

Isel Cortés

Laboratorio de Electroanálisis - IMRE - Universidad de La Habana - Zapata e/Masón y G. Vedado - Ciudad de La Habana - Cuba

Fernando Albertús

Dpto. de Química Analítica - Fac. de Química - Universidad de La Habana - Zapata e/Masón y G. Vedado - Ciudad de La Habana - Cuba

Lilia E. Cuesta

Facultad de Matemática - Universidad de La Habana - San Lázaro y L. Vedado. - Ciudad de La Habana - Cuba

Recebido em 3/7/95; aceito em 9/5/96

CHOICE OF INDICATORS IN THE FLOW INJECTION ANALYSIS OF PROTOLYTES. From the instantaneous equilibria prevailing at the peak maximum when a protolyte, injected into a carrier, merge with a buffer/indicator reagent, non-linear equations relating absorbance (or sensitivity) with protolyte concentration are obtained. The computational procedure used for calibration is described. The conditions to be fulfilled in order to determine quantitatively total acidity (or alkalinity) are presented. General and flexible criteria are set for the choice of the components of the reagent and their concentrations in order to optimize the calibration range and the sensitivity. Examples of FIA acid base determinations in synthetic and natural samples are given.

Keywords: FIA; protolytes; indicators.

INTRODUCCION

Hace más de 20 años Johansson¹ propuso un interesante procedimiento de valoración fotométrica basado en el empleo de un indicador cuyo cambio fuera directamente proporcional a los cambios en la concentración hidrogeniónica, para lo cual el logaritmo de la constante de estabilidad del indicador debía coincidir con el pH de semineutralización ($\text{pH}_{V_{eq/2}}$). Posteriormente, el mismo autor describió las condiciones químicas para obtener cambios lineales en la concentración hidrogeniónica durante una valoración, basado en el empleo de un sistema tampón que se adiciona al protolito valorado². Los primeros intentos por aplicar el Análisis por Inyección en Flujo (FIA) en las determinaciones espectrofotométricas de ácidos y bases³ efectuaban la selección del indicador en función del pH del punto equivalente, al igual que en las valoraciones clásicas. El procedimiento resultante, denominado "valoración FIA", presentaba como desventajas la necesidad de medir el tiempo "equivalente," transcurrido entre los cambios del indicador, lo que aumentaba el tiempo de residencia y disminuía considerablemente la frecuencia de muestreo.

De forma análoga a los procedimientos de Johansson, Ishibashi^{4,5} desarrolló un método por inyección en flujo para la determinación directa de ácidos y bases, empleando como reactivo un sistema tampón, HB/B, y un indicador, HI, tal que las fuerzas relativas de ambos fueran prácticamente coincidentes. La relación entre la señal fotométrica y la concentración de la muestra, se estableció por calibración con cantidades conocidas de un protolito fuerte. Israel⁶ mejoró el procedimiento FIA empleando un solo componente del par tampón con el objetivo de incrementar la sensibilidad, con lo que logró determinar la concentración total de ácidos o bases, a niveles superiores a 0,01 mol/L. En ambos procedimientos, para garantizar un comportamiento lineal entre la absorbancia del pico y la concentración de la muestra, se trabajó en un intervalo reducido de concentraciones y se fijó un elevado cociente entre la concentración del tampón y la del ácido inyectado. Recientemente, Albertús y colaboradores⁷ propusieron el empleo de una función respuesta no lineal, que permite mayor libertad de selección del sistema reactivo y

amplía considerablemente las posibilidades de aplicación de esta técnica en flujo.

En el presente trabajo, a partir del estudio del sistema ácido-base en equilibrio en el detector, antes y durante la inyección, usando un dispositivo FIA de dos canales como el descrito anteriormente⁷, se deducen las condiciones experimentales más adecuadas para alcanzar una elevada sensibilidad y un intervalo de calibración más amplio, así como lograr la determinación de concentraciones de protolitos en el rango milimolar.

DESARROLLO TEORICO

En el caudal mixto que llega al detector existen por lo menos dos sistemas ácido-base en equilibrio: el sistema tampón y el indicador, siendo K_{HB} y K_{HI} son las constantes de formación para el tampón y el indicador, respectivamente. A partir de las expresiones de dichos equilibrios, y usando las concentraciones totales de la sal y el indicador, definidas en el trabajo precedente⁷, se obtiene:

$$K_{HI}/K_{HB} = [HI]/[HB] (C_B - [HB]) / (C_I - [HI]) \quad (1)$$

O, expresando [HI] como función de [HB]:

$$[HI] = C_I / \{1 + K_{HB}/K_{HI}((C_B/[HB]) - 1)\} \quad (2)$$

La medida espectrofotométrica de esta mezcla, realizada a la longitud de onda del máximo de absorción de la forma ácida del indicador, HI, producirá un valor de absorbancia que es la suma de las contribuciones de ambas formas del indicador, garantizando que el sistema HB/B no absorbe a dicha longitud de onda. Este será nuestro origen, correspondiente a la línea base del registro FIA, al que se asigna un valor de absorbancia igual a cero.

Si se inyecta un ácido, HS, de concentración C_s , lo suficientemente fuerte para reaccionar cuantitativamente en la mezcla según:



se producirán cantidades correspondientes de HB y HI, en una

relación determinada por la ecuación (1). Si se considera despreciable el efecto de los equilibrios ácido-base del indicador y del disolvente (H₂O) sobre la reacción fundamental -ecuación 3-, la concentración de HB formado durante el pico de inyección, [HB], será igual a la concentración del ácido, C_s, por lo que el cambio en la concentración de la forma ácida del indicador, [HI]_f, será:

$$[HI]_f = C_i / \{1 + K_{HB}/K_{HI}((C_B/C_s) - 1)\} \quad (4)$$

y el cambio concurrente en la absorbancia se podrá expresar por:

$$A = [HI]_f (\epsilon_{HI} - \epsilon_I) \quad (5)$$

donde ϵ_{HI} y ϵ_I son la absorptividades de ambas formas para un paso óptico igual a 1. Consecuentemente, la absorbancia de la solución después de la introducción del ácido, medida respecto a la línea base resulta:

$$A = A_{\max} / \{1 + R_K [(C_B/C_s) - 1]\} \quad (6)$$

donde: $A_{\max} = C_i (\epsilon_{HI} - \epsilon_I)$ y $R_K = K_{HB}/K_{HI}$

La ecuación 6 es una expresión sencilla que relaciona la absorbancia del pico (A) con la concentración de ácido que alcanza el detector, C_s, siempre que C_B sea mayor que C_s, donde A_{max} y R_K son parámetros que deben ajustarse o calcularse previamente⁸, para obtener la curva respuesta en cada sistema particular.

La primera figura muestra la variación de A en función de C_s para valores de R_K superiores e inferiores a 1. La relación A = f(C_s) es creciente independientemente de R_K, y su valor límite viene dado por A_{max}/(1-R_K). Los valores de R_K < 1 producen curvaturas convexas (fig 1a) mientras que para R_K > 1 la curvatura es cóncava (fig 1b); en este último caso, la condición de contorno C_B ≥ C_s impide que se alcance la asíntota vertical para C_s = R_K C_B/(R_K-1). De la ecuación 6 se puede demostrar que la sensibilidad, S, depende de A_{max}, R_K, C_B y C_s según:

$$S = dA/dC_s = A_{\max} R_K C_B / (C_s^2 \{1 + R_K [(C_B/C_s) - 1]\}^2) \quad (7)$$

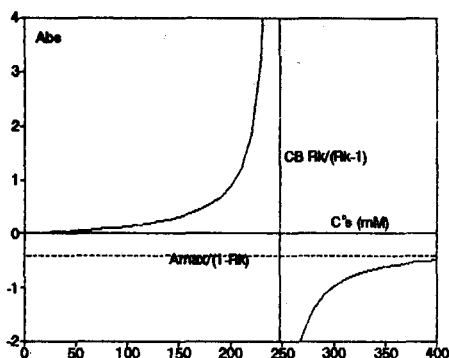
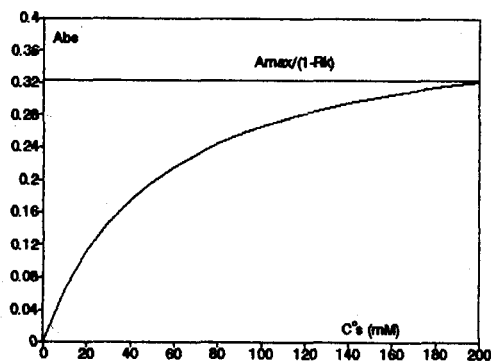


Figura 1. Variación de A en función de C_s para diferentes valores de R_K. La 1a.- Para sistemas con R_K < 1; 1b.- Para sistemas con R_K > 1.

Para todo el desarrollo anterior los valores de las concentraciones en el detector (C_B, C_i, C_s) están relacionados con las concentraciones originales de las soluciones de trabajo (C⁰_B, C⁰_i, C⁰_s) según:

$$C_B = C^0_B f_r, \quad C_i = C^0_i f_r \quad \text{y} \quad C_s = C^0_s / D$$

donde f_r es el factor de dilución del reactivo⁷ y D el coeficiente de dispersión⁹.

Al seleccionar la composición y concentración de la sal del sistema tampón para la determinación de un ácido o una mezcla de ácidos, debemos asegurarnos previamente que se completará la reacción entre ellos. Sin embargo, se puede escoger entre diversos compuestos que cumplan esta condición, por lo que hay que tener en cuenta su costo, grado de pureza analítica, así como el carácter monoprótico o poliprótico del mismo y el posible efecto de los restantes equilibrios en el caso de estos últimos.

Tal como se demostró en el trabajo precedente⁷, el sistema tampón seleccionado para determinar acidez total ser tal que $\log K_{HB} \geq \log K_{HS} + 2,0 - \log C_B/C_s$ para un 1% de error. Entonces, si C_B = 0,1 M y C_s = 0,001 M la condición anterior se reduce a K_{HB} ≥ K_{HS}. Así, tal como aparece reflejado en la tabla 1, el acetato de sodio puede emplearse para determinar ácidos con constantes de protonación menores que 10⁵. Para ácidos más débiles se puede escoger, por ejemplo, sulfito de sodio, con K_{HB} = 10⁷.

EXPERIMENTAL

Los aparatos, reactivos y configuración FIA, aparecen reflejados en detalles en la referencia⁷.

Procesamiento de los datos

La ecuación 6 relaciona explícitamente A con C⁰_s, según:

$$A = f(K, p, C^0_s)$$

donde: K = constantes conocidas, C⁰_B, f_r y D

p = parámetros a ajustar, A_{max} y R_K

Los parámetros A_{max} y R_K se refinan por el método de mínimos cuadrados no lineales^{10,11} minimizando la suma de cuadrados del error:

$$U = \sum^m (A_{\text{exp}} - A_{\text{calc}})^2 = \sum^m S^2$$

donde m = número de puntos experimentales.

Definiendo los vectores

$E = |e_j| = |p'_j - p_j|$ donde p'_j es un estimado del parámetro p_j
 $S = |S_j|$

y la matriz: $F = |dA_i / dp_j|$

Se obtiene el sistema de "ecuaciones normales":

$$(F^T \cdot F) E = F^T \cdot S$$

de donde: $E = (F^T \cdot F)^{-1} F^T \cdot S$

A partir de estimados iniciales se calculan iterativamente los nuevos parámetros según:

$$p_j = p'_j + e_j$$

y se repiten los cálculos hasta que se alcanza el mínimo en U.

Para el procesamiento de los datos de las calibraciones por FIA, se desarrolló el programa FABNLR, escrito en ZBASICTM (Zedcor Inc., 1985) para computadoras IBM y compatibles, que emplea el algoritmo de mínimos cuadrados no lineales descrito anteriormente, a través de una subrutina SIMQ para IBM con el procedimiento de Gauss-Newton.

Tabla 1. Concentraciones totales de ácidos en diferentes muestras y algunas características de los sistemas de reactivos utilizados para ello.

Muestra	Sistema Reactivo	C ⁰ _s máx/C _B	R _K	Concentracion	
				FIA	Valor. Manual
Acido Salicílico pKa=2.9**	Acetato/ Rojo Metilo 500mM/0,11mM	0,03	0,21	3,57 mM de H ⁺	3,48 mM de H ⁺
Acido Fórmico pKa=3.7**	Acetato/ Rojo Metilo 500mM/0,11mM	0,03	0,21	2,53 mM de H ⁺	2,51 mM de H ⁺
Acido Benzoico pKa=4.1**	Acetato/ Rojo Metilo 500mM/0,11mM	0,03	0,21	1,94 mM de H ⁺	1,95 mM de H ⁺
Acido Acético pKa=4.7**	Acetato/ Rojo Metilo 500mM/0,11mM	0,03	0,21	4,70 mM de H ⁺	4,75 mM de H ⁺
Acido Maleico pK ₂ =6.2**	Sulfito/ Rojo Cresol 100mM/0,03mM	0,10	0,04	4,22 mM de H ⁺	4,20 mM de H ⁺
Jugo de Toronja pK ₃ =6.4	Sulfito/ Rojo Cresol 100mM/0,03mM	0,14	0,07	44,5 g/L de ácido cítrico	42,0 g/L de ácido cítrico
Jugo de Mandarina pK ₃ =6.4	Sulfito/ Rojo Cresol 100mM/0,03mM	0,14	0,07	35,3 g/L de ácido cítrico	33,6 g/L de ácido cítrico
Vino Seco pK ₂ =4.4	Sulfito/ Rojo Cresol 100mM/0,03mM	0,14	0,07	9,6 g/L de ácido tartático	9,3 g/L de ácido Tartárico

* Las muestras de jugos naturales fueron convenientemente diluidas, previo a la inyección.

** Estos resultados aparecen también en la referencia⁷.

Este programa utiliza como datos experimentales la absorbancia A, la concentración inyectada C⁰_s, la dilución del reactivo f_r, el coeficiente de dispersión de la muestra D y la concentración inicial de la sal del tampón C⁰_B, así como estimados iniciales de los parámetros Amáx y R_K. Para obtener una buena calibración se recomienda el uso de al menos cinco soluciones patrones de concentración diferentes, que aproximadamente entornen la concentración esperada para la muestra en cuestión.

Como resultados se obtienen los valores de Amáx y R_K, el coeficiente de correlación al cuadrado R², la suma de los errores, ERR², y los residuos, Res, además de las concentraciones interpoladas para las muestras. También permite graficar las curvas de calibración y operar con ficheros de datos. El programa puede adquirirse por solicitud a los autores. A continuación se presenta un ejemplo de la ejecución del programa FABNLR.

RESULTADOS Y DISCUSION

Al intentar emplear una relación lineal Absorbancia-Concentración, la selección del indicador se reduce a encontrar aquel cuya fuerza sea idéntica a la del tampón ($\log K_{HI} = \log K_{HB}$; $R_K=1$). Únicamente en este caso, la ecuación (6) se reduce a una relación lineal:

$$A = (Amáx/C_B) C_s \quad (8)$$

Resulta de tal magnitud esta restricción que en ocasiones hay que reevaluar la selección del tampón, considerando las posibilidades de encontrar un indicador coincidente. Obviamente, no es posible tener en cuenta otras características de los

indicadores. Aún así, para la mayoría de los casos prácticos donde se ha empleado esta relación^{4,5,6} como el indicador utilizado no coincide exactamente en fortaleza con el tampón ($R_K \approx 1$), se hace necesario trabajar en un intervalo reducido de concentraciones y fijar un elevado cociente entre la concentración del tampón y la del ácido inyectado ($C_B \gg C_s$) para minimizar la curvatura del gráfico de calibración, lo que a su vez disminuye la sensibilidad de la señal.

Por todo lo anterior, si se pretende explotar las posibilidades analíticas que ofrece el procedimiento, hay que enfrentarse al empleo de una relación funcional no lineal para la calibración. En tal caso, los criterios para la selección del indicador y de las condiciones generales de trabajo cambian radicalmente.

Una vez seleccionado el tampón (fuerza y concentración) únicamente en función de la muestra a determinar, el espectro de indicadores que se pueden utilizar es muy amplio. Así, cualquier indicador con una fuerza no muy alejada de la del tampón podrá ser usado. En principio, deben seleccionarse preferentemente indicadores estables que produzcan una mínima sorción en los tubos y bajo ruido y además cuya forma registrada posea un máximo de absorción a un valor de longitud de onda que no sea interferido por la coloración de la muestra, así como un coeficiente de absortividad molar elevado; por otra parte, la concentración empleada debe ser despreciable en comparación con la de ácido inyectado, ya que de lo contrario provocaría cambios significativos en el equilibrio de la reacción fundamental (ecuación (3)). Finalmente, la fuerza relativa del indicador respecto al tampón es un factor de importancia decisiva. El valor de R_K condiciona la curvatura del gráfico de calibración, teniendo una influencia significativa en el intervalo de trabajo útil y en la sensibilidad de la determinación.

<<<< PROGRAM FABNLR >>>>

— Autor: F. Albertus (Fac. Química, U.H.) —

DETERMINACION DE ACIDOS Y MEZCLAS DE ACIDOS 21-04-91

***** NON-LINEAR REG. FIA CURVE FITTING *****

Name of buffer system: Na₂SO₃
 Name of indicator: Rojo cresol
 Wavelength employed (nm): 434
 Initial concentration of buffer system = 100 mM
 Initial concentration of indicator = 0,03 mM
 Dilution factor (mix.) for reagent sol. = 0,252
 Dispersion factor sample = 2,22
 Max. iteration cycles = 15

Parameters starting guess :

(1) Amax = 500.00 (2) RK = 0.010

CYCLES USED: 6

LATEST VARIATION IN CYCLE: 5

NUMBERS OF ITERATIONS: 5

	Cs(mM)	mAbs(e)	mAbs(c-r)	Res
1	3.00	60.86	61.12	-0.262
2	5.00	80.51	80.70	-0.189
3	10.00	106.83	106.22	0.609
4	20.00	126.17	126.17	0.005
5	40.00	139.00	139.24	-0.245

Amax = 146.297 (mAbs)

RK = 0.0582

Err2 = 0.5352

R2 = 0.999991

Data output file name is SUCR3.491

Conc. of salicylic acid; 105.76 (mAbs) = 9.8663 mM

Conc. of acetic acid; 71.99 (mAbs) = 3.9954 mM

Conc. of NiMa1 mixture; 72.07 (mAbs) = 4.0023 mM

Conc. of NiMa2 mixture; 78.93 (mAbs) = 4.7772 mM

* Ejemplo de ejecución del programa FABNLR utilizado para el procesamiento por regresión no lineal de los datos de calibración, en la determinación espectrofotométrica directa de ácidos y bases mediante FIA.

Para seleccionar entre varios indicadores y establecer las mejores condiciones de trabajo, resulta de utilidad el empleo de magnitudes relativas para la absorbancia y la sensibilidad. Así, se definen:

$$A_R = A/A_{\max} = [HI]/C_1 = \text{Absorbancia relativa}$$

$$\text{y } S_R = S/S_1 = (dA/dC_s)C_B/A_{\max} = \text{Sensibilidad relativa}$$

donde S₁ representa la sensibilidad para la línea recta (R_K = 1).

Las figuras 2a y 2b muestran las variaciones respectivas de A_R y S_R como función del cociente de concentraciones muestra/sal del tampón en el detector, C_s/C_B, obtenidas a partir de experimentos de calibración simulados para diferentes valores de R_K, manteniendo constante A_{máx} y C_B. Estos gráficos normalizados permiten comparar diferentes sistemas reactivos únicamente en función de sus equilibrios ácido-base. Además, para cada caso particular, al seleccionar los componentes del reactivo y quedar definido R_K, los gráficos permiten ajustar los valores de C_B y las concentraciones de muestras y patrones inyectadas, C_s, con el fin de alcanzar una relación C_s/C_B que proporcione una elevada sensibilidad (S_R > 1).

Generalmente, para las determinaciones de acidez total, resulta conveniente utilizar concentraciones elevadas de la sal

del tampón (C_B >> C_s), por lo que las curvaturas convexas proporcionan una mayor sensibilidad. Del análisis de estas figuras se infiere que disminuyendo los valores de R_K y C_B se podrán determinar concentraciones cada vez mas pequeñas. Obviamente, esta posibilidad está limitada por el efecto de los equilibrios ácido-base del indicador y el agua.

Cuando por el contrario, se requiera trabajar en una zona de concentraciones de muestras no muy bajas y el sistema de trabajo necesite que la concentración de la sal del tampón sea relativamente baja (C_B ≈ C_s) los valores de R_K no deben ser muy pequeños (R_K ≈ 1). Finalmente, como se observa en la figura 2a los valores de R_K inferiores a 0,01 resultan poco adecuados, pues proporcionan intervalos de trabajo muy reducidos con aplicaciones prácticas muy limitadas. Por iguales razones las curvaturas cóncavas (R_K > 2) no son satisfactorias. Por ello, para determinaciones de acidez total, se recomienda seleccionar un indicador de elevada absortividad molar y que proporcione un R_K < 1, para posteriormente optimizar la relación C_s/C_B en el detector a partir del análisis de ambas partes de la figura 2.

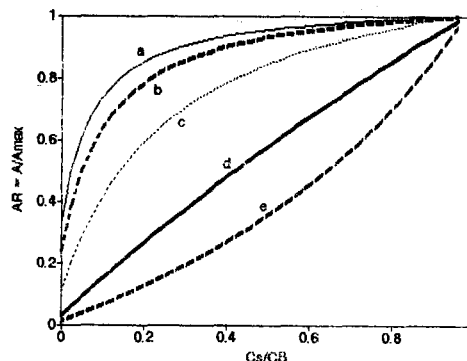


Figura 2a. Variación de la Absorbancia Relativa, A_R, con la relación de concentraciones muestra/sal del tampón en el detector; obtenida a partir de experimentos de calibración simulados para diferentes valores de R_K. a) R_K = 0,05; b) R_K = 0,08; c) R_K = 0,5; d) R_K = 1; e) R_K = 2.

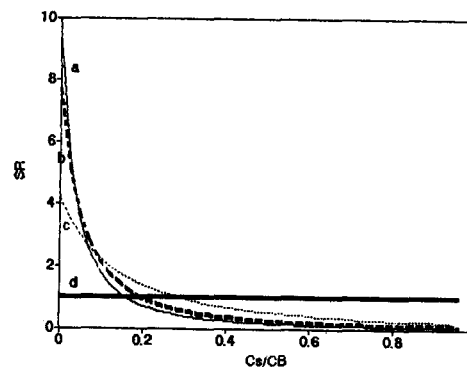


Figura 2b. Variación de la Sensibilidad Relativa, S_R, con la relación de concentraciones muestra/sal del tampón en el detector; obtenida a partir de experimentos de calibración simulados para diferentes valores de R_K. a) R_K = 0,05; b) R_K = 0,08; c) R_K = 0,5; d) R_K = 1.

Ejemplo: Se desea determinar un ácido débil, HS (log K_{HS} = 3), en una concentración, C_s, alrededor de 2 mM. Como tampón para el reactivo deberá seleccionarse la sal de un ácido débil, HB, cuya fuerza y concentración cumplan satisfactoriamente la condición desarrollada previamente⁷, por lo que podrán emplearse sales de formiato (NaFor) o acetato (NaAc) en concentraciones mayores a 200 mM y 20 mM, respectivamente. Como indicadores que proporcionen valores de R_K

≤ 1 podrían utilizarse, entre otros, el Bromocresol verde (BCG, $\log K_{HI} = 4,8$) y el Rojo de metilo (RM, $\log K_{HI} = 5,0$). De aquí, podrían efectuarse cuatro combinaciones:

- I NaFor-RM $R_K = 0,05^*$
 - II NaFor-BCG $R_K = 0,08^*$
 - III NaAc-RM $R_K = 0,5^*$
 - y IV NaAc-BCG $R_K = 0,8^*$
- *- Valores teóricos

Ambos indicadores son equivalentes a los efectos del tipo de curvatura que se obtendría con cada tampón, pudiendo seleccionarse entonces, en función de las características deseadas del mismo. De esta forma:

- Si se pretende lograr una calibración lineal la única opción resulta acetato con Bromocresol verde ($R_K \approx 1$); no obstante, ya que el valor de R_K es inferior a 1 se generan los inconvenientes anteriormente señalados^{5,6}.
- Si por el contrario, se decide ante todo el empleo del BCG debido a sus características como indicador, se podrá además lograr una mayor sensibilidad combinándolo con una sal de formiato como tampón (sistema II).

Finalmente, la concentración de formiato se fija en función de lograr una máxima sensibilidad. A partir de la figura 2 la concentración de formiato más adecuada será 83,3 mM. Así, el empleo del sistema II proporcionará una sensibilidad para ese intervalo de concentraciones de 5 a 6 veces mayor que para $R_K = 1$, siendo mayor para las concentraciones más bajas. La inyección de una muestra ácida 2 mM provocará un aumento de un 72% en la Absorbancia relativa (fig 2a) para $R_K = 0,08$, mientras que para $R_K = 0,8$ el incremento será solo del 1%. En caso de priorizarse el empleo de acetato de sodio como tampón, una opción satisfactoria resultaría el sistema reactivo III, dado el elevado coeficiente de absortividad molar del rojo de metilo, con lo que se conjuga un intervalo amplio de calibración con una alta sensibilidad.

Para la determinación de bases, puede usarse un sistema de reactivos que contenga un ácido débil (o una sal de una base débil) mezclada con el indicador apropiado. En todos los demás aspectos los dos sistemas se comportan y se analizan de forma similar.

Las curvas de calibración típicas para diferentes sistemas de reactivos, pueden ser consultadas en referencias anteriores^{5,7}. Al igual que en trabajos precedentes de este tipo⁴⁻⁷, mediante el dispositivo empleado se pueden lograr frecuencias de muestreo entre $90h^{-1}$ y $120h^{-1}$. En todos los casos, en el registro de los picos, se obtienen desviaciones típicas relativas del orden del 2% para 10 inyecciones sucesivas de una misma muestra. Por otra parte, el empleo de bajos caudales del

reactivo hace posible obtener sensibilidades elevadas, tal como puede demostrarse substituyendo los valores del caudal del reactivo q_2 y la concentración del sistema tampón en el detector en la expresión de la sensibilidad dada por la ecuación (7).

En la tabla 1 se presentan algunas de las características de los sistemas estudiados así como las concentraciones totales de ácidos en diferentes muestras, determinados por el procedimiento propuesto. En todos los ejemplos, se seleccionaron intervalos de calibraciones de máxima sensibilidad, a partir de la figura 2a.

En todos los casos no existen diferencias significativas con respecto a los valores obtenidos por valoraciones potenciométricas y las desviaciones estándar relativas, para experimentos replicados, son menores del 2%.

CONCLUSIONES

Se exponen las bases teóricas de un nuevo procedimiento para la determinación espectrofotométrica directa de ácidos y bases mediante Análisis por Inyección en Flujo, basado en una calibración no lineal. Se ofrecen las condiciones para la selección de los componentes del reactivo, formado por la sal de un ácido débil y un indicador apropiado, para determinar acidez (o alcalinidad) total garantizando una sensibilidad adecuada. Además se describe el programa de cómputo desarrollado para el procesamiento de los datos. Se presentan ejemplos de determinaciones FIA en muestras sintéticas y naturales.

REFERÊNCIAS

1. Johansson, A.; *Anal. Chim. Acta* **1972**, *61*, 285.
2. Johansson, A.; *Talanta* **1975**, *22*, 945.
3. Ruzicka, J.; Hansen, E. H. y Mosbaek, H.; *Anal. Chim. Acta* **1977**, *92*, 235.
4. Imato, T.; Ishibashi, N.; *Analytical Sciences* **1985**, *1*, 481.
5. Ishibashi, N. y Imato, T.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1986**, *323*, 244.
6. Israel, Y.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *206*, 313.
7. Albertús, F.; Cortés, I.; Ingman, F.; Danielsson, L. G.; *Química Analítica* **1994**, *13*, 200.
8. Cortés, I.; Albertús, F.; Ingman, F.; Danielsson, L. G.; Cuesta, L. E.; *Quím. Nova*, **1996**, submetido.
9. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; "Flow Injection Analysis", Ed. John Wiley & Sons, 1987.
10. Brubaker, T. A.; Kelly, R. O.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1385A
11. Draper, N.; Smith, H.; "Applied Regression Analysis", Wiley, New York, 1981.