors (degudes a error en les etapes de dilució, probablement) en els banys de coure, llautó i zinc. En el cas del bany d'or, novament no es va recuperar gens de CN⁻.

Degut a aquest fet es va analitzar directament una mostra de bany 1/10 i el residu obtingut en realitzar la destil.lació i la neutralització en presència de fenolftaleïna. La dissolució obtinguda tenia una conductivitat de 5.7 mS/cm, fet que va permetre l'anàlisi per CE utilitzat el tampó referit. No es va observar

cap pic interferent degut a la fenolftaleïna i es va detectar la mateixa concentració d'Àu en la mostra inicial que en la mostra destil.lada, indicant que el ciano-complexe d'or no es va destruir.

Degut a que l'única diferència entre la destil.lació òptima i la estàndard és que en la primera no s'utilitza $MgCl_2$ i el temps de destil.lació és més curt, aquesta discrepància ha de ser deguda a una cinètica més lenta de descomposició desfavorida pel temps curt de destil.lació

Cianur no oxidable per destil.lació amb complexació i anàlisi CE

Donat que el mètode de destil.lació més complexació és millor que el de complexació directa, es va escollir per realitzar l'estudi de l'oxidació de mostres.

En aquest cas es va partir de dissolucions de banys més concentrades tal i com indica la taula VII.19 i les condicions d'oxidació van ser les mateixes del mètode estàndard. Durant l'oxidació es va observar com les mostres de banys de coure i llautó primer es tornaven blaves degut al Cu^{2+} i posteriorment apareixia un precipitat negre de $CuO_{(s)}$, indicant una clara alliberació i possible oxidació del CN^- dels banys. La destil.lació es va realitzar com en l'anterior subapartat, amb fenolftaleïna, per determinar si el cianur d'or es destil.la o no.

Els resultats de la destil.lació i anàlisi per CE a 205 nm va permetre la detecció de concentració de cianur tot i haver realitzat la destil.lació. Aquestes concentracions han estat indetectables per valoració estàndard amb les dilucions utilitzades, ja que comparades amb les dels banys inicials són molt petites. Sobta veure que un cop realitzada l'oxidació de la mostra de bany d'or sí que es pot destil.lar i obtenir una recuperació del 100 %. Aquest fet es pot explicar donat que s'ha afegit un excés de $S_2O_3^{2-}$ a la mostra, que en medi àcid pot ajudar a desplaçar l'Àu del ciano-complexe corresponent. L'anàlisi de l'or residual en la mostra oxidada en forma de CN^- va mostrar una concentració similar a la complexada en l'absorbidor, verificant que el cianur d'or no s'oxida.

Mostra	Dilució destil.lació	Volum destil.lació (ml)	Cianur destil.lat i complexat (ppm CN ⁻)
Bany Coure	1/1000	5	46000±1000
Bany Llautó	1/1000	5	48000±2000
Bany Zinc	1/1000	5	55700±900
Bany Or	1/10	50	ND

ND no detectat

Taula VII.18 Cianur detectat com a Ni(CN)₄²⁻ per destil.lació i complexació analitzat per CE.

Mostra	Dilució oxidació destil.lació	Volum destil.lació (ml)	Cianur no oxidable (ppm CN ⁻)	% Cianur no oxidable
Bany Coure	1/2000	50	ND	0
Bany Llautó	1/2000	50	600±200	1
Bany Zinc	1/2000	50	500±100	1
Bany Or	1/20	50	32±1*	100

Taula VII.19 Cianur oxidable detectat com a Ni(CN)₄²⁻ després d'oxidació, destil.lació i complexació analitzat per CE

Mostra	Exactitud (% Error)	
	Complexació	Complexació Destil.lació
Bany Coure	-23.2	1.0
Bany Llautó	-10.9	4.3
Bany Zinc	-5.4	9.7
Bany Or	-100	-100

Taula VII.20 Exactituds dels mètodes desenvolupats per la detecció de cianurs en comparació al mètode estàndard

Els resultats de la taula són similars als del mètode estàndard i indiquen que en els banys de coure, llautó i zinc pràcticament tot el cianur és oxidable, mentre que en el cas del bany d'or el cianur és no oxidable. Es pot observar, doncs, que el mètode desenvolupat si és exacte, en tots els casos, per la determinació del cianur no oxidable, tot i que en aquest cas aquests valors són molt alts o molt baixos.

Comparació del mètode estàndard i l'anàlisi per CE

La comparació del mètode CE desenvolupat amb la valoració estàndard ens porta com a conclusió que és menys precís (RSD en percentatge de la concentració major) en quant a mesures de concentració tot i que les mesures s'han realitzat efectuant dilucions diferents.

Els valors d'exactitud dels mètodes de la complexació i destil·lació més complexació per les mostres de banys de cianurs agafant els valors promig de la valoració estàndard es mostra en la taula VII.20.

Es pot comprovar com, excepte en l'últim cas, el mètode de la destil·lació és força precís per les mostres de coure, llautó i zinc.

7.3.3. ESPECIACIÓ DE CIANO-COMPLEXOS METÀL·LICS

Al igual que en anteriors capítols s'ha realitzat un estudi de l'especiació de les mostres analitzades des del punt de vista de procés i d'anàlisi. En aquest cas, també s'ha justificat la complexació del cianur amb la dissolució de níquel-amoniac.

7.3.3.1. Especiació dels banys de recobriments electrolítics

Els valors de pe i pH dels banys electrolítics apareixen a la taula VII.8 i indiquen valors de pe=2 i pH entre 11 i 14 segons bany i dilució.

Ciano-complexos de zinc

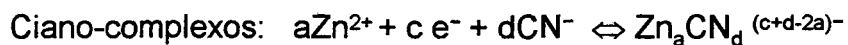
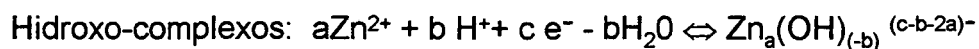
A la taula VII.21 es mostren els valors de les constants agafats per realitzar l'estudi d'especiació dels banys de zinc. Agafant una concentració fixa de Zn^{2+} de $10^{-4}M$ (6.5 ppm de Zn) que representa una dilució del bany de zinc entre 1/1000 i 1/10000, per tant similar a les utilitzades en CE, es va realitzar el diagrama de la figura 7.18. En els banys de zinc i de llautó la relació estequiomètrica CN^-/Zn era de 3 i 170 respectivament. En el gràfic de la figura 7.18 s'observa com l'especiació és força complexa i prediu hidroxo-complexes i precipitat de $Zn(OH)_2$ en el bany diluït de zinc i $Zn(CN)_4^{2-}$ en les mostres diluïdes del bany de llautó.

Ciano-complexos de cadmi

La taula VII.22 mostra els valors de constants agafats per realitzar el diagrama de la figura 7.19. Agafant una concentració de Cd^{2+} de $10^{-4}M$ (11.2 ppm de Cd) s'obté una especiació única de $Cd(CN)_4^{2-}$ per totes les relacions CN^-/Cd que superin l'estequiomètrica, per tant és l'espècie que s'espera trobar en banys de cadmi.

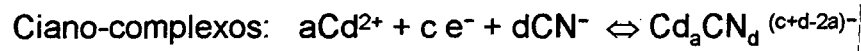
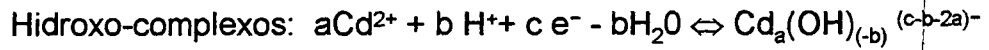
7.3.3.2. Estudi de la complexació de CN^- amb níquel amoniac

La justificació del funcionament de la dissolució de complexació utilitzada ($0.5 M NH_3$ i $3 \cdot 10^{-4} M Ni(II)$) amb el cianur lliure s'ha realitzat afegint les constants de la taula VII.23 (BLA 83) a les del cianur de Ni(II) de la taula IV.17 i realitzant el diagrama SED de les figures 7.20 i 7.21. Els resultats mostren el percentatge de complexació de les mostres de CN^- a $Ni(CN)_4^{2-}$ segons es tracti de complexació directa amb barreja 1:1 (figura 7.20) o s'absorbeixi directament sobre una dissolució com l'optimitzada.



Complexes	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.
ZnOH ⁺	1	-1	0	0	-9.0	(BAM 76)
Zn(OH) ₂	1	-2	0	0	-16.9	(BAM 76)
Zn(OH) ₃ ⁻	1	-3	0	0	-28.4	(BAM 76)
Zn(OH) ₄ ²⁻	1	-4	0	0	-41.2	(BAM 76)
Zn ₂ (OH) ₆ ²⁻	2	-6	0	0	-57.8	(BAM 76)
Zn ₂ (OH) ₃ ³⁺	2	-1	0	0	-9.0	(BAM 76)
Zn(s)	1	0	2	0	-26.0	(PAN 91)
Zn(OH) ₂ (s)	1	-2	0	0	-11.5	(PAN 91)
HCN	0	1	0	1	9.3	(SIM 70)
Zn(CN) ⁺	1	0	0	1	5.3	(MAH 92)
Zn(CN) ₂	1	0	0	2	11.1	(MAH 92)
Zn(CN) ₃ ⁻	1	0	0	3	16.1	(MAH 92)
Zn(CN) ₄ ²⁻	1	0	0	4	19.6	(MAH 92)
Zn(CN) ₅ ³⁻	1	0	0	5	20.2	(MAH 92)
Zn(CN) ₂ (s)	1	0	0	2	15.5	(MAH 92)

Taula VII.21 Valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació dels ciano-complexos de Zn.



Complexes	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.
CdOH^{+}	1	-1	0	0	-10.1	(BAM 76)
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	1	-2	0	0	-20.3	(BAM 76)
$\text{Cd}(\text{OH})_3^{-}$	1	-3	0	0	-33.3	(BAM 76)
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	1	-4	0	0	-47.4	(BAM 76)
$\text{Cd}_2(\text{OH})_3^{3+}$	2	-1	0	0	-9.4	(BAM 76)
$\text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$	4	-4	0	0	-32.9	(BAM 76)
$\text{Cd}(\text{s})$	1	0	2	0	-13.6	(LID 95)
$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$	1	-2	0	0	-13.6	(BAM 76)
HCN	0	1	0	1	9.3	(SIM 70)
$\text{Cd}(\text{CN})^{+}$	1	0	0	1	6.0	(MAH 92)
$\text{Cd}(\text{CN})_2$	1	0	0	2	11.1	(MAH 92)
$\text{Cd}(\text{CN})_3^{-}$	1	0	0	3	16.6	(MAH 92)
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	1	0	0	4	30.5	(MAH 92)

Taula VII.21 Valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació dels ciano-complexos de Cd

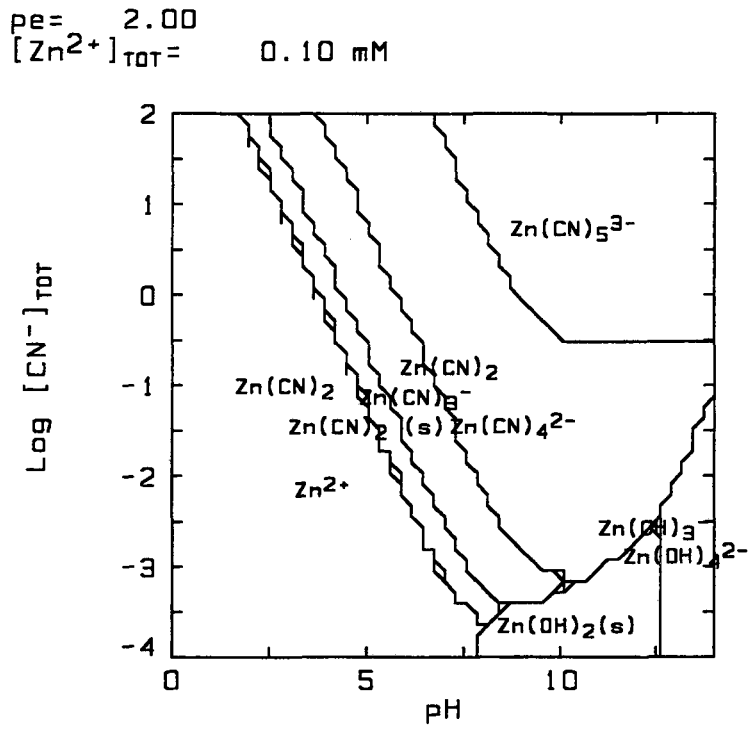


Figura 7.18. Diagrama de predomini del Zn en medi CN^-

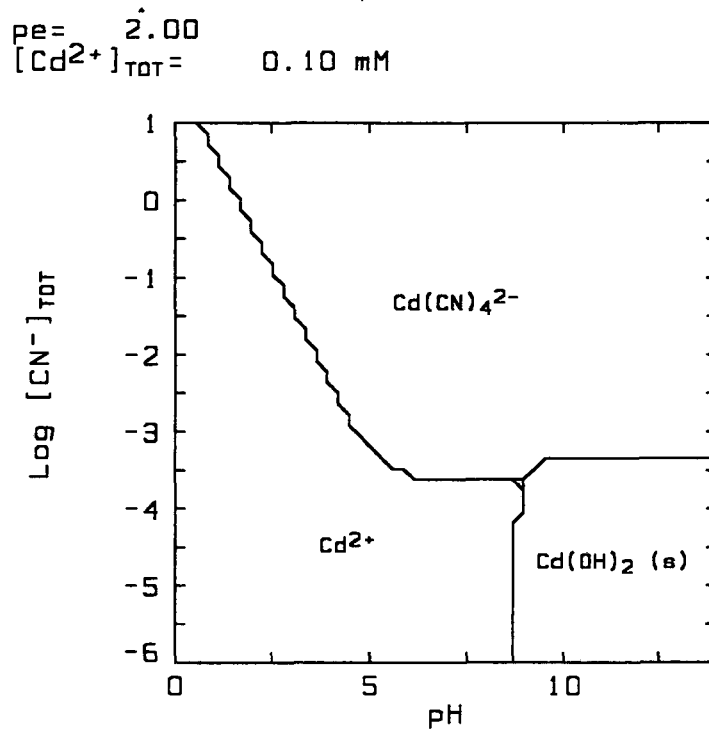
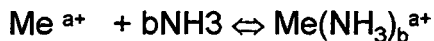


Figura 7.19. Diagrama de predomini del Cd en medi CN^-



Complexes	a	b	log K (25° C)	Ref.
Ni(NH ₃) ²⁺	2	1	2.7	(BLA 83)
Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	2	2	4.9	(BLA 83)
Ni(NH ₃) ₃ ²⁺	2	3	6.6	(BLA 83)
Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	2	4	7.7	(BLA 83)
Ni(NH ₃) ₅ ²⁺	2	5	8.3	(BLA 83)
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	2	6	8.3	(BLA 83)
NH ₄ ⁺	1	1	9.2	(BLA 83)

Taula VII.22 Constans d'equilibri del Ni en medi NH₃

A la figura 7.20 es mostra com l'interval de complexació directa vàlid arriba fins una concentració estequiomètrica corresponent a unes 15 ppm i com totes les dissolucions fins a 150 ppb tenen una conversió superior al 90%, fet consegüent amb els resultats obtinguts en aquest capítol, on s'ha utilitzat un interval que es troba dins d'aquests valors.

La figura 7.21 mostra que per aconseguir conversions superiors al 90% cal que la concentració de CN⁻ es trobi entre 250 ppb i més enllà de 25 ppm. En el cas de la destil·lació, les mostres destil·lades s'han concentrat 5 cops i per tant es poden destil·lar mostres amb concentracions entre 50 ppb i 5 ppm, que és just l'interval que s'ha utilitzat pels patrons i que ha mostrat ser lineal.

En el cas de l'absorció del HCN en la dissolució de complexació s'espera una baixada de pH degut a l'evaporació de NH₃ i la neutralització del HCN, per tant el pH serà inferior a 12, fet que possibilitaria disminuir el límit inferior de l'interval de linealitat.

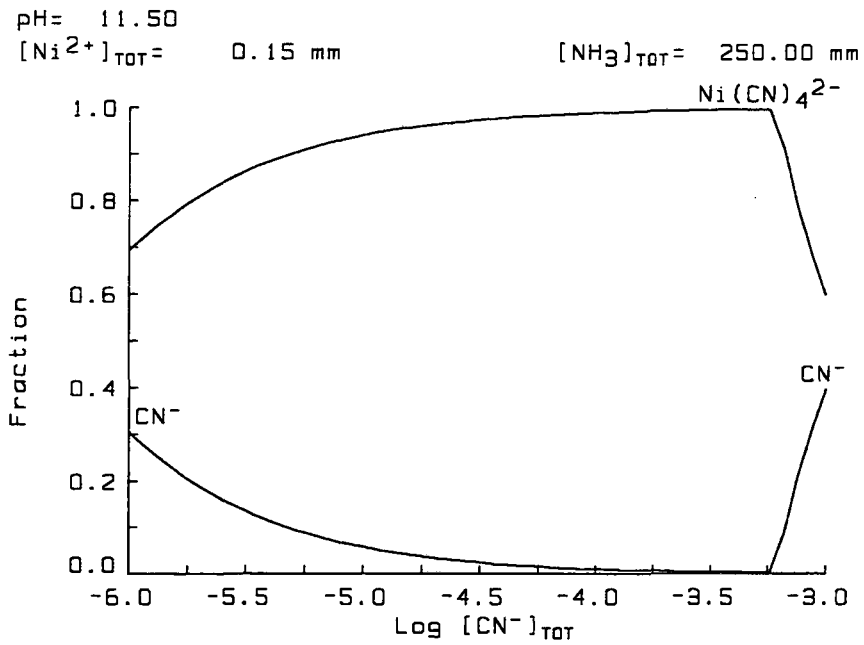


Figura 7.20 Diagrama d'equilibri de la complexació directa de CN^- amb $\text{Ni}(\text{II})\text{-NH}_3$
 (1 part mostra per 1 part dis. complexació)

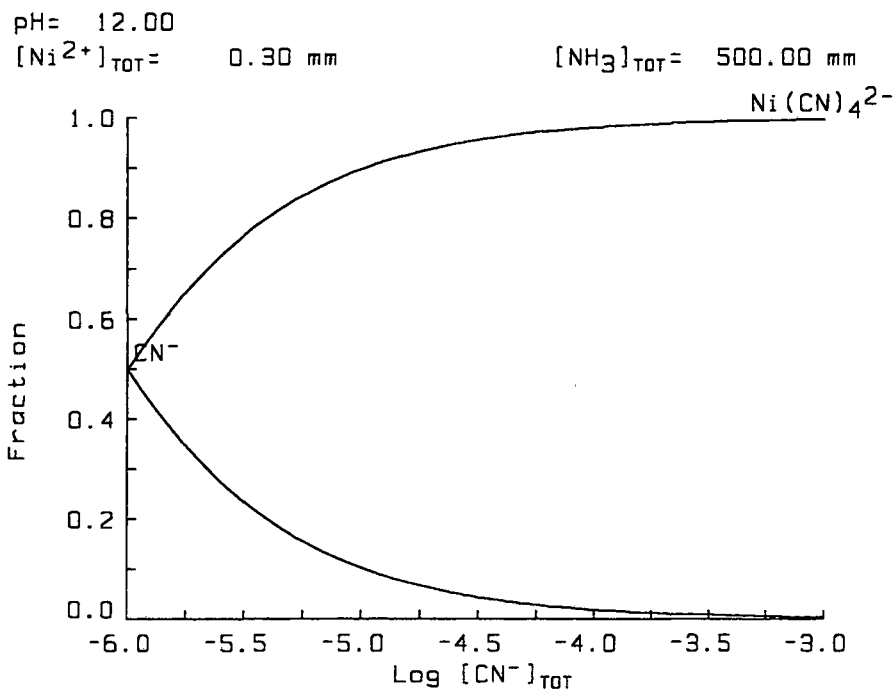


Figura 7.21 Diagrama d'equilibri de la complexació de CN^- amb $\text{Ni}(\text{II})\text{-NH}_3$
 després de la destil·lació

7.4. REFERÈNCIES

- (AAW 92) APHA, AWWA, WEF, " Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater " 18th Ed., APHA, AWWA, WEF, Washington D. C., 1992, 4-18 4-35.
- (ACF 91) M. Aguilar, I. Casas, A. Farran, N. Ferrer, E. Figuerola, M.G. Martrat, J. de Pablo, "Miscel.lània Enric Casassas", UAB, Bellaterra,1991, 31-34.
- (AHZ 89) M. Aguilar, X. Huang, R.N. Zare, J. Chromatogr. 480, (1989), 427- 431.
- (AME 92) J. Ametller, "Depuración de efluentes producidos por instalaciones de tratamiento de superficies", IPRA S.A., Barcelona, 1992.
- (AST 91) ASTM, " Annual book of ASTM standards ", Ed. ASTM, Vol 11.02, Washington D. C., 1991, 90-129.
- (BAM 76) C. F. Baes jr., R. E. Mesmer, " The hydrolysis of cations" Wiley, New York,1976.
- (BEK 87) K. Beebe, B. R. Kowalski, Anal.Chem. 59, (1987), 1007A-1017A.
- (BEM 89) M. W .Beach, D. W. Margerum, Inorg. Chem.29, (1990), 1225-1232.
- (BIO 96) BIOMA, "Auditoria de la indústria galvànica a Catalunya per la Conselleria i Junta de Medi Ambient " BIOMA Consulting S.L., 1996.
- (BLA 83) F. Burriel Martí, S. Arribas Jimeno, F. Lucena Conde, J. Hernández Méndez"Química analítica cualitativa", Paraninfo, Madrid, 1983.
- (BMS 95) B. Baraj, M. Martínez, A. Sastre, M. Aguilar, J. High Resol. Chromatogr.18, (1995), 675-678.

(BOE 78) B.O.E., 311-1, 29. Desembre 1978.

(BOE 86) B.O.E., 103, 30 Abril 1986.

(BOE 88a) B.O.E., 53, 2 Març 1988.

(BOE 88b) B.O.E., 209, 31 Agost 1988.

(BRI 57) J. Brigando, Bull. Soc. Chim. Fr. 24, (1957), 503-516.

(BSR 54) R. P. Buck, S. Singhadeja, L. B. Rogers, Anal. Chem. 26, (1954),
1240-1242.

(CRB 93) D. Christmann, C. Renn, R. Berman, American Environ. Lab., (1993).

(DEE 78) F. Dee Snell "Photometric and fluorimetric methods for analysis.
II- Nonmetals" Wiley Interscience, New York, 1978.

(DOC 75) D.O.C.E., L194, 25 Juliol 1975.

(DOC 79) D.O.C.E., L271, 29 Octubre 1979.

(DOC 80) D.O.C.E., L229, 30 Agost 1980.

(FFA 88a) E. Figuerola, A. Florido, M. Aguilar, J. de Pablo, Fresenius Z. Anal.
Chem. 331, (1988), 620-622.

(FFA 88b) E. Figuerola, A. Florido, M. Aguilar, J. de Pablo, S. Alegret Anal.
Chim. Acta 215, (1988), 283-288.

(FIG 88) E. Figuerola, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona,
1988.

(GAB 72) P. D. Goulden, B. K. Afghan, P. Brooksbank, Anal. Chem. 44,
(1972), 1845-1849.

(GAI 91) K. Gamoh, S. Imamichi, Anal. Chim. Acta, 2512, (1991), 255-259.

- (GEM 90) C. M. Gerritsen, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* 29, (1990), 2757-2762.
- (GMM 96) M. A. García, V. Martí, E. Meinhardt, J. L. Cortina, M. Granados, "Chemical and Industrial Environment II", tom 2, Torino, 1996, 657-665.
- (GUK 65) G. G. Guibault, D. N. Kramer, *Anal. Chem.* 37, (1965), 1395-1399.
- (HEJ 90) S. Heberling, R. J. Joyce, *Metal Finishing*, 88, (Nov. 90), 35-38.
- (KEL 89) N. B. Kelada, *J. Water Pollution Control Federation*, 61, (Mar 89), 350-356.
- (KIO 83) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & sons, New York, USA, 1983.
- (KOM 68) G. B. Kolski, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 7, (1968), 2239-2243.
- (KRH 50) D. W. Krevelen, P. J. Hoftijzer, *Chem. Eng. Prog.* 46, (1950), 29-35
- (LEV 78) O. Levenspiel, "Ingenieria de las reacciones químicas", Reverté, Barcelona, 1978.
- (LID 95) D. R. Lide "CRC HAndbook of Chemistry & Physics" , 76th edition, CRC press, New York, 1995.
- (LLV 84) P. Linares, M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta*, 161, (1984), 257-263.
- (LMR 54) F. J. Ludzack, W. A. Moore, C. C. Ruchhoff, *Anal. Chem.* 26, (1954), 1784-1792.
- (LRJ 90) Y. Liu, R. D. Rocklin, R. J. Joyce, M. J. Doyle, *Anal. Chem.* 62, (1990), 766-770.

- (LYN 84) T. P. Lynch, *Analyst* 109,(1984), 421-423.
- (MAH 92) J. Marsden, I. House, "The chemistry of gold extraction",
Ellis Horwood, New York, 1992.
- (MER 89) Merck, "Métodos Complexométricos de valoración con Titriplex"
Merck, Darmstadt,1989.
- (MIM 88) J. C. Miller, J.N. Miller, "Statistics for analytical chemistry", Elis
Horwood, Chichester, England,1988.
- (NAS 93) P.C. do Nascimento, G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta* 283, (1993),
755-761.
- (NON 87) M. Nonomura, *Anal. Chem.* 59, (1987), 2073-2076.
- (PAN 91) J. F. Pankow "Aquatic Chemistry Concepts." Lewis Publishers,
Chelsea, USA, 1991.
- (POH 84) C. Pohlandt, *S. Afr. J. Chem.* 37, (1984), 133-137.
- (POH 88) C. Pohlandt, M. J. Hemmings, *S. Afr. J. Chem.* 41, (1988), 136-140.
- (PUJ 96) A. Pujades, *Creixement, economía y negocios* 69, (Maig 1996),
10-11.
- (ROS 91) J. J. Rosentreter, R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.* 63, (1991), 682-688.
- (SCO 70) M. W. Scoggins, *Anal. Chem.* 42, (1970), 301-303.
- (SCO 72) M. W. Scoggins, *Anal. Chem.* 44, (1972), 1294-1296.
- (SIL 85) P. Sillinger, *Plating and Surface Finishing* 72, (Nov.1985), 82-85.
- (SIM 70) L. G. Sillen, A. E. Martell " Stability constants of metal-ion complexos-
Supplement nº1."The Chem. Soc. Publication nº 25, London, 1970,
14-18.

(SWE 89) J. A. Sweileh, Anal. Chim. Acta 220, (1989), 65-74.

(TIC 91) R. Tauler, A. Izquierdo, E. Casassas, Anales de Química, 87, (1991), 571-579.

(ULL 87) Ullmann "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, Weinheim, Germany, tom A.8, 1987.

(WIS 92) B.M.Wise, " PLS_ToolBox for use with MATLAB™ ", Richland, WA, 1992.

(WSM 96) J. C. Wilmot, L. Solujic, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix, W. Scott Rader, Analyst 121, (1996), 799-801.