

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA

DETERMINACIÓN DEL ION SULFATO POR EL  
PROCEDIMIENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO  
DEL CROMATO EN LOS EXTRACTOS  
ACUOSOS DEL PAPEL.

*Ramón Sans Fonfria*

*Octubre 1993*



**UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA**

**DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUIMICA**

**TESIS**

Determinación del ion sulfato por el procedimiento espectrofotométrico del cromato en los extractos acuosos del papel.

para la obtención del

**GRADO DE DOCTOR INGENIERO INDUSTRIAL**

presentada por

**Ramón Sans Fonfria**

**Terrassa, Octubre 1993**

# INDICE

|  |    |
|--|----|
| <b>1.- Introducción</b>  | 1  |
| <b>2.- Puesta a cero del espectrofotómetro</b>   | 4  |
| <b>3.- Métodos estadísticos</b>  | 9  |
| 3.1 Introducción   | 9  |
| 3.2 Regresión lineal   | 11 |
| 3.3 Análisis de varianza   | 16 |
| <b>4.- Determinación de las condiciones óptimas de utilización del dicromato potásico</b>      | 18 |
| 4.1 Absortividad molar de las disoluciones de dicromato potásico. Antecedentes bibliográficos. | 18 |
| 4.2 Tratamiento del dicromato utilizado  | 25 |
| 4.3 Valores discrepantes   | 30 |
| 4.4 Absortividad molar de las disoluciones de dicromato potásico. Medida experimental          | 32 |
| 4.5 Procedimiento de trabajo para comprobar la ley de Beer                                     | 35 |
| 4.5.1 Reactivos  | 38 |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.5.2 Recta de calibrado   | 39        |
| 4.5.3 Conclusiones   | 56        |
| <b>5.- Comprobación de las características de exactitud y precisión relativas al procedimiento</b> | <b>58</b> |
| 5.1 Procedimiento analítico  | 58        |
| 5.2 Reactivos  | 61        |
| 5.3 Recta de calibrado bloques de control  | 63        |
| 5.3.1 Ensayo de discrepantes   | 64        |
| 5.3.2 Linealidad bloques de control  | 65        |
| 5.4 Recta de calibrado   | 72        |
| <b>6.- Tratamiento y análisis del papel</b>  | <b>89</b> |
| 6.1 Sulfatos y cloruros solubles en agua. Norma TAPI   | 89        |
| 6.1.1 Modificación de la norma TAPI  | 90        |
| 6.2 Tipos de papeles analizados  | 91        |
| 6.3 Procedimiento para la obtención de los extractos acuosos                                       | 91        |
| 6.4 Análisis cualitativo   | 94        |
| 6.4.1 Análisis de cationes   | 94        |

|   |     |
|---|-----|
| 6.4.1.1 Grupos de cationes                                | 95  |
| 6.4.1.2 Procedimiento                                     | 97  |
| 6.4.1.3 Resultados  | 101 |
| 6.4.2 Análisis de aniones                                 | 102 |
| 6.4.2.1 Procedimiento                                     | 102 |
| 6.4.2.1.1 Ensayo de oxidantes                             | 104 |
| 6.4.2.1.2 Ensayo de reductores                            | 104 |
| 6.4.2.1.3 Acción de los ácidos                            | 105 |
| 6.4.2.1.4 Ensayo con $\text{NO}_3$ Ag                     | 106 |
| 6.4.2.1.5 Ensayo con $\text{Ac}_2$ Ba y Ca                | 107 |
| 6.4.2.2 Resultados del análisis cualitativo de<br>aniones | 108 |
| 6.5 Análisis cuantitativo                                 | 111 |
| 6.5.1 Determinación cuantitativa del calcio               | 111 |
| 6.5.1.1 Reactivos   | 112 |
| 6.5.1.2 Procedimiento                                     | 113 |
| 6.5.1.3 Recta de calibrado                                | 114 |
| 6.5.1.4 Bondad de la extracción según la norma            | 115 |
| 6.5.2 Determinación cuantitativa del magnesio             | 121 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 6.5.2.1 | Reactivos                                      | 121 |
| 6.5.2.2 | Procedimiento                                  | 122 |
| 6.5.2.3 | Recta de calibrado                             | 124 |
| 6.5.2.4 | Bondad de la extracción según la norma         | 125 |
| 6.5.3   | Determinación cuantitativa del sodio y potasio | 130 |
| 6.5.3.1 | Reactivos                                      | 130 |
| 6.5.3.2 | Procedimiento                                  | 131 |
| 6.5.2.4 | Bondad de la extracción según la norma         | 133 |
| 6.5.4   | Determinación cuantitativa del ion cloruro     | 136 |
| 6.5.4.1 | Reactivos                                      | 137 |
| 6.5.4.2 | Procedimiento                                  | 140 |
| 6.5.4.3 | Linealidad y precisión                         | 141 |
| 6.5.4.4 | Bondad de la extracción según la norma         | 142 |
| 6.5.5   | Determinación cuantitativa del ion nitrato     | 147 |
| 6.5.5.1 | Reactivos                                      | 147 |
| 6.5.5.2 | Procedimiento                                  | 149 |
| 6.5.5.3 | Recta de calibrado                             | 150 |
| 6.5.5.4 | Bondad de la extracción según la norma         | 152 |
| 6.5.6   | Determinación cuantitativa de la materia       |     |

|  |            |
|--|------------|
| orgánica   | 157        |
| 6.5.6.1 Reactivos  | 157        |
| 6.5.6.2 Procedimiento  | 158        |
| 6.5.6.3 Recta de calibrado   | 160        |
| 6.5.6.4 Bondad de la extracción según la norma                       | 161        |
| <b>7.- Determinación de los sulfatos en los extractos</b>            |            |
| <b>acuosos. Interferencias. Tratamiento estadístico</b>              | <b>166</b> |
| 7.1 Determinación de los sulfatos en el extracto acuoso del<br>papel | 166        |
| 7.2 Interferencias   | 169        |
| 7.2.1 Ion calcio   | 169        |
| 7.2.1.1 Preparación de la disolución de ion<br>calcio                | 170        |
| 7.2.1.2 Aplicación del procedimiento                                 | 172        |
| 7.2.1.3 Tratamiento estadístico de los datos                         | 173        |
| 7.2.1.4 Conclusiones   | 188        |
| 7.2.2 Ion magnesio   | 191        |
| 7.2.2.1 Preparación de la disolución de ion<br>calcio                | 191        |



|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 7.2.2.2 | Aplicación del procedimiento                          | 193 |
| 7.2.2.3 | Tratamiento estadístico de los datos                  | 194 |
| 7.2.2.4 | Conclusiones  | 209 |
| 7.2.3   | Materia orgánica                                      | 212 |
| 7.2.3.1 | Preparación de la disolución de ion sulfato           | 213 |
| 7.2.3.2 | Aplicación del procedimiento                          | 215 |
| 7.2.3.3 | Tratamiento estadístico de los datos                  | 216 |
| 7.2.3.4 | Conclusiones  | 229 |
| 7.2.4   | Ion calcio y magnesio                                 | 230 |
| 7.2.4.1 | Preparación de la disolución de ion calcio y magnesio | 231 |
| 7.2.4.2 | Aplicación del procedimiento                          | 234 |
| 7.2.4.3 | Tratamiento estadístico de los datos                  | 235 |
| 7.2.4.4 | Conclusiones  | 255 |
| 7.2.5   | Materia orgánica e ion calcio                         | 259 |
| 7.2.5.1 | Preparación de la disolución de ion sulfato           | 261 |
| 7.2.5.2 | Aplicación del procedimiento                          | 263 |

|   |            |
|---|------------|
| 7.2.5.3 Tratamiento estadístico de los datos  | 264        |
| 7.2.5.4 Conclusiones  | 278        |
| 7.2.6 Materia orgánica e ion magnesio   | 280        |
| 7.2.6.1 Preparación de la disolución de ion sulfato   | 282        |
| 7.2.6.2 Aplicación del procedimiento  | 284        |
| 7.2.6.3 Tratamiento estadístico de los datos  | 285        |
| 7.2.6.4 Conclusiones  | 299        |
| 7.2.6 Materia orgánica, ion calcio e ion magnesio   | 301        |
| 7.2.6.1 Preparación de la disolución de ion sulfato   | 304        |
| 7.2.6.2 Aplicación del procedimiento  | 306        |
| 7.2.6.3 Tratamiento estadístico de los datos  | 307        |
| 7.2.6.4 Conclusiones  | 324        |
| 7.3 Recta de calibrado para todos los datos experimentales  | 326        |
| <b>8.- Comparación con otros métodos para la determinación de sulfatos. Ventajas e inconvenientes</b> | <b>335</b> |
| 8.1 Método gravimétrico   | 335        |
| 8.1.1 Principio   | 335        |

|  |            |
|--|------------|
| 8.1.2 Reactivos  | 336        |
| 8.1.3 Procedimiento  | 336        |
| 8.1.4 Comparación con el método empleado en la tesis   | 337        |
| 8.2 Método nefelométrico   | 341        |
| 8.2.1 Principio  | 341        |
| 8.2.2 Reactivos  | 341        |
| 8.2.3 Procedimiento  | 342        |
| 8.2.4 Tratamiento estadístico de los resultados  | 343        |
| 8.2.5 Comparación con el método empleado en la tesis   | 359        |
| 8.3 Método volumétrico   | 361        |
| 8.3.1 Principio  | 361        |
| 8.3.2 Reactivos  | 361        |
| 8.3.3 Procedimiento  | 364        |
| 8.3.4 Linealidad y precisión   | 365        |
| 8.3.5 Comparación con el método empleado en la tesis   | 377        |
| <b>9.- Conclusiones de la determinación de sulfatos en extractos acuosos de papel, empleando la metodología descrita</b> | <b>380</b> |
| <b>10. Bibliografía</b>  | <b>386</b> |

# 1. INTRODUCCION

El procedimiento analítico más recomendado para la determinación del ión sulfato, es el gravimétrico. La determinación del citado ion en forma de sulfato de bario, ha sido tradicionalmente el método de análisis seguido, no obstante, es una técnica larga y delicada, que debe conseguir su exactitud, utilizando la compensación de errores. (1).

Entre las numerosas alternativas propuestas para sustituir la gravimetría del sulfato de bario, tenemos un procedimiento espectrofotométrico (2), basado en el tratamiento del problema con un exceso conocido de sal soluble de bario. La cantidad de bario que no precipita en forma de sulfato, se trata con un exceso conocido de un cromato soluble, para que precipite cromato de bario. El exceso de ión cromato que queda en disolución se determina espectrofotométricamente.

Este procedimiento, presenta numerosas ventajas como posible alternativa de la gravimetría del sulfato de bario. Se estudiara este procedimiento, para

aplicarlo a la determinación del ión sulfato, en extractos acuosos del papel o pasta de papel.

Los últimos estudios en que se basa este trabajo, son los realizados con este método espectrofotométrico en el Laboratorio de Análisis Químico de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa (3-5).

El objetivo que se quiere conseguir, es la medida de los efectos de los distintos componentes presentes en las disoluciones acuosas del papel, sobre las características de exactitud y precisión del mencionado procedimiento, optimizado en relación a las posibles interferencias consideradas. Para ello, se aplicarán los métodos estadísticos a los valores experimentales procedentes de las mediciones químicas de acuerdo con el procedimiento químico. Para poder determinar la exactitud y precisión del método químico se aplicará una regresión lineal simple y el análisis de varianza de los residuos. Considerando la posible interferencia, también aplicaremos la regresión lineal simple y el análisis de varianza de los residuos a un factor a distintos niveles según las posibles interferencias consideradas.

Basandonos, tanto en (2) como en (3-5), las líneas generales del procedimiento espectrofotométrico para la determinación del ión sulfato son las siguientes: El sulfato del problema se precipita en medio ácido (Clorhídrico), con una cantidad en exceso y conocida de cloruro de bario, una vez realizada la precipitación del sulfato de bario, el bario que queda en disolución, se precipita en forma de cromato de bario, añadiendo un exceso conocido de cromato soluble. Se separan por filtración los dos precipitados, el sulfato de bario y el cromato de bario. Se mide espectrofotométricamente la concentración de Cr (VI) en medio ácido (perclórico) en el filtrado. Como existe una relación lineal entre la concentración de sulfato en el problema y la concentración de Cr (VI) en el filtrado, podemos calcular aquella a partir de la medida de ésta.

Se ha considerado interesante empezar este estudio, comprobando el procedimiento analítico en su fase actual de desarrollo. Con esta comprobación, se busca una doble finalidad, en primer lugar realizar un ejercicio preparatorio en técnicas de medida y en segundo lugar, conocer los efectos que sobre el procedimiento puedan tener una variación de factores

temporales, instrumentales y personales.

## **2.-Puesta a cero del Spectrofotómetro "spectronic 700" UV-V de Bausch & Lomb.**

En los trabajos (4-5), se ha utilizado un espectrofotómetro Pye Unicam SP-300 UV/V, aquí, se va a utilizar el espectrofotómetro "spectronic 700" UV-V, que es el disponible en la Unidad de Química Analítica de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Terrassa, es por esto que se realiza una puesta a cero de dicho instrumental. Se realiza un barrido desde la longitud de onda de 300 nm, hasta 354 nm. En la tabla 1 se recogen los datos obtenidos. Se observa, que el valor de absorbancia de los blancos, al igual que la muestra de dicromato, va disminuyendo cuando se aumenta la longitud de onda, en consecuencia no se pasa por ningún máximo, tal como teórica y prácticamente era de esperar a una longitud de onda de 350 nm. Ante la posibilidad de un error instrumental, se realiza un barrido desde los 280 nm, hasta los 425 nm, de una disolución de dicromato de potasio  $2,27 \cdot 10^{-4}$

<sup>4</sup> M. en ácido perclórico 0,05 M. En la tabla 2 se recogen los datos obtenidos. Se observa un pico entre 405 y 410 nm. Se realiza un barrido entre estas dos longitudes de onda, encontrándose el máximo de absorción a 407 nm. La representación gráfica que se obtiene con los valores de la tabla 2 y de la tabla 3, es idéntica a la que se obtiene en los trabajos (4-5), realizados con el espectrofotómetro Pye Unicam SP-300; de todo ello deducimos que en el espectrofotómetro "Spectronic 700" de Bausch & Lomb utilizado en esta tesis, la lectura exterior de la longitud de onda utilizada, está adelantada 57 nm con respecto a la longitud de onda realmente utilizada. Este espectrofotómetro, debe emplear la radiación ultravioleta, para el trabajo a 350 nm.

Se corrigió el dial exterior situándolo en los 350 nm.



Tabla 1  
Variación de la absorbancia con la longitud de onda para el  
blanco y 100 micromols de dicromato.

| Longitud<br>de onda | Absor.<br>blanco | Absor.<br>dosis | Longitud<br>de onda | Absor.<br>blanco | Absor.<br>dosis |
|---------------------|------------------|-----------------|---------------------|------------------|-----------------|
| (nm)                | $A_b$            | $A_{100}$       | (nm)                | $A_b$            | $A_{100}$       |
| 300                 | 0,175            | -----           | 332                 | 0,149            | -----           |
| 309                 | 0,171            | -----           | 333                 | 0,146            | -----           |
| 310                 | 0,170            | -----           | 334                 | 0,142            | -----           |
| 311                 | 0,170            | -----           | 335                 | 0,140            | -----           |
| 312                 | 0,170            | -----           | 336                 | 0,139            | -----           |
| 313                 | 0,170            | -----           | 337                 | 0,136            | -----           |
| 314                 | 0,170            | -----           | 338                 | 0,133            | -----           |
| 315                 | 0,170            | -----           | 339                 | 0,131            | -----           |
| 316                 | 0,170            | -----           | 340                 | 0,131            | -----           |
| 317                 | 0,169            | -----           | 341                 | 0,130            | -----           |
| 318                 | 0,167            | -----           | 342                 | 0,128            | 1,275           |
| 319                 | 0,166            | -----           | 343                 | 0,126            | -----           |
| 320                 | 0,162            | -----           | 344                 | 0,122            | 1,215           |
| 321                 | 0,162            | -----           | 345                 | 0,121            | -----           |
| 322                 | 0,162            | -----           | 346                 | 0,120            | 1,130           |
| 323                 | 0,160            | 1,370           | 347                 | 0,120            | -----           |
| 324                 | 0,160            | -----           | 348                 | 0,118            | 0,985           |
| 325                 | 0,159            | -----           | 349                 | 0,114            | -----           |
| 326                 | 0,159            | -----           | 350                 | 0,112            | 0,861           |
| 327                 | 0,158            | 1,380           | 351                 | 0,110            | -----           |
| 328                 | 0,155            | -----           | 352                 | 0,110            | 0,709           |
| 329                 | 0,152            | 1,380           | 353                 | 0,109            | -----           |
| 330                 | 0,151            | -----           | 354                 | 0,105            | 0,569           |
| 331                 | 0,150            | -----           |                     |                  |                 |

Tabla 2

Variación de la absorbancia con la longitud de onda, de una disolución de dicromato de potasio  $2,27 \cdot 10^{-4}$  M, en ácido perclórico 0,05 M.

|     | A     |     | A     |
|-----|-------|-----|-------|
| 280 | 1,015 | 355 | 0,555 |
| 285 | 0,927 | 360 | 0,479 |
| 290 | 0,901 | 365 | 0,411 |
| 295 | 0,910 | 370 | 0,390 |
| 300 | 0,937 | 375 | 0,411 |
| 305 | 0,970 | 380 | 0,479 |
| 310 | 1,000 | 385 | 0,560 |
| 315 | 1,018 | 390 | 0,650 |
| 320 | 0,987 | 395 | 0,730 |
| 325 | 0,940 | 400 | 0,779 |
| 330 | 0,880 | 405 | 0,791 |
| 335 | 0,824 | 410 | 0,789 |
| 340 | 0,761 | 415 | 0,750 |
| 345 | 0,709 | 420 | 0,700 |
| 350 | 0,638 | 425 | 0,630 |

Tabla 3

Variación de la absorbancia con la longitud de onda, de una disolución de dicromato de potasio  $2,27 \cdot 10^{-4}$  M, en ácido perclórico 0,05 M, para determinar la longitud de onda de máxima absorción

|     |       |     |       |
|-----|-------|-----|-------|
|     | A     |     | A     |
| 405 | 0,791 | 408 | 0,795 |
| 406 | 0,794 | 409 | 0,791 |
| 407 | 0,795 | 410 | 0,789 |

## **3. METODOS ESTADISTICOS**

### **3.1 Introducción.**

Los métodos estadísticos(6-14), son los que nos permitirán afirmar, con un cierto grado de seguridad y en las mismas condiciones para todos los científicos, si la determinación del sulfato en los extractos acuosos del papel cumple unas ciertas características de exactitud y precisión y si los iones presentes en estos extractos, influyen en las características de exactitud y precisión del procedimiento.

Para validar un procedimiento analítico, es necesario que sepamos cuales son sus características de exactitud y precisión y de que forma estas características pueden verse afectadas por otros elementos o compuestos presentes. De esta forma al tener el resultado de un análisis, sabremos que decisión tomar si tenemos la certeza de que este resultado es igual para toda la población y se encuentra entre unos límites prefijados.

El análisis del sulfato por el método del cromato, se fundamenta en la ley de Beer, por tanto nos interesa saber cual es la linealidad de los valores experimentales, para unos ciertos valores de la disolución patrón de sulfatos utilizada.

Emplearemos una regresión lineal simple, en donde se realizarán los contrastes de hipótesis sobre los parámetros de la regresión, mediante el análisis de varianza de dicha regresión.

Para determinar si la precisión es la misma en todo el intervalo lineal, y si los errores tienen una distribución conjunta normal, de media nula y cierta varianza, para todos los puntos del intervalo lineal, se realizará un análisis de varianza de los residuos para cada dosis, haciendo repeticiones para cada dosis y realizando el contraste de hipótesis correspondiente entre los grupos y dentro de los grupos. También se realizará el análisis de varianza para las posibles interferencias, mediante el procedimiento estadístico de un análisis de varianza de un factor a varios niveles.

## 3.2 Regresión lineal simple

La utilización de la regresión lineal en análisis de datos experimentales data de principios del siglo XX en sus aspectos estadísticos. Por tanto, esta metodología es perfectamente conocida y puede encontrarse en multitud de textos.(6-12). Además, existen programas de ordenador integrados que permiten realizar los cálculos con comodidad. En el desarrollo estadístico que se realiza en todo el trabajo, los cálculos se han realizado utilizando una de estas librerías (13).

Una breve descripción del modelo de regresión lineal simple permite interpretar los resultados que se obtendrán en los siguientes capítulos.

Se supone que se dispone de pares de datos  $(y_j, x_j)$  para  $j = 1, \dots, n$ , y se pretende ajustar un modelo lineal

$$y_j = b_0 + b_1 x_j + e_j$$

donde  $b_1$  representa la pendiente de la recta ajustada a los datos,  $b_0$  la ordenada en el origen y  $e_j$  el error cometido en la aproximación por la recta

ajustada.

Si se considera que  $y_j$  son realizaciones de una variable aleatoria  $y$ , entonces este modelo es equivalente a

$$E(y/x) = b_0 + b_1 x$$

Generalmente, los parámetros  $b_0$ ,  $b_1$  se estimarán por mínimos cuadrados. Este ajuste da el resultado

$$\hat{b}_0 = y_{\text{med}} - \hat{b}_1 x_{\text{med}} \quad \hat{b}_1 = \frac{\text{Sum}(x_j - x_{\text{med}})(y_j - y_{\text{med}})}{\text{Sum}(x_j - x_{\text{med}})^2}$$

con

$$x_{\text{med}} = 1/n \text{ Sum } x_j, \quad y_{\text{med}} = 1/n \text{ Sum } y_j$$

El parámetro habitual para medir la bondad del ajuste de la recta de regresión es el coeficiente de correlación  $\rho$ , definido por

$$\rho = \frac{\text{Sum}(x_j - x_{\text{med}})(y_j - y_{\text{med}})}{[\text{Sum}(x_j - x_{\text{med}})^2 \text{ Sum}(y_j - y_{\text{med}})^2]^{1/2}}; \quad -1 < \rho < 1$$

Se puede deducir que  $r^2$  representa el tanto por uno de varianza de  $y$  explicada por el modelo de regresión lineal, mientras que el resto de varianza corresponde a la desviación de los errores. Por ello  $r^2$  cercano a 1 indica que el modelo de regresión es bueno mientras que valores cercanos a cero indican la invalidez del modelo. Esto puede concretarse mejor mediante el análisis estadístico de los parámetros.

Para hacer un análisis estadístico de este ajuste se suele adoptar la hipótesis de que los errores  $e_j$  tienen una distribución conjunta normal, de media nula y varianza  $\sigma^2$ ; esta última no debe depender del valor de  $x_j$ . Además los errores  $e_j$  se consideran independientes entre sí.

Aceptadas estas hipótesis sobre los errores el desarrollo de la teoría permite realizar contrastes de hipótesis sobre los parámetros, intervalos de confianza sobre los mismos, etc.

Los contrastes de hipótesis sobre los parámetros que se van a utilizar son esencialmente tres, con las hipótesis primarias y alternativas siguientes:



- a)  $H_0 : \rho = 0$        $H_1 : \rho \neq 0$   
b)  $H_0 : b_1 = 0$        $H_1 : b_1 \neq 0$   
c)  $H_0 : b_0 = 0$        $H_1 : b_0 \neq 0$

Los contrastes adecuados para analizar las hipótesis a) y b) son esencialmente los mismos en el caso de la regresión lineal simple. La hipótesis a) se contrasta con los llamados análisis de varianza de la regresión. Se basan en el estadístico F. Los valores grandes de F llevan a niveles de significación cercanos a cero, lo que indica que la hipótesis primaria debería rechazarse. La aceptación de  $H_0 : \rho = 0$  indicaría que el modelo de regresión es inapropiado y que la variable aleatoria y no depende de los valores de  $x_j$ .

La hipótesis b) se contrasta con un estadístico t-student en las tables del modelo de regresión. La significación de este test es la misma que la que se obtiene en el test anterior y también indica la adecuación o no del modelo de regresión.

La hipótesis c) no tiene mayor interés en nuestro estudio, porque la ley

de Beer no tiene porque cumplirse para niveles bajos de concentración. No obstante, el estadístico de contraste, que también es un t-student se presenta en las tablas del modelo de regresión. Una significación cercana a cero indicaría que la recta ajustada puede suponerse que no pasa por el origen.

Los contrastes de hipótesis sobre la regresión a) y b) son importantes porque el coeficiente de correlación puede acercarse artificialmente a  $\pm 1$  si hay pocos datos; en este caso se haría difícil valorar la validez del modelo lineal.

Para completar el estudio estadístico de la regresión también se dan intervalos de confianza sobre los parámetros  $b_0$  y  $b_1$ , utilizando los mismos estadísticos t-student que aparecen en los contrastes de hipótesis.

De todo ello se desprende que el análisis estadístico que se hace de la regresión depende de las hipótesis sobre los errores: independencia y homocedasticidad.

Dada la escasez de datos en cada análisis de regresión estas hipótesis se aceptan sistemáticamente en todos los análisis. Algunas gráficas presentando los errores  $e_j$  contra la variable independiente justifican su validez.

### 3.3 Análisis de varianza.

Se realiza el análisis de varianza de los residuos para cada dosis de sulfatos, en presencia o ausencia de las posibles sustancias interferentes, de cada factor por si solo y de todas las interacciones.

$$y_i = \mu + \sum_{j=1}^{n_f} \left( \sum_{k=0}^{m_j} \alpha_{jk} X_{ijk} \right) + \sum_{l=0}^r \gamma_l Z_{il} + \epsilon_i$$

siendo:  $i = 1, \dots, n$  ( $n = n^\circ$  de datos experimentales)

$n_f$   $n^\circ$  de factores

$m_j$   $n^\circ$  de niveles del factor  $j$

$r$   $n^\circ$  de interacciones consideradas

$X_{ijk} = 0$  si el experimento  $i$ -ésimo no se realiza con los niveles  $j, k$  del primer y segundo factor.

$x_{ijk} = 1$  si el experimento  $i$ -ésimo se realiza en los niveles  $j, k$  del primer y segundo factor.

Se realizan los test de hipótesis siguientes:

1° Todos los factores a la vez

$$H_0 : \alpha_{jk} = 0 \quad j = 1, \dots, n_f, \quad k = 0, \dots, m_j$$

2° Cada factor por si solo, factor  $j$

$$H_0 : \alpha_{jk} = 0 \quad k = 0, \dots, m_j$$

3° Todas las interacciones

$$H_0 : \gamma_l = 0 \quad l = 0, \dots, r$$

4° Grupos separados de interacciones con varios factores

$$H_0 : \gamma_{l(\text{de esta interacción})} = 0$$

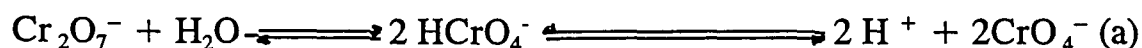
Los contrastes adecuados para analizar las hipótesis son esencialmente los mismos los análisis de varianza de la regresión. Se basan en el estadístico  $F$ . Los valores grandes de  $F$  llevan a niveles de significación cercanos a cero,

lo que indica que la hipótesis primaria debería rechazarse.

## **4. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE UTILIZACION DEL DICROMATO DE POTASIO.**

### **4.1 Absortividad molar de las disoluciones de dicromato de potasio. Antecedentes bibliográficos.**

Cuando se quiere determinar experimentalmente el valor de  $a$ , absortividad molar aparente de las disoluciones de dicromato potásico, se ha de tener en cuenta, que precisamente el dicromato, es un ejemplo típico de desviación de la ley de Beer, cuando existe una variación en la concentración de este ión. Esto es debido a la hidrólisis que tiene lugar según la siguiente reacción:



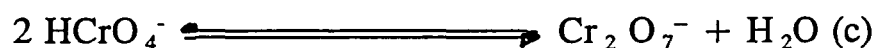
donde cada una de las especies químicas representadas tienen diferentes

características de absorción (14).

Si consideramos el equilibrio  $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^-$  (b) su constante de equilibrio es de  $3 \cdot 10^{-7}$  (16), lo cual nos indica que en medio ácido todo el cromo, se encuentra en forma de

$\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  o en forma de  $\text{HCrO}_4^-$ , siendo la relación entre las dos especies función de la concentración. Se debe tener en cuenta que el equilibrio se desplaza hacia la formación de la especie ácida del cromato, cuanto menor sea la concentración total del Cr(VI).

Aunque es posible la existencia de otras especies químicas del Cr(VI) en disolución, en medio ácido y en las condiciones utilizadas para su determinación mediante medidas de tipo espectrofotométrico, las únicas especies de Cr(VI) a considerar en nuestro caso, son el cromato ácido y el dicromato, de acuerdo con el siguiente equilibrio:



con una constante de equilibrio, expresada por:

$$K_d = [\text{Cr}_2\text{O}_7^-] / [\text{HCrO}_4^-]^2$$

Teniendo en cuenta todo lo dicho anteriormente, la absorptividad molar aparente del dicromato  $a$ , se puede considerar como una combinación lineal de las absorptividades molares del dicromato y del cromato ácido  $a_{20}$  y  $a_{11}$  respectivamente.

La importancia del último equilibrio expuesto, ha estado considerada por diversos autores. Charlot (15), indica que en la determinación espectrofotométrica del Cr(VI), en el intervalo  $(4-80) \cdot 10^{-5}$  M de Cr(VI), se debe fijar el pH del medio, puesto que la absorptividad molar aparente depende de este parámetro, aunque en un principio no parece justificable en función del equilibrio (c), sí que lo es de acuerdo con el equilibrio (b), puesto que es necesario el medio ácido, para conseguir mantener el equilibrio desplazado hacia la izquierda.

Tong y King (16), midieron la absorptividad molar del  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  y del  $\text{HCrO}_4^-$  y pudieron comprobar su independencia de la fuerza iónica  $I$ , al menos hasta un valor de  $I=2.0$ . Las medidas experimentales las hicieron a 390 nm en ácido perclórico  $1.3 \cdot 10^{-3}$  M y con una concentración de  $4.1 \cdot 10^{-5}$

4 M de Cr(VI) para la determinación de  $a_{11}$  y  $(4,6) \cdot 10^{-3}$  M de Cr(VI) para la determinación de  $a_{20}$ . A partir de la obtención de valores de absorbancia, llegaron a formular una relación entre la constante de equilibrio y la fuerza iónica, de la siguiente forma:

$$\log K_d = 1.55 + 1.01(I)^{1/2} / [1 + 1.5(I)^{1/2}]$$

Tong y King(16), indican que en disoluciones de igual fuerza iónica, pero con electrolitos diferentes el valor de  $K_d$ , podría variar, por tanto no se puede aplicar con carácter general, pero es válida para poder extrapolar y tener un valor de  $K_d$  cuando  $I=0$ .

En las condiciones que nosotros trabajamos, la fuerza iónica tiene un valor de  $I=0.12$ , de tal forma que  $K_d = 60 \text{ mol}^{-1}$ . Este valor, tiene su importancia, puesto que nos puede permitir llegar a unas conclusiones parecidas a las encontradas por Kolthoff(6), en donde a partir de diferentes fuentes bibliográficas, se toma el valor de  $K_d=33 \text{ mol}^{-1}$ , para demostrar que a  $\text{pH}=3$ , y con una fuerza iónica  $I=1$ , en concentraciones de Cr(VI) entre



$5 \cdot 10^{-6}$  M y  $5 \cdot 10^{-3}$  M, el porcentaje de cromato ácido sobre el Cr(VI) total es del 57% en la disolución más concentrada y del 99.87% en la disolución más diluida. En las condiciones de trabajo que nosotros estamos utilizando, la acidez, está fijada entre 0.2 y 0.3 M en  $H^+$  y la concentración de Cr(VI) está entre  $7.358 \cdot 10^{-5}$  M. y  $73.58 \cdot 10^{-5}$  M.

El crecimiento de la proporción del cromato ácido, con la dilución, no es más que una consecuencia del principio de Le Chatelier, aplicado al equilibrio cromato ácido/ dicromato. Esto nos implica de que si  $a_{20}$  y  $a_{11}$  no son iguales, el desplazamiento del equilibrio, puede producir un incumplimiento de la ley de Beer de las disoluciones ácidas de Cr(VI). En (6), se indica que las disoluciones de dicromato potásico en concentraciones muy superiores a  $10^{-4}$  M. no pueden cumplir la ley de Beer, independientemente del grado de acidez, quedando como única posibilidad el hacer las medidas de la absorbancia en un punto isobestico, que en este sistema se requiere que  $2 a_{11} = a_{20}$ . No obstante entre 250 y 500 nm, el valor de  $a_{20}$  es mayor que  $a_{11}$ , como nosotros trabajamos a 350 nm que corresponde a la longitud de máxima absorción del Cr(VI), y por tanto queda excluida la posibilidad de

trabajar en el punto isobestico, tal como se indicaba.

El hecho de que nuestras medidas se realicen hasta concentraciones de  $73.58 \cdot 10^{-5}$  M. en Cr(VI), hace posible que nos cuestionemos la posibilidad de si habremos de salir o no de la zona de cumplimiento de la ley de Beer. En trabajos realizados en la Cátedra de Análisis Químico de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa (5), se ha comprobado que hasta  $68 \cdot 10^{-5}$  M de Cr(VI), parece cumplirse la ley de Beer, dentro del error experimental correspondiente. En general el cumplimiento de la ley de Beer, queda favorecido en función de que predomine una de las dos especies químicas que forman el equilibrio (en este caso predomina el cromato ácido sobre el dicromato) y también en función de que los valores de la absorptividad molar de las dos especies, estén lo suficientemente próximos a la longitud de onda de trabajo, que en nuestro caso corresponde a 350 nm.

Tong y King muestran gráficamente como la diferencia entre las dos absorptividades molares es máxima en el intervalo comprendido entre 380 y 400 nm, y esta diferencia se va haciendo menor, cuando más nos alejamos de

este intervalo, de tal forma que a 350 nm, posición del máximo, es muy pequeña, aunque perceptible.

Hemos de considerar en nuestro caso, que en el intervalo de trabajo utilizado para la determinación de la absorbancia molar del dicromato, la especie predominante sera el cromato ácido, existiendo la posibilidad que el desplazamiento del equilibrio cromato ácido/dicromato, hacia la segunda especie química en el extremo superior del intervalo, pueda provocar alguna desviación significativa de la ley de Beer.

Hechas las consideraciones bibliográficas anteriores, pasaremos al estudio experimental de la absorbancia en el intervalo  $(7.358-73.58) \cdot 10^{-5}$  M referido a Cr(VI), con una acidez perclórica 0,05 M y fuerza iónica 0.12, condiciones que corresponden a los valores de la tabla 9, de tal manera, que si podemos disponer de la absortividad molar aparente  $a$ , podamos comparar los resultados experimentales del apartado 5.4 con los teóricos, calculados a partir de la estequiometría de las reacciones químicas y de las relaciones de dilución.

## **4.2 Tratamiento de Dicromato potásico utilizado.**

El dicromato potásico que se va a utilizar es de la casa Panreac y de calidad para análisis. Con el fin de determinar las condiciones óptimas de utilización de este reactivo (temperatura y tiempo de secado, trituración, etc), estudiaremos el valor de la absorptividad molar de este dicromato potásico, a la longitud de onda de 350 nm.

En (14), se recomienda que para preparar una disolución de dicromato potásico, este debe ser pulverizado y desecado durante una hora entre 140-150°C. Así mismo en (17) se indica que si no existe materia orgánica, la temperatura de secado debe estar comprendida entre 200 y 300°C. Los resultados de los ensayos efectuados, se reflejan en las tablas 4, 5 y 6. Se observa por los valores encontrados que la desviación típica relativa, actuando tal como se indica en (14), es mucho menor que la obtenida sin pulverización ni secado del dicromato; también es menor que siguiendo las indicaciones de (17). Se toma pues, a partir de ahora el dicromato potásico, pulverizado y secado en estufa una hora a 150°C. Para ver la posible variación del tipo de

dicromato utilizado, se realiza una tanda de cuatro determinaciones con dicromato potásico Merck. Los resultados están dados en la tabla 7.

Tabla 4

Absortividades molares del dicromato a 350 nm sin ningún tratamiento

| Concentración (M)       | Absorbancia | Absortividad molar(a) |
|-------------------------|-------------|-----------------------|
| $2,270 \cdot 10^{-4}$   | 0,790       | 3480                  |
| $1,849 \cdot 10^{-4}$   | 0,450       | 2433                  |
| $1,019 \cdot 10^{-4}$   | 0,299       | 2934                  |
| <u>a media</u> = 2494,9 | S = 524     | S <sub>r</sub> = 18%  |

Tabla 5

Absortividades molares del dicromato potásico a 350 nm , después de una trituración y secado a la estufa durante una hora a 150°C

| Concentración (M)      | Absorbancia | Absortividad molar(a)  |
|------------------------|-------------|------------------------|
| $0,9483 \cdot 10^{-4}$ | 0,281       | 2963                   |
| $2,3928 \cdot 10^{-4}$ | 0,680       | 2842                   |
| $1,5330 \cdot 10^{-4}$ | 0,451       | 2903                   |
| $2,0495 \cdot 10^{-4}$ | 0,580       | 2830                   |
| <u>a media</u> = 2884  | S = 61,32   | S <sub>r</sub> = 2,12% |

Tabla 6

Absortividades molares del dicromato potásico a 350 nm, después de una trituración y secado a la estufa durante una hora a 240°C

| Concentración (M)      | Absorbancia | Absortividad molar(a)  |
|------------------------|-------------|------------------------|
| $2,3317 \cdot 10^{-4}$ | 0,667       | 2860                   |
| $0,6798 \cdot 10^{-4}$ | 0,213       | 3089                   |
| $1,3867 \cdot 10^{-4}$ | 0,410       | 2957                   |
| $1,9612 \cdot 10^{-4}$ | 0,570       | 2906                   |
| <u>a media</u> = 2953  | S = 98,94   | S <sub>r</sub> = 3,35% |

Tabla 7

Absortividades molares del dicromato potásico Merck a 350 nm, después de una trituración y secado a la estufa una hora a 150°C

| Concentración (M)      | Absorbancia | Absortividad molar(a)  |
|------------------------|-------------|------------------------|
| $0,5472 \cdot 10^{-4}$ | 0,164       | 2997                   |
| $1,6520 \cdot 10^{-4}$ | 0,473       | 2863                   |
| $1,3395 \cdot 10^{-4}$ | 0,389       | 2905                   |
| $0,8834 \cdot 10^{-4}$ | 0,260       | 2942                   |
| <u>a media</u> = 2927  | S = 56,88   | S <sub>r</sub> = 1,94% |



### 4.3 Valores discrepantes

El criterio escogido para determinar si un resultado, es o no discrepante, es el ensayo de Nalinov (23), que consiste en el siguiente tratamiento. En una muestra estadística de  $n$  resultados, calculamos la media aritmética y la desviación típica, tomamos de los  $n$  resultados el valor más lejano de la media aritmética y calculamos el siguiente estadístico:  $[(\text{valor del posible discrepante} - \text{valor medio}) / (\text{desviación típica})] * [(por la raiz cuadrada de los (n valores divididos por n-1 valores))]$ , lo comparamos con el factor  $r$  de Nalinov, factores tabulados en una tabla de doble entrada, por una parte la densidad lineal de probabilidad de ocurrencia (nivel de confianza o grado de confianza) y por otra los grados de libertad  $f$ . En este trabajo hemos escogido un nivel de confianza del 95%.

En el caso que el estadístico sea igual o menor que el factor  $r$  podemos decir que la muestra de los resultados, no tiene ningún discrepante. Si el estadístico es más grande que el factor  $r$ , el resultado sospechoso queda confirmado como discrepante, prescindimos de él y repetimos la prueba con

los  $n-1$  resultados. De esta forma continuamos hasta que el ensayo de discrepantes resulte negativo. (Tabla 8)

Tabla 8

Ensayo de discrepantes de los valores de la tabla 5 y 7

| n° de mediciones | Valor discrepante | Estadístico | Valor crítico $r(95\%, f=2)$ | Diagnóstico |
|------------------|-------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| 4                | 2963              | 1,487       | 1,645                        | No dis.     |
| 4                | 2997              | 1,420       | 1,645                        | No dis.     |

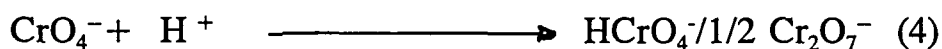
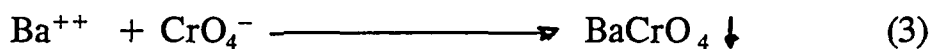
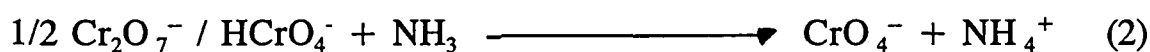
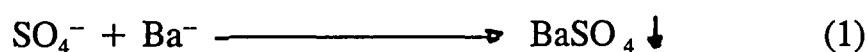
#### **4.4 Absortividad molar de las disoluciones de dicromato potásico. Medida experimental.**

Debemos comparar la sensibilidad del procedimiento analítico o la pendiente de la recta de calibrado, con el correspondiente valor teórico. El cálculo de este valor, requiere el conocimiento de la absortividad molar del dicromato potásico, entre otros parámetros. En el apartado anterior, indicábamos, que en las condiciones experimentales utilizadas en el procedimiento analítico, las disoluciones de Cr(VI), estaban formadas por el cromato ácido  $\text{HCrO}_4^-$  y el dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , con un predominio de la primera especie. Para saber si el desplazamiento del equilibrio cromato ácido/dicromato, provoca desviaciones de la ley de Beer, estudiaremos el cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo de concentraciones de Cr(VI) utilizado en la recta de calibrado, teniendo en cuenta que las absorbancias medidas a 350 nm, se encuentran entre 1.041 y 0.194 unidades de absorbancia.

Para la comprobación de la ley de Beer, prepararemos una serie de

patrones de concentración conocida de Cr(VI) y mediremos su absorbancia a 350 nm.

Los valores de la tabla 29,31 y 32, así como las figuras 2, 3 y 4 apartado 5.4 nos indican que la ley de Beer se cumple, teniendo en cuenta que no aparece ninguna tendencia definida de la absorbancia al aumentar la concentración de sulfato y por tanto, existe proporcionalidad entre la señal analítica (absorbancia) y la concentración del sulfato. Desgraciadamente esta conclusión solo es correcta en el caso de que las diferentes reacciones químicas que intervienen en el procedimiento analítico, no produzcan errores sistemáticos o desviaciones que se compesen entre ellos. Estas reacciones son por orden cronológico las siguientes:



En dos de estas reacciones, la (2) y la (4), participa el equilibrio cromato ácido/dicromato, mientras que las otras dos (1) y (3), son reacciones de precipitación. Si los patrones para la comprobación de la ley de Beer se preparan excluyendo la posibilidad de que se presenten las reacciones de precipitación, es decir, sin añadir ni el catión bario, ni el anión sulfato, quedarán eliminadas las causas de error sistemático que puedan producir las dos reacciones de precipitación, y en consecuencia sólo las reacciones de equilibrio del cromato ácido/dicromato, podrán ser las causantes de las desviaciones de la ley de Beer.

Es conveniente, que en la comprobación de la ley de Beer, los errores aleatorios, sean lo más parecido posible a los del procedimiento analítico estudiado. La supresión de las reacciones de precipitación, hace que se eliminen los errores relacionados con estas reacciones. No obstante, podemos mantener los errores aleatorios, procedentes de las medidas de volumen, reproduciendo en el procedimiento de comprobación de la ley de Beer, todas las medidas de volúmenes empleados en el procedimiento analítico.

## 4.5 Procedimiento de trabajo para comprobar la ley de Beer.

De acuerdo con lo indicado en el apartado anterior, se presenta de forma comparada, las operaciones seguidas en el procedimiento analítico y en el procedimiento de comprobación de la ley de Beer.(18-22).

| <u>Procedimiento analítico</u>  | <u>Comprobación de la ley de Beer</u>  |
|---|--|
| Adición de 50,40,30,20,10,5, 0 ml de disolución patrón de sulfato sódico $2,3233 \cdot 10^{-3}$ M   | Adición de 50,40,30,20,10,5 y 0 ml de disolución patrón de dicromato potásico, $1,159 \cdot 10^{-3}$ M,                                      |
| medidos con bureta de 50 ml, a un erlenmeyer de 100 ml, seguidos de la adición de 0,10, 20,30,40 y 50 ml respectivamente de agua bidestilada. | medidos con bureta de 50 ml a un erlenmeyer de 100 ml, seguidos de la adición de 0,10, 20,30,40 y 50 ml respectivamente de agua bidestilada. |
| Agitación magnetica, regu-  | Misma agitación que en el pro-   |

|  |   |
|--|---|
| lada, de modo que el remolino llegue a la barra. Adición de 5 ml de cloruro de bario $2,4 \cdot 10^{-2}$ M en ácido clorhídrico 0,5 M, con pipeta de doble enrase. | cedimiento analítico. Adición de 5 ml de ácido clorhídrico 0,548 M, utilizando la misma pipeta que en el procedimiento analítico, se utilizaba para añadir el cloruro de bario. |
| 15 minutos de agitación.   | Sin equivalencia en la comprobación de la ley de Beer.  |
| 15 de reposo.  | Sin equivalencia en la comprobación de la ley de Beer.  |
| Agitación magnética, de forma que el remolino se insinue apenas en la superficie del líquido. Se añaden 5 ml de dicromato  | Misma agitación que en el procedimiento analítico. Se añaden 5 ml de agua bidestilada, utilizando la misma pipeta que en el procedimiento analítico,                            |

|  |   |
|--|---|
| potásico $1,3 \cdot 10^{-2}$ M. con pipeta de doble enrase.                                    | se utilizaba para añadir el dicromato potásico. Este paso se realiza inmediatamente después |
| Adición de 3 ml de hidróxido amónico 3 M con 1 mg de $\text{Ca}^{++}$ /ml, con pipeta aforada. | de añadir el clorhídrico. Se añade el amoníaco como en el procedimiento analítico.          |
| 5 minutos de agitación.  | Sin equivalencia en la comprobación de la ley de Beer.                                      |
| 25 minutos de reposo   | Sin equivalencia en la comprobación de la ley de Beer.                                      |
| Filtración con papel Whatman nº 42.  | Sin equivalencia en la comprobación de la ley de Beer.                                      |
| 10 ml del filtrado, se pasan a un erlenmeyer de 50 ml.   | 10 ml de la disolución, se pasan a un erlenmeyer de 50 ml. Este paso sigue inmediatamente   |



te a la adición de amoníaco,  
parada la agitación.

|  |   |
|--|---|
| Adición al erlenmeyer de<br>50 ml de 10 ml de ácido<br>perclórico 0,25 N y 5 ml<br>vez removido, se mide la<br>absorbancia a 350 nm. | Exactamente lo mismo que en<br>procedimiento analítico.<br>de agua bidestilada. Una |
|--|---|

#### 4.5.1 Reactivos

**a.- Disolución de dicromato potásico  $1,159 \cdot 10^{-3}$  M : 0,3411**  
gr de dicromato potásico Panreac p.a. triturado, desecado una hora en la  
estufa a 150°C y conservado en un pesafiltros tapado, dentro de un desecador  
cargado con gel de sílice, se pesan hasta la cuarta decimal, se disuelven y  
enrasan a 1000 ml, en un matraz aforado.

**b.- Disolución de ácido clorhídrico 0,547 M : 53,8 ml de ácido**

clorhídrico de 32% y  $d=1,16$ , Merck p.a. art.319, a un matraz aforado de 1000 ml y diluido hasta la señal de enrase con agua bidestilada.

**c.- Amoníaco 3 M con 1 mg de  $\text{Ca}^{++}$  /ml** : Preparada en la forma descrita para el procedimiento analítico.

**d.- Acido perclórico 0,25 N**: Preparada en la forma descrita para el procedimiento analítico.

#### **4.5.2 Recta de calibrado**

Se obtiene mediante un cálculo de regresión sobre 24 valores experimentales. Cada valor supone dos determinaciones, una sobre disolución con un contenido conocido de dicromato potásico y la otra es la determinación en blanco, efectuada siempre de forma paralela a la del correspondiente patrón. El orden cronológico entre parejas patrón-blanco, se establece por sorteo, a fin y efecto de convertir en aleatorio cualquier error sistemático variable en el tiempo.

variable en el tiempo.

Los resultados experimentales se indican en la Tabla 9, y están expuestos en orden cronológico. La temperatura ambiente del laboratorio en este periodo de tiempo estuvo entre los 16 y 17°C, mientras se hacían las medidas.

En la tabla 10 se dan los valores de las absorbancias de los blancos, las absorbancias no corregidas y corregidas para cada dosis de dicromato potásico.

En la tabla 11 se indican las características estadísticas de los blancos.

En la tabla 12 se comparan las absorbancias de la dosis no corregida con las absorbancias corregidas.

En la tabla 13 se dan los valores de la pendiente y la ordenada en el origen, de la recta de calibrado, mediante un ajuste por mínimos cuadrados

de los valores de absorbancia no corregidas por el blanco y la dosis en micromols.

Un análisis de la varianza adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados, aparece en la tabla 14. En la suma de cuadrados para el modelo, sólo tenemos la suma debida al termino lineal del modelo, de aquí que solo se tenga un grado de libertad, pues sólo corresponde al termino de primer orden (bx).

En la tabla 15 se realiza un análisis de varianza de los residuos de la absorbancia corregidas frente a la dosis de dicromato potásico. Se aplica un nivel de confianza del 95%

La tabla 16 nos muestra los límites de las medias de los residuos de las absorbancias corregidas respecto a la dosis para un nivel de significación del 95%

En la tabla 17, tenemos los valores de la pendiente y la ordenada en el

origen, de la recta de calibrado, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de la absorbancia corregida por el blanco y la dosis en micromols. Nivel de confianza del 95%

Un análisis de la varianza adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados, aparece en la tabla 18. En la suma de cuadrados para el modelo, sólo tenemos la suma debida al termino lineal del modelo, de aquí que sólo se tenga un grado de libertad, pues sólo corresponde al termino de primer orden (bx).

En la tabla 19 se indican los límites de las absortividades molares respecto a la dosis para un nivel de significación del 95%.

La figura 1 nos representa la recta de regresión de los valores de la absorbancia corregida frente a la dosis en micromols de dicromato potásico, especificando los niveles del 99 y 95% de confianza.

La figura 2 nos representa los valores de los residuos de las

absorbancias corregidas frente a la dosis de dicromato potásico.

La figura 3 nos representa los residuos de las absorbancias corregidas del dicromato potásico frente a los valores predichos por la recta de regresión de estas absorbancias.

La figura 4 nos representa los intervalos de las medias de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de dicromato potásico.

Tabla 9

Valores de la absorbancia, frente a la dosis en orden cronológico

| nº de orden | ml de $K_2Cr_2O_7$<br>$1,159 \cdot 10^{-3} M$ | Absorbancias |         |
|-------------|---|--------------|---------|
|             |   | Patrón       | Blancos |
| 1           | 40  | 0,818        | 0,013   |
| 2           | 20  | 0,431        | 0,010   |
| 3           | 40  | 0,813        | 0,010   |
| 4           | 50  | 0,972        | 0,009   |
| 5           | 30  | 0,631        | 0,008   |
| 6           | 20  | 0,431        | 0,009   |
| 7           | 5   | 0,119        | 0,009   |
| 8           | 30  | 0,629        | 0,009   |
| 9           | 5   | 0,115        | 0,014   |
| 10          | 30  | 0,629        | 0,004   |
| 11          | 20  | 0,431        | 0,006   |
| 12          | 5   | 0,112        | 0,004   |
| 13          | 10  | 0,222        | 0,008   |
| 14          | 10  | 0,228        | 0,009   |
| 15          | 10  | 0,222        | 0,004   |
| 16          | 40  | 0,811        | 0,005   |
| 17          | 10  | 0,225        | 0,009   |
| 18          | 5   | 0,120        | 0,009   |
| 19          | 40  | 0,810        | 0,009   |
| 20          | 50  | 0,980        | 0,008   |
| 21          | 30  | 0,631        | 0,008   |
| 22          | 50  | 0,970        | 0,009   |
| 23          | 50  | 0,970        | 0,008   |
| 24          | 20  | 0,430        | 0,009   |

Tabla 10

Absorbancia de los blancos, de la dosis y corregida para los 24 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols.

| n° Bloque | n° deter. | dosi micromol | A <sub>B</sub> | A <sub>X</sub> | A <sub>X</sub> - A <sub>B</sub> |
|-----------|-----------|---------------|----------------|----------------|---------------------------------|
| 1         | 1         | 57,96         | 0,009          | 0,972          | 0,963                           |
|           | 2         |               | 0,009          | 0,970          | 0,961                           |
|           | 3         |               | 0,008          | 0,980          | 0,972                           |
|           | 4         |               | 0,008          | 0,970          | 0,962                           |
| 2         | 1         | 5,796         | 0,009          | 0,120          | 0,111                           |
|           | 2         |               | 0,014          | 0,115          | 0,101                           |
|           | 3         |               | 0,009          | 0,119          | 0,110                           |
|           | 4         |               | 0,004          | 0,112          | 0,106                           |
| 3         | 1         | 46,37         | 0,005          | 0,811          | 0,806                           |
|           | 2         |               | 0,011          | 0,813          | 0,802                           |
|           | 3         |               | 0,013          | 0,818          | 0,805                           |
|           | 4         |               | 0,009          | 0,810          | 0,801                           |
| 4         | 1         | 11,59         | 0,004          | 0,222          | 0,218                           |
|           | 2         |               | 0,008          | 0,222          | 0,214                           |
|           | 3         |               | 0,009          | 0,225          | 0,216                           |
|           | 4         |               | 0,009          | 0,228          | 0,219                           |
| 5         | 1         | 34,78         | 0,008          | 0,631          | 0,623                           |
|           | 2         |               | 0,004          | 0,629          | 0,625                           |
|           | 3         |               | 0,008          | 0,631          | 0,623                           |
|           | 4         |               | 0,009          | 0,629          | 0,620                           |
| 6         | 1         | 23,19         | 0,009          | 0,430          | 0,429                           |
|           | 2         |               | 0,009          | 0,431          | 0,422                           |
|           | 3         |               | 0,010          | 0,431          | 0,421                           |
|           | 4         |               | 0,006          | 0,431          | 0,422                           |



Tabla 11

## Características estadísticas de los blancos

| n° obser.   | Media | Varianza             | Des. típica          |
|---|-------|----------------------|----------------------|
| 24  | 0,008 | $6,16 \cdot 10^{-6}$ | $2,48 \cdot 10^{-3}$ |
| <p>Para un nivel de significación del <b>95%</b> la media de las absorbancias de los blancos se encuentran entre:</p> <p style="text-align: center;">0,007..... 0,009</p>   |       |                      |                      |
| <p>Hipótesis 0 (H0) que la media = 0<br/> Hipótesis 1 (H1) que la media <math>\neq</math> 0<br/> alfa = 0,05</p> <p style="text-align: center;"><b>t = 16,33</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Area = <math>2,94 \cdot 10^{-14}</math></b></p> <p style="text-align: center;"><b>Se rechaza la H0</b></p> |       |                      |                      |

Tabla 12

Comparación entre las absorbancias de la dosis no corregida y la absorbancia de la dosis corregida.

| Estadístico  | Absor. no corr. | Absor. corr. | Ponderado |
|--|-----------------|--------------|-----------|
| n° observ.   | 24              | 24           | 48        |
| Media  | 0,531           | 0,522        | 0,527     |
| Varianza   | 0,098           | 0,098        | 0,098     |
| Des. típica  | 0,313           | 0,313        | 0,313     |
| <p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p style="padding-left: 40px;">Igual varianza <math>M1 - M2</math> -0,173.....0,190</p> <p style="padding-left: 40px;">Desigual varianza <math>M1 - M2</math> -0,173.....0,190</p>                               |                 |              |           |
| <p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p style="padding-left: 40px;"><math>M1 - M2</math> 0,433.....2,31</p>  |                 |              |           |
| <p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0<br/> Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias <math>\neq</math> 0<br/> alfa = 0,05</p> <p style="padding-left: 40px;"><math>t = 0,093</math></p> <p style="padding-left: 40px;">Area = 0,926</p> <p style="padding-left: 40px;"><b>No se rechaza la H0</b></p> |                 |              |           |

Tabla 13

Análisis de regresión. Modelo lineal:  $y = a + bx$

Variable dependiente: absorbancia dosis no corregida.

Variable independiente: dosis en micromols

| Parámetro | Valor estimado | Error estandar       | T     | Probabilidad         |
|-----------|----------------|----------------------|-------|----------------------|
| O. origen | 0,034          | $6,23 \cdot 10^{-3}$ | 5,55  | $1,40 \cdot 10^{-5}$ |
| Pendiente | 0,0166         | $1,77 \cdot 10^{-4}$ | 93,57 | 0                    |

Coficiente de correlación: 0,9987

R-Cuadrado: 99,75%

Error standart de la estimación: 0,016

Tabla 14

Análisis de varianza de la regresión

| Parámetro | Suma de cuadr.       | gr. liber. | Cuadr. medio        | F      | Proba |
|-----------|----------------------|------------|---------------------|--------|-------|
| Modelo    | 2,245                | 1          | 2,245               | 8749,3 | 0,00  |
| Error     | $5,64 \cdot 10^{-3}$ | 22         | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | ----   | ----  |

Tabla 15

Análisis de la varianza de los valores de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis.

Intervalo de confianza del 95%

| Causa de la<br>variación | Suma de<br>cuadrados | Grados de<br>libertad | Cuadrado<br>medio   | F    | Prob  |
|--------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|------|-------|
| Entre grupos             | $5,5 \cdot 10^{-3}$  | 5                     | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 88,4 | 0,000 |
| Dentro grupos            | $1,7 \cdot 10^{-4}$  | 18                    | $9,7 \cdot 10^{-6}$ |      |       |

Tabla 16

Medias de los residuos de las absorbancias no corregidas frente a la dosis.

| dosis<br>micromols | n°<br>medidas | Error<br>media | Error<br>estandar | Intervalo de las medias<br>95% de confianza |        |
|--------------------|---------------|----------------|-------------------|---|--------|
| 5,80               | 4             | -0,017         | 0,0023            | -0,020                                      | -0,013 |
| 11,59              | 4             | -0,003         | 0,0012            | -0,006                                      | 0,001  |
| 23,19              | 4             | 0,012          | 0,0018            | 0,008                                       | 0,016  |
| 34,78              | 4             | 0,020          | 0,0010            | 0,016                                       | 0,023  |
| 46,37              | 4             | 0,009          | 0,0012            | 0,005                                       | 0,013  |
| 57,96              | 4             | -0,022         | 0,0025            | -0,025                                      | -0,018 |

Tabla 17

Análisis de regresión. Modelo lineal:  $y = a + bx$

Variable dependiente: absorbancia dosis corregida.

Variable independiente: dosis en micromols

| Parámetro | Valor estimado | Error estandar       | T     | Probabilidad         |
|-----------|----------------|----------------------|-------|----------------------|
| O. origen | 0,026          | $6,33 \cdot 10^{-3}$ | 4,18  | $3,90 \cdot 10^{-4}$ |
| Pendiente | 0,0165         | $1,80 \cdot 10^{-4}$ | 91,97 | 0                    |

Coefficiente de correlación: 0,9987

R-Cuadrado: 99,74%

Error standart de la estimación: 0,016

Tabla 18

Análisis de variancia de la regresión

| Parámetro | Suma de cuadr.       | gr. liber. | Cuadr. medio        | F      | Proba |
|-----------|----------------------|------------|---------------------|--------|-------|
| Modelo    | 2,242                | 1          | 2,242               | 8436,3 | 0,00  |
| Error     | $5,88 \cdot 10^{-3}$ | 22         | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | ----   | ----  |

Tabla 19

Intervalo de las absorptividades molares medias para cada dosis con un nivel de significación del 95%

| dosis | Absorptividad molar |      |
|-------|---------------------|------|
| 5,80  | 2844                | 3008 |
| 11,59 | 2844                | 2919 |
| 23,19 | 2755                | 2785 |
| 34,78 | 2681                | 2710 |
| 46,37 | 2606                | 2621 |
| 57,96 | 2487                | 2502 |

Figura 1

Regression of andicromat on ddicromat

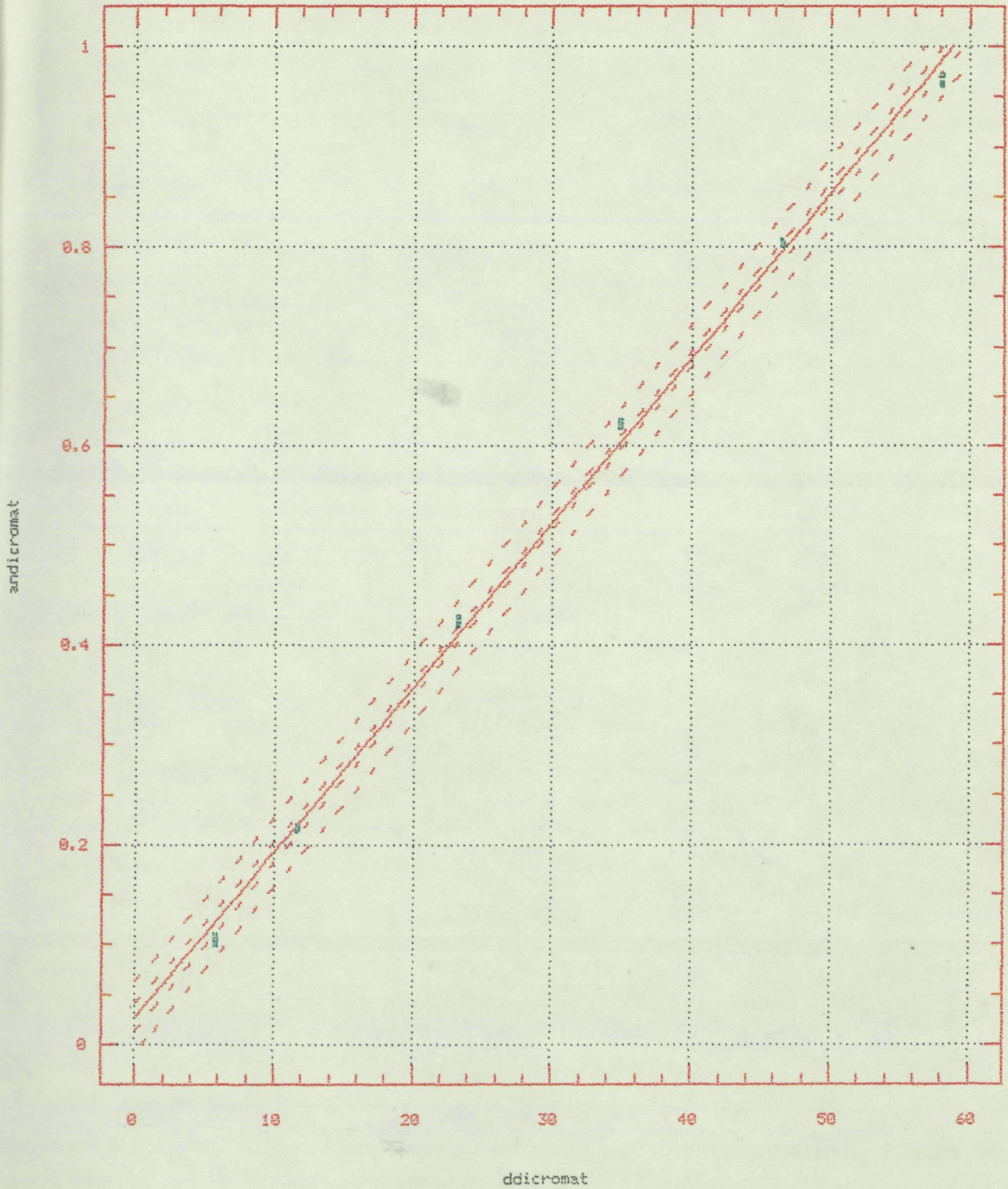


Figura 2

Regression of andicromat

(X 1E-3)

on ddicromat

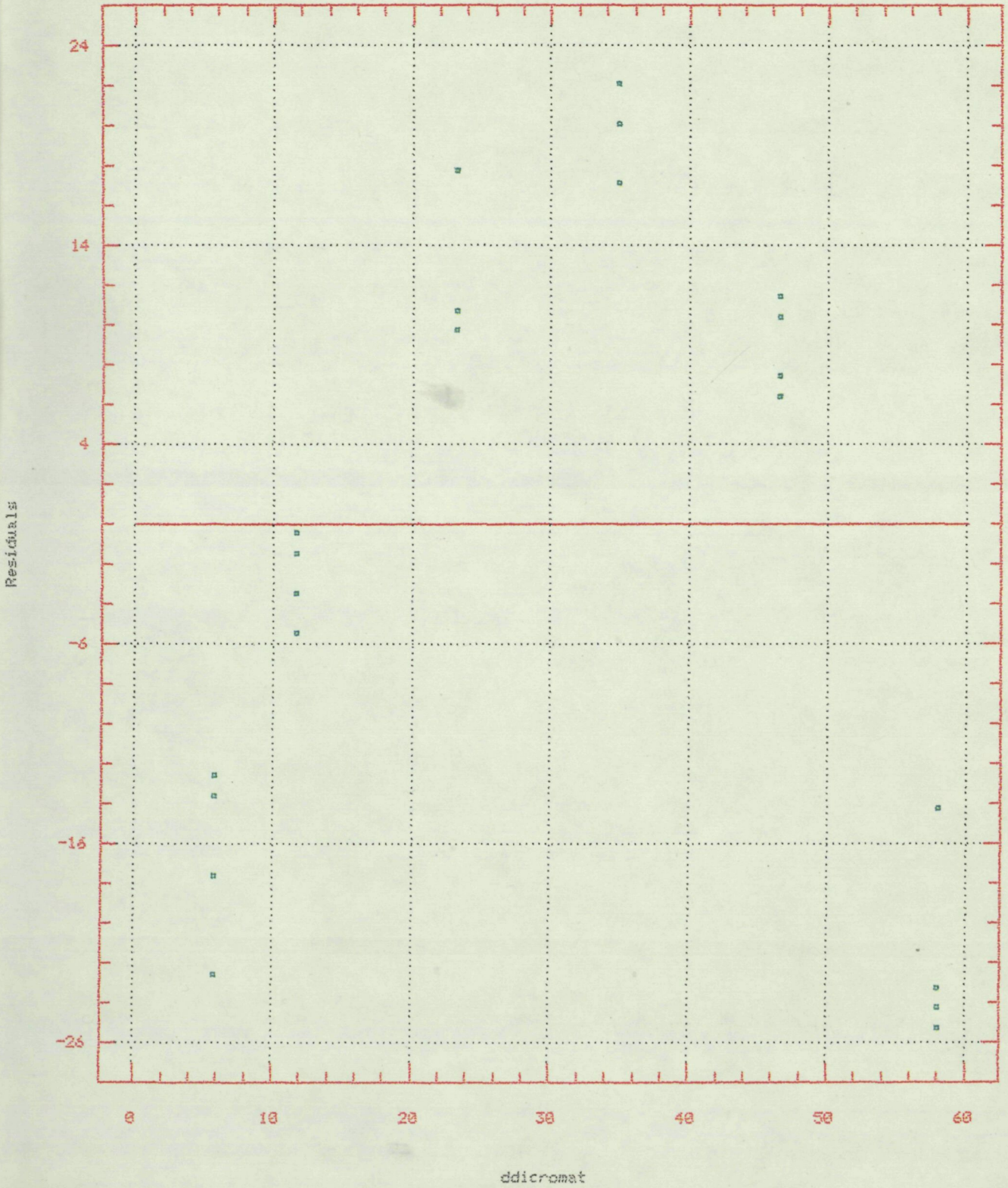




Figura 3

Residual Plot for reddicrom

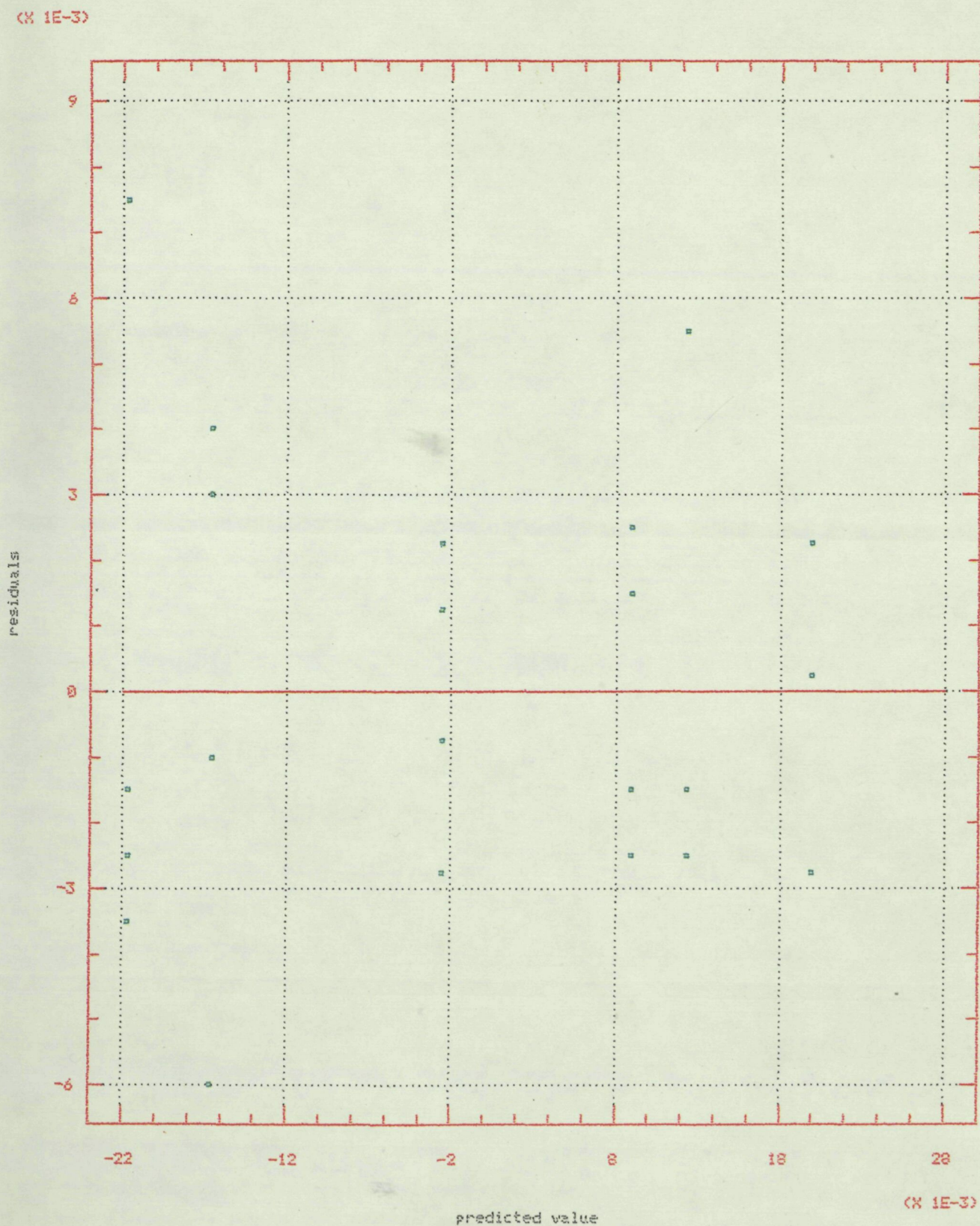
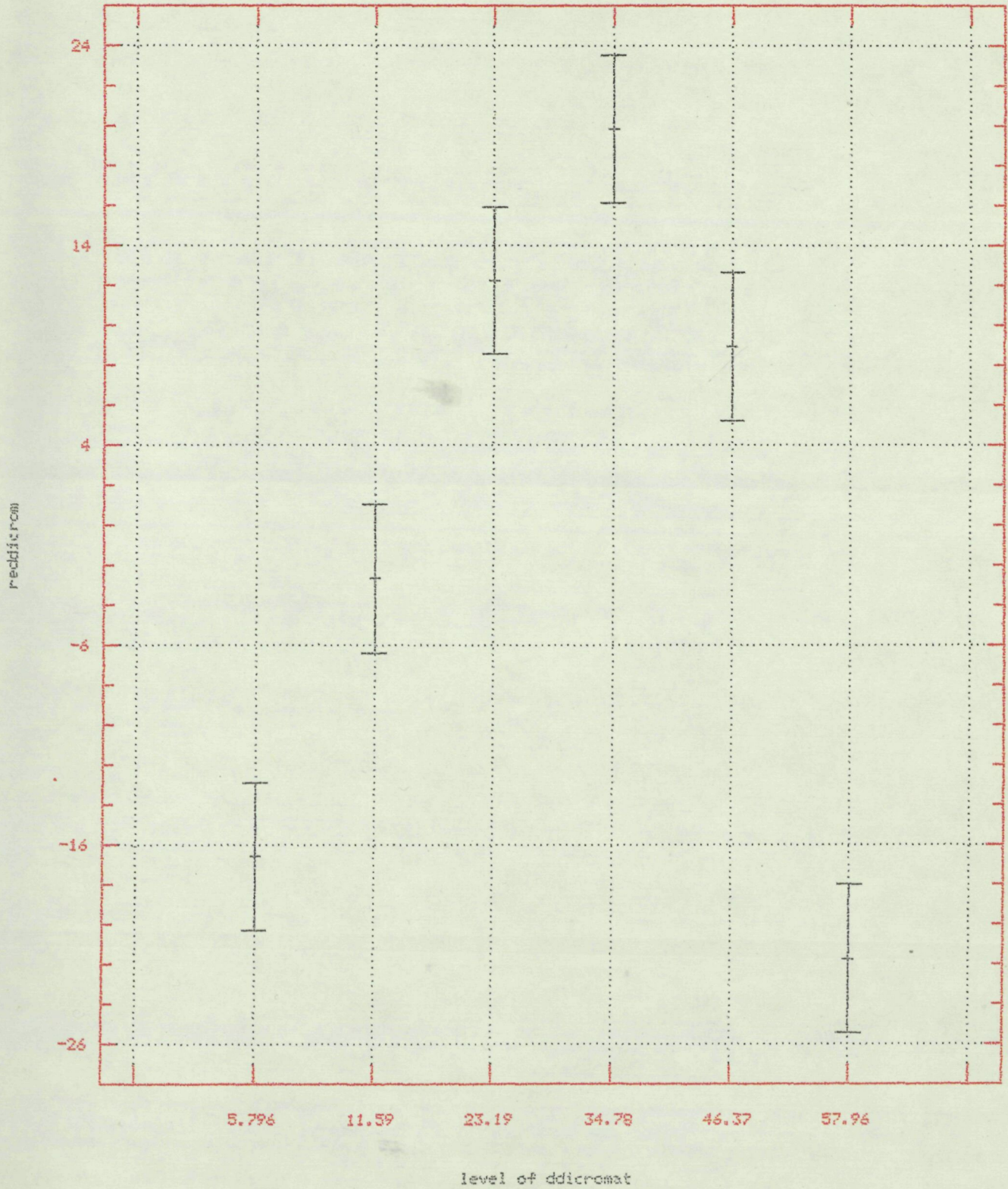


Figura 4

95 Percent Confidence

Intervals for Factor Means

(X 1E-3)



### 4.5.3 Conclusiones

De la tabla 11 se observa que no se cumple la hipótesis cero de que la media sea igual a cero. El valor de  $t$  encontrado implica que una desviación del cero como la dada sólo puede ocurrir debido al azar alrededor del 3 por  $10^{-14}$ , por tanto se rechaza la hipótesis cero y los blancos son totalmente distinguibles del cero.

De la tabla 12 deducimos que las absorbancias corregidas y no corregidas son poblaciones de igual varianza y que la diferencia de medias es igual a cero, puesto que una desviación como la dada podría ocurrir por azar en el 92,6% de las veces. Podemos pues trabajar con las absorbancias no corregidas, puesto que son poblaciones de igual varianza e igual media.

En la tabla 13 se observa que el valor del estadístico  $t$ -student para la pendiente tiene un valor muy alto y por tanto se rechaza la hipótesis cero de que la pendiente  $b_1 = 0$  indicando la adecuación del modelo de regresión. El contraste de hipótesis para la ordenada en el origen no nos importa, puesto

que tal como ya dijimos la ley de Beer no tiene porque cumplirse a concentraciones pequeñas.

En la tabla 14 se observa que el valor del estadístico F para el coeficiente de correlación es muy elevado, lo que nos lleva a niveles de significación de cero, lo que indica que la hipótesis cero debe rechazarse y por tanto podemos creer en la bondad del ajuste de la recta de regresión.

En la tabla 15 observamos que no se cumple la hipótesis  $H_0$  para los residuos de las absorbancias en función de la dosis de dicromato es decir, que la aportación del termino de presencia de dicromato a ciertos niveles (1,2,3,4,5 y 6) no es cero, en consecuencia no podemos decir que los residuos son los mismos para cualquier nivel de concentración del ión sulfato, podemos pues afirmar que el error depende de la concentración del ión sulfato, no todos los errores son iguales sino que dependen de la concentración.

En la tabla 16 se observa que para un nivel de confianza del 95% las distintas medias de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis

de dicromato, no están todas en el intervalo de las medias, confirmación ya expresada en el párrafo anterior de que el valor de los residuos de forma general depende del valor de la dosis de dicromato potásico y por tanto obtendremos distintas absorptividades molares en función de la dosis, tal como se puede observar en la tabla 19.

## **5 . C O M P R O B A C I O N   D E   L A S C A R A C T E R I S T I C A S   D E   E X A C T I T U D   Y P R E C I S I O N ,   R E L A T I V A S   A L P R O C E D I M I E N T O .**

### **5.1 Procedimiento analítico**

Utilizando una bureta calibrada de 50 ml, se colocan en un matraz erlenmeyer de 100 ml, limpio y seco, 50 ml de agua bidestilada en el caso del ensayo en blanco, ó 50, 5, 40, 10, 30 y 20 ml de disolución patrón de sulfato

sódico, mezclados respectivamente con 0, 45, 10, 40, 20 y 30 ml de agua bidestilada en el caso de obtención de puntos para la recta de calibrado. Con ayuda de un agitador magnético que actúa sobre una barra lisa recubierta de teflon, de 19 mm de largo por 7-8 mm de ancho, se consigue una agitación regulada de modo que el remolino formado en la superficie del líquido llegue justo a la barra en rotación. En estas condiciones se añaden 5 ml de disolución de cloruro de bario  $2,4 \cdot 10^{-2}$  M en ácido clorhídrico 0,50 M, con una pipeta aforada.

Efectuada la adición de cloruro de bario, se mantiene la agitación durante 15 minutos, pasados los cuales se interrumpe y se deja la disolución en reposo durante otros 15 minutos. Puesto de nuevo en marcha el agitador magnético, aunque con velocidad menor, de modo que ahora el remolino se insinue apenas en la superficie del líquido, añadimos 5 ml de dicromato potásico  $1,3 \cdot 10^{-2}$  M, igual como se hizo con la disolución de cloruro de bario y, seguidamente, 3 ml (pipeta graduada) de amoníaco 3 N. Mantenemos la agitación durante 5 minutos y, pasados estos, la interrumpimos dejando reposar durante 25 minutos.

Mientras tanto, se prepara un filtro de papel en un embudo de vidrio de vastago corto, utilizando papel de filtro Whatman 42 de 11,0 cm, que se dispone sobre el embudo de vidrio como para una gravimetría clásica, pero fijandolo con ayuda de la disolución a filtrar y ajustandolo a las paredes del embudo con una varilla de vidrio. Los 10 primeros ml de filtrado se desechan, los 10 siguientes recogidos en un segundo colector (tubo de ensayo) limpio y seco, se utilizan para lavar la pipeta aforada de 10 ml, y del resto de filtrado, recogido en un tercer colector limpio y seco, se toman 10 ml y se pasan a un erlenmeyer de 100 ml, limpio y seco, en donde se mezclan con 10 ml de ácido perclórico 0,25 N y 5 ml de agua.

Después de mezclar bien el contenido del erlenmeyer, se lava con el una cubeta de cuarzo de 10 mm, se llena con la disolución y se mide la absorbancia a 350 nm en el espectrofotómetro Bausch & Lomb "spectronic 700" UV/V. Como disolución de referencia se utiliza agua bidestilada. El espectrofotómetro se ajusta a cero antes de cada serie de medidas efectuadas de forma sucesiva e inmediata, atendiendo a que cada cubeta (referencia y muestra) sea atravesada siempre por el correspondiente haz luminoso y que

la posición de las caras ópticas de las cubetas respecto al sentido del haz sea siempre la misma.

## 5.2 Reactivos

### **a.- Disolución patrón de sulfato sódico $2,3233 \cdot 10^{-3}$ M:**

0,3300 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a  $105^{\circ}\text{C}$  y conservado seco sobre gel de sílice, se pesan exactamente hasta la cuarta decimal, se disuelven en agua bidestilada y se diluyen a enrase en un matraz aforado de 1000 ml.

**b.- Disolución de cloruro de bario  $2,4 \cdot 10^{-2}$  M en ácido clorhídrico 0,50 M:** 5,8627 gr de cloruro de bario con dos moléculas de agua de hidratación Merck p.a., art. 1719, pesados hasta la cuarta decimal, se disuelven en agua bidestilada y se pasan a un matraz aforado de 1000 ml, en donde se añaden 49,11 ml de ácido clorhídrico del 32%  $d=1,16$  Merck p.a. art. 319, diluyendo finalmente a enrase con agua bidestilada.



**c.- Disolución de dicromato potásico  $1,3 \cdot 10^{-2}$  M : 3,8246 gr**

de dicromato potásico Panreac p.a. triturado, desecado una hora en la estufa a  $150^{\circ}\text{C}$  y conservado en un pesafiltros tapado, dentro de un desecador cargado con gel de sílice, se pesan hasta la cuarta decimal, se disuelven y enrasan a 1000 ml, en un matraz aforado.

**d.- Disolución de amoníaco 3 N con 1 mg de  $\text{Ca}^{2+}$  /ml: 1,25**

gr de carbonato calcico Merck p.a., art. 2066, se tratan en un vaso de precipitados de 100 ml con 5 ml de ácido clorhídrico del 32%  $d=1,16$ , Merck p.a., art. 319, diluidos con 5 ml de agua bidestilada. El ácido diluido (1:1), se añade poco a poco sobre el carbonato calcico, se tapa el vaso de precipitados con un vidrio de reloj y se evapora la disolución a sequedad. Se deja enfriar, y una vez está suficientemente frio como para poder cogerlo con las manos, se disuelve el residuo con agua bidestilada y se pasa cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 500 ml, en donde se añaden 112 ml de amoníaco del 25%,  $d=0,91$ , Merck p.a., art. 5432, diluyendo finalmente a enrase con agua bidestilada.

**e.- Disolución de ácido perclórico 0,25 N:** 21,0 ml de ácido perclórico del 70%,  $d=1,67$ , Merck p.a., art.514, se colocan en un matraz aforado de 1000 ml y se diluyen hasta el enrase con agua bidestilada.

**f.- Agua bidestilada:** Se destila agua desionizada comercial, en un aparato totalmente de vidrio y con calefacción eléctrica.

### **5.3 Recta de calibrado en los bloques de control**

En primer lugar, se realizan las medidas sobre los dos bloques de control, el bloque de mayor concentración de sulfato sódico y el de menor concentración, para saber si la función obtenida, supera los requisitos previos de linealidad, de acuerdo con la ley de Beer. Si los resultados de los bloques de control, superan los requisitos, se realizan los otros cuatro bloques.

Los resultados experimentales de los dos bloques de control, se recogen en la tabla 20, presentados en orden cronológico. La temperatura ambiente del laboratorio en este periodo de tiempo, estuvo entre los 17 y 18°C, mientras

se realizaban las medidas. En la tabla 21, se presentan los resultados experimentales de los bloques de control, ordenados, e incluyendo, el valor  $A$  de la absorbancia neta, que es la señal analítica (absorbancia bruta tal como resulta de aplicar el procedimiento analítico a la disolución patrón correspondiente menos la absorbancia del blanco), el valor  $K$  denominado constante del procedimiento ( $K = n/A$ ) de cada cuatro determinaciones sobre patrones de la misma concentración y la estimación de la desviación típica del valor de  $K$ .

### 5.3.1 Ensayo de discrepantes

Realizamos para los valores de la tabla 21, un ensayo de discrepantes tal como indicábamos en el apartado 4.2

Tomamos como valor sospechoso del bloque 1 el valor de  $K=122$ . El analítico calculado es  $a = 1,720$ , los valores  $r$  de Nalinov son los siguientes:

$$r(95,0\% ; 2) = 1,645$$

$$r(99,0\% ; 2) = 1,715$$

$$r(99,9\% ; 2) = 1,730$$

En consecuencia, como el analítico, se encuentra entre  $r$  99,0% y 99,9%, es un discrepante significativo.

Tomamos como valor sospechoso del bloque 2, el valor de  $K = 107,5$ . El analítico calculado es  $a = 1,373$ , que comparado con los valores de  $r$  anteriormente buscados, nos indica que no es un discrepante.

Se sustituye el valor discrepante por la media de los otros tres valores, quedando la tabla 20, tal como se indica en la tabla 22.

### **5.3.2 Linealidad de los bloques de control(23)**

Las condiciones para la significación que deben cumplir los bloques de control son:

$$a.- A_{x2} \text{ media} / A_{b2} \text{ media} = > 2$$

Esta condición, pretende que el blanco sea pequeño, o al menos lo más estable posible. Se realiza sobre el bloque de control inferior, puesto que en este, siempre tendrán más efecto los errores. En el caso que sea  $\geq 2$ , no es necesario considerar la condición b siguiente

b.-  $V_{Kb1}$  y  $V_{Kb2}$  menores que 10

Esta condición, amplía la condición a y se debe aplicar siempre que el valor de la condición a sea menor que 2. Al valor  $V = (\text{Desviación típica}/\text{media}) * 100$ , se le denomina coeficiente de variación.

c.-  $V_{Kx2} < 25\%$  relativo

Esta condición, se aplica, para determinar si el límite inferior se confunde con el blanco; si la dispersión relativa es más elevada que el 25% relativo, el valor medio de los resultados del bloque de control inferior, se puede confundir con los blancos; en este caso se debería pasar a un valor más elevado del límite inferior.

d.-  $2^*$  por el valor absoluto de  $(K_1 \text{ media} - K_2 \text{ media}) / (S_{K_1}^2 + S_{K_2}^2)^{1/2} < t$

siendo  $t = 5,84$  para el 99% y  $f = 3$ .

Esta es la condición de linealidad de la función analítica estudiada.

Las características muestrales correspondientes a ambos bloques de control, con los valores de la tabla 24, son las siguientes:

Bloque 1  $L_1 = 4$   $A_{b1} \text{ media} = 0,09075$   $A_{x1} \text{ media} = 1,03075$

$S_{b1} = 0,0000009$   $S_{x1} = 0,0000009$

$V_{Kb1} = 0,00099\%$   $V_{Kx1} = 0,00008\%$

Bloque 2  $L_2 = 4$   $A_{b2} \text{ media} = 0,09625$   $A_{x2} \text{ media} = 0,198$

$S_{b2} = 0,00377$   $S_{x2} = 0,0027$

$V_{Kb2} = 3,92\%$   $V_{Kx2} = 1,37\%$

Al aplicar las condiciones para la significación a las características muestrales correspondientes a los dos bloques de control, tendremos:

Condición a:  $= 2,06$

Se cumple

Condición c:  $V_{K\alpha} = 1,37\%$  relativo      Se cumple

Condición d: 2 multiplicado por el valor absoluto de  $(123,6 - 114,4)/5,77$   
 $= 3,19 < 5,84$       Se cumple

De acuerdo con las condiciones de significación, tendremos para los dos bloques de control las siguientes características:

Los blancos son pequeños, o al menos son estables

El límite inferior es lo suficientemente alto como para no confundirse con los blancos.

La función analítica, supera los requisitos previos de linealidad, de acuerdo con la ley de Beer.

Tabla 20

Absorbancias a 350 nm de las disoluciones que resultan de aplicar el procedimiento analítico a los dos bloques de control.

| n° de orden | ml de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>2,3233.10 <sup>-3</sup> M | Absorbancias |         |
|-------------|--|--------------|---------|
|             |  | Patrón       | Blancos |
| 1           | 50   | 1,031        | 0,090   |
| 2           | 5,0  | 0,199        | 0,101   |
| 3           | 5,0  | 0,194        | 0,097   |
| 4           | 50   | 1,030        | 0,090   |
| 5           | 50   | 1,041        | 0,089   |
| 6           | 50   | 1,031        | 0,091   |
| 7           | 5,0  | 0,200        | 0,092   |
| 8           | 5,0  | 0,199        | 0,101   |



Tabla 21

Absorbancias netas a 350 nm calculadas a partir de los datos de la tabla 9, para las distintas concentraciones de ión sulfato utilizadas en los bloques de control.

| n° de bloque | dosis micromol | i | $A_b$ | $A_x$ | A     | K     | K media | $S_K$ |
|--------------|----------------|---|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| 1            | 116,16         | 1 | 0,090 | 1,030 | 0,940 | 123,6 |         |       |
|              |                | 2 | 0,089 | 1,041 | 0,952 | 122,0 |         |       |
|              |                | 3 | 0,091 | 1,031 | 0,940 | 123,6 |         |       |
|              |                | 4 | 0,091 | 1,031 | 0,940 | 123,6 | 123,2   | 0,80  |
| 2            | 11,616         | 1 | 0,101 | 0,199 | 0,098 | 118,5 |         |       |
|              |                | 2 | 0,095 | 0,199 | 0,104 | 111,7 |         |       |
|              |                | 3 | 0,097 | 0,194 | 0,097 | 119,7 |         |       |
|              |                | 4 | 0,092 | 0,200 | 0,108 | 107,5 | 114,4   | 5,77  |

Tabla 22

Absorbancias netas a 350 nm calculadas a partir de los datos de la tabla 10, para las distintas concentraciones de ión sulfato utilizadas en los bloques de control.

| n° de bloque | dosis micromol | i | A <sub>b</sub> | A <sub>x</sub> | A     | K     | K media | S <sub>K</sub> |
|--------------|----------------|---|----------------|----------------|-------|-------|---------|----------------|
| 1            | 116,16         | 1 | 0,090          | 1,030          | 0,940 | 123,6 |         |                |
|              |                | 2 | 0,091          | 1,031          | 0,940 | 123,6 |         |                |
|              |                | 3 | 0,091          | 1,031          | 0,940 | 123,6 |         |                |
|              |                | 4 | 0,091          | 1,031          | 0,940 | 123,6 | 123,6   | 0,00           |
| 2            | 11,616         | 1 | 0,101          | 0,199          | 0,098 | 118,5 |         |                |
|              |                | 2 | 0,095          | 0,199          | 0,104 | 111,7 |         |                |
|              |                | 3 | 0,097          | 0,194          | 0,097 | 119,7 |         |                |
|              |                | 4 | 0,092          | 0,200          | 0,108 | 107,5 | 114,4   | 5,77           |

## 5.4 Recta de calibrado

Se obtiene mediante un cálculo de regresión sobre 24 valores experimentales. Cada valor supone dos determinaciones, una sobre disolución con un contenido conocido de sulfato sódico y la otra es la determinación en blanco, efectuada siempre de forma paralela a la del correspondiente patrón. El orden cronológico entre parejas patrón-blanco, se establece por sorteo, a fin y efecto de convertir en aleatorio cualquier error sistemático variable en el tiempo.

Los resultados experimentales se indican en la Tabla 23, presentados en orden cronológico. La temperatura ambiente del laboratorio en este periodo de tiempo estuvo entre los 17 y 18°C, mientras se hacían las medidas.

Calcularemos la pendiente y la ordenada en el origen, de la recta de calibrado, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de absorbancia no corregidas por el blanco y la dosis en micromols de la tabla 24, que se dan en la tabla 27.

En la tabla 31, tenemos los valores de la pendiente y la ordenada en el origen, de la recta de calibrado, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de la absorbancia corregida por el blanco y la dosis en micromols. Nivel de confianza del 95%

Las tablas 28 y 32 presentan un análisis de varianza de la regresión de las absorbancias no corregidas y corregidas frente a la dosis en micromols de sulfato. En la suma de cuadrados para el modelo, sólo tenemos la suma debida al termino lineal del modelo, de aquí que sólo se tenga un grado de libertad, pues sólo corresponde al termino de primer orden (bx).

Las sumas de cuadrados de los valores observados  $y_u$ , los valores estimados  $y_{estimados}$  y los residuos ( $y_u - y_{estimados}$ ) son la base para el análisis de la varianza realizado.

La suma de cuadrados de los residuos, se puede dividir en dos que corresponderían a la "falta de ajuste" y el "error puro". El error puro,

corresponde a la suma de cuadrados asociada con los experimentos repetidos, es una parte de la suma de cuadrados residual y es una medida del error experimental puro. La parte restante de la suma de cuadrados residual corresponde a la falta de ajuste. Así, una comparación de los cuadrados medios, puede servir para comprobar la falta de ajuste.

En la tabla 25 se indican las características estadísticas de los blancos, con la hipótesis cero de que la media sea igual a cero, el valor de  $t$  encontrado implica que una desviación del cero como la dada solo puede ocurrir debido al azar alrededor de 0 veces (o cantidad muy pequeña), por tanto se rechaza la hipótesis cero y los blancos son totalmente distinguibles del cero.

En la tabla 26 se comparan las absorbancias de la dosis no corregida con las absorbancias corregidas, podemos decir que son poblaciones de igual varianza y que la diferencia de medias es igual a cero, puesto que una desviación como la dada podría ocurrir por azar en el 27,4% de las veces. Podemos pues trabajar con las absorbancias no corregidas, puesto que son poblaciones de igual varianza e igual media.

En la tabla 29 se realiza un análisis de varianza de los residuos de la absorbancia corregidas frente a la dosis de dicromato potásico. Se aplica un nivel de confianza del 95%

La tabla 30 nos muestra los límites de las medias de los residuos de las absorbancias corregidas respecto a la dosis para un nivel de significación del 95%.

En la tabla 33, se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%.

La figura 5 nos representa la recta de regresión de los valores de la absorbancia corregida frente a la dosis en micromols de sulfato sódico, especificando los niveles del 99 y 95% de confianza.

La figura 6 nos representa los valores de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfato sódico.

La figura 7 nos representa los residuos de las absorbancias corregidas del sulfato sódico frente a los valores predichos por la recta de regresión de estas absorbancias.

La figura 8 nos representa los intervalos de las medias de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfato sódico.

Tabla 23

Absorbancias a 350 nm de las disoluciones que resultan de aplicar el procedimiento analítico a disoluciones con diferentes contenido de sulfato sódico.

| n° de orden | ml de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>2,3233.10 <sup>-3</sup> M | Absorbancias |         |
|-------------|--|--------------|---------|
|             |  | Patrón       | Blancos |
| 1           | 50   | 1,031        | 0,090   |
| 2           | 5,0  | 0,199        | 0,101   |
| 3           | 5,0  | 0,194        | 0,097   |
| 4           | 50   | 1,030        | 0,090   |
| 5           | 50   | 1,041        | 0,089   |
| 6           | 50   | 1,031        | 0,091   |
| 7           | 5,0  | 0,200        | 0,092   |
| 8           | 5,0  | 0,199        | 0,101   |
| 9           | 30   | 0,720        | 0,098   |
| 10          | 30   | 0,718        | 0,099   |
| 11          | 30   | 0,724        | 0,101   |
| 12          | 20   | 0,511        | 0,092   |
| 13          | 10   | 0,325        | 0,100   |
| 14          | 10   | 0,302        | 0,098   |
| 15          | 20   | 0,504        | 0,099   |
| 16          | 40   | 0,886        | 0,125   |
| 17          | 20   | 0,518        | 0,092   |
| 18          | 40   | 0,885        | 0,100   |
| 19          | 10   | 0,310        | 0,108   |
| 20          | 20   | 0,517        | 0,109   |
| 21          | 10   | 0,305        | 0,094   |
| 22          | 40   | 0,886        | 0,099   |
| 23          | 30   | 0,740        | 0,110   |
| 24          | 40   | 0,889        | 0,106   |



Tabla 24

Absorbancia de los blancos, de la dosis y corregida para los 24 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols.

| n° Bloque | n° deter. | dosi micromol | A <sub>B</sub> | A <sub>X</sub> | A <sub>X</sub> - A <sub>B</sub> |
|-----------|-----------|---------------|----------------|----------------|---------------------------------|
| 1         | 1         | 116,16        | 0,090          | 1,030          | 0,940                           |
|           | 2         |               | 0,089          | 1,041          | 0,952                           |
|           | 3         |               | 0,091          | 1,031          | 0,940                           |
|           | 4         |               | 0,091          | 1,031          | 0,940                           |
| 2         | 1         | 11,616        | 0,101          | 0,199          | 0,089                           |
|           | 2         |               | 0,095          | 0,199          | 0,104                           |
|           | 3         |               | 0,097          | 0,194          | 0,097                           |
|           | 4         |               | 0,092          | 0,200          | 0,108                           |
| 3         | 1         | 92,928        | 0,106          | 0,889          | 0,783                           |
|           | 2         |               | 0,099          | 0,886          | 0,787                           |
|           | 3         |               | 0,102          | 0,886          | 0,784                           |
|           | 4         |               | 0,100          | 0,885          | 0,785                           |
| 4         | 1         | 23,232        | 0,094          | 0,305          | 0,211                           |
|           | 2         |               | 0,098          | 0,302          | 0,204                           |
|           | 3         |               | 0,100          | 0,325          | 0,225                           |
|           | 4         |               | 0,108          | 0,310          | 0,202                           |
| 5         | 1         | 69,696        | 0,099          | 0,718          | 0,619                           |
|           | 2         |               | 0,101          | 0,724          | 0,623                           |
|           | 3         |               | 0,098          | 0,720          | 0,622                           |
|           | 4         |               | 0,110          | 0,740          | 0,630                           |
| 6         | 1         | 46,464        | 0,099          | 0,504          | 0,405                           |
|           | 2         |               | 0,109          | 0,517          | 0,408                           |
|           | 3         |               | 0,092          | 0,511          | 0,419                           |
|           | 4         |               | 0,092          | 0,518          | 0,426                           |

Tabla 25

## Características estadísticas de los blancos

| n° obser.  | Media | Varianza             | Des. típica          |
|--|-------|----------------------|----------------------|
| 24   | 0,098 | $3,70 \cdot 10^{-5}$ | $6,08 \cdot 10^{-3}$ |
| <p>Para un nivel de significación del <b>95%</b> la media de las absorbancias de los blancos se encuentran entre:</p> <p style="text-align: center;">0,095..... 0,101</p>  |       |                      |                      |
| <p>Hipótesis 0 (H0) que la media = 0<br/> Hipótesis 1 (H1) que la media <math>\neq</math> 0<br/> alfa = 0,05</p> <p style="text-align: center;"><b>t = 78,96</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Area = 0</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Se rechaza la H0</b></p> |       |                      |                      |

Tabla 26

Comparación entre las absorbancias de dos sistemas regulados y la absorbancia de un sistema no regulado

| Estadístico  | Absor. no corr. | Absor. corr. | Ponderado |
|--|-----------------|--------------|-----------|
| n° observ.   | 24              | 24           | 48        |
| Media  | 0,611           | 0,513        | 0,562     |
| Varianza   | 0,094           | 0,094        | 0,094     |
| Des. típica  | 0,306           | 0,306        | 0,306     |
| <p>Para un nivel de significación del <b>95%</b> la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p style="padding-left: 40px;">Igual varianza <math>M1 - M2</math> -0,276.....0,080</p> <p style="padding-left: 40px;">Desigual varianza <math>M1 - M2</math> -0,276.....0,080</p>                        |                 |              |           |
| <p>Para un nivel de significación del <b>95%</b> el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p style="padding-left: 40px;"><math>M1 - M2</math> 0,434.....2,32</p>   |                 |              |           |
| <p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0<br/> Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias <math>\neq</math> 0<br/> alfa = 0,05</p> <p style="padding-left: 40px;"><math>t = -1,11</math></p> <p style="padding-left: 40px;">Area = 0,274</p> <p style="padding-left: 40px;"><b>No se rechaza la H0</b></p> |                 |              |           |

Tabla 27

Análisis de regresión. Modelo lineal:  $y = a + bx$

---

Variable dependiente: absorbancia dosis no corregida.

Variable independiente: dosis en micromols

---

| Parámetro | Valor estimado       | Error estandar       | T     | Probabilidad          |
|-----------|----------------------|----------------------|-------|-----------------------|
| O. origen | 0,126                | $9,41 \cdot 10^{-3}$ | 13,45 | $4,31 \cdot 10^{-12}$ |
| Pendiente | $8,07 \cdot 10^{-3}$ | $1,33 \cdot 10^{-4}$ | 60,47 | 0                     |

---

Coefficiente de correlación:0,997

R-Cuadrado: 99,4%

Error estandar de la estimación:0,024

Tabla 28

Análisis de varianza de la regresión

---

| Parámetro | Suma de cuadr. | gr. liber. | Cuadr. medio        | F      | Proba |
|-----------|----------------|------------|---------------------|--------|-------|
| Modelo    | 2,139          | 1          | 2,139               | 3656,5 | 0,00  |
| Error     | 0,0128         | 22         | $5,8 \cdot 10^{-4}$ | ----   | ----  |

---

Tabla 29

Análisis de varianza de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfatos.

Intervalo de confianza del 95%

| Causa de la variación | Suma de cuadrados   | Grados de libertad | Cuadrado medio      | F    | Prob  |
|-----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|------|-------|
| Entre grupos          | $9,1 \cdot 10^{-3}$ | 5                  | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | 32,7 | 0,000 |
| Dentro grupos         | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 18                 | $5,6 \cdot 10^{-5}$ |      |       |

Tabla 30

Medias de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfatos.

| dosis micromols | n° medidas | Error media | Error estandar | Intervalo de las medias 95% de confianza |        |
|-----------------|------------|-------------|----------------|--|--------|
| 11,616          | 4          | -0,020      | 0,0042         | -0,028                                   | -0,012 |
| 23,232          | 4          | -0,003      | 0,0052         | -0,011                                   | 0,004  |
| 46,464          | 4          | 0,012       | 0,0049         | 0,004                                    | 0,020  |
| 69,696          | 4          | 0,032       | 0,0023         | 0,024                                    | 0,040  |
| 92,928          | 4          | 0,005       | 0,0008         | -0,003                                   | 0,013  |
| 116,16          | 4          | -0,025      | 0,0030         | -0,033                                   | -0,017 |

Tabla 31

Análisis de regresión. Modelo lineal:  $y = a + bx$

Variable dependiente: absorbancia dosis corregida.

Variable independiente: dosis en micromols

| Parámetro | Valor estimado       | Error estandar       | T     | Probabilidad         |
|-----------|----------------------|----------------------|-------|----------------------|
| O. origen | 0,025                | $8,56 \cdot 10^{-3}$ | 2,97  | $7,12 \cdot 10^{-3}$ |
| Pendiente | $8,09 \cdot 10^{-3}$ | $1,21 \cdot 10^{-4}$ | 66,60 | 0                    |

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,5%

Error estandar de la estimación: 0,022

Tabla 32

Análisis de varianza de la regresión

| Parámetro | Suma de cuadr. | gr. liber. | Cuadr. medio        | F      | Proba |
|-----------|----------------|------------|---------------------|--------|-------|
| Modelo    | 2,152          | 1          | 2,152               | 5048,0 | 0,00  |
| Error     | 0,0094         | 22         | $4,3 \cdot 10^{-4}$ | ----   | ----  |

Tabla 33

Límites de las variables de la regresión de las absorbancias frente a la dosis de sulfato en micromols.

| Intervalo de la o. origen<br>95% de confianza | Intervalo de la pendiente<br>95% de confianza |
|---|---|
| Abs. brutas 0,145...0,106                     | $8,35 \cdot 10^{-3} \dots 7,79 \cdot 10^{-3}$ |
| Abs. netas 0,043...0,007                      | $8,34 \cdot 10^{-3} \dots 7,84 \cdot 10^{-3}$ |

Figura 5

Regression of ansull on dsulfat

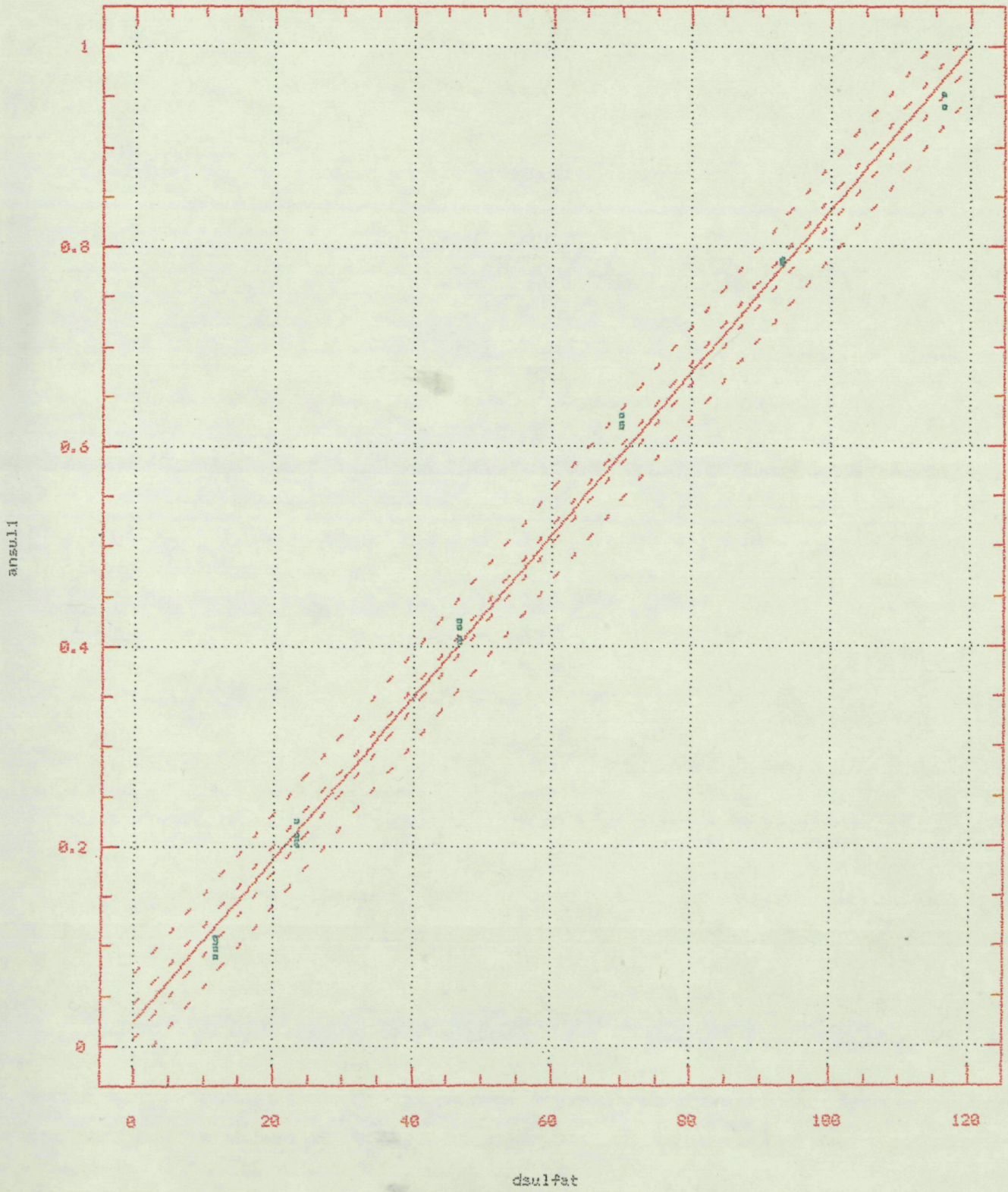




Figura 6

Regression of ansuli

(X 1E-3)

on dsulfat

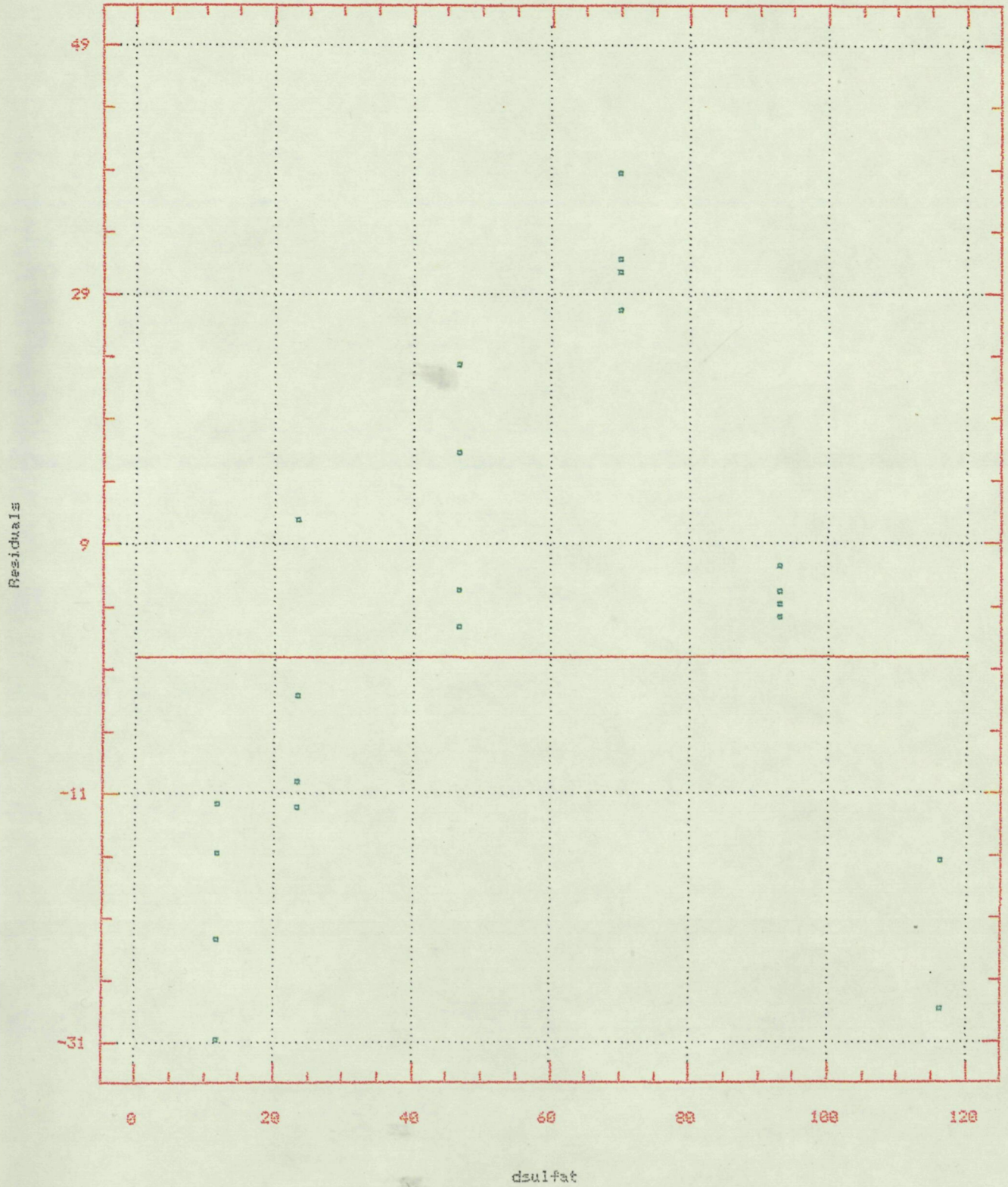
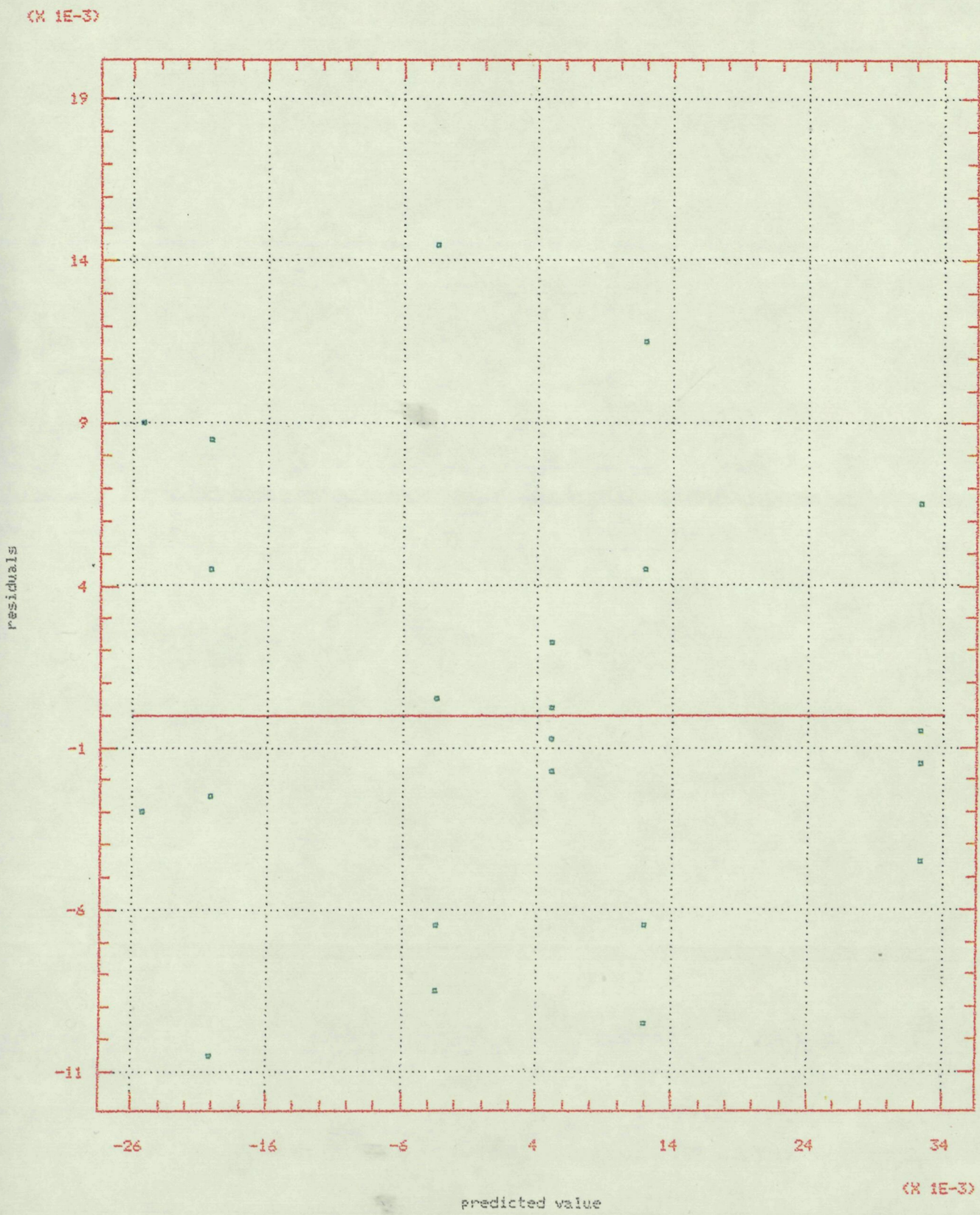


Figura 7

Residual Plot for redsulfat

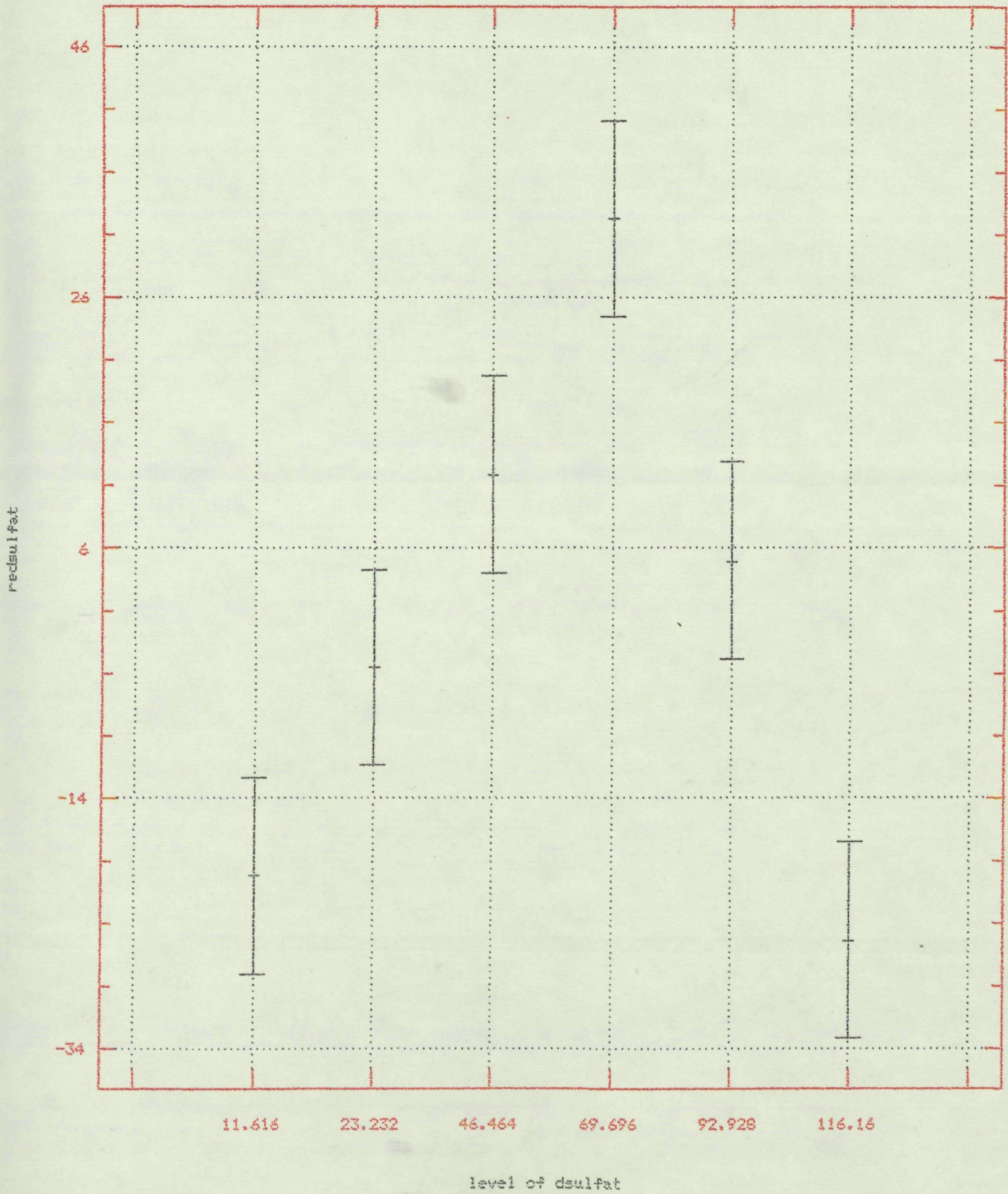


# Figura 8

95 Percent Confidence

(X 1E-3)

Intervals for Factor Means



## **6 TRATAMIENTO Y ANALISIS DEL PAPEL.**

### **6.1 Sulfatos y cloruros solubles en agua, en papeles y pastas de papel. Norma TAPPI T-468m-60.**

Para la determinación de sulfatos y cloruros solubles en agua en papeles y pastas de papel, se sigue la norma TAPPI T-468m-60, del año 1960.

Se toma un peso de 5 gr de papel o pasta de papel, dividiéndolo en porciones de aproximadamente 10 mg. Se transfiere la muestra a un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Añadir 250 ml de agua bidestilada y conectar el Erlenmeyer a un refrigerante de reflujo, hervir despacio durante 1 hora.

Filtrar todo el contenido del frasco ( con un embudo Buchner y papel de filtro), devolver la muestra de papel al Erlenmeyer, añadir 200 ml de agua bidestilada y extraer una segunda vez a ebullición durante un tiempo comprendido entre 15 y 30 minutos. Filtrar todo el contenido en el embudo Buchner con el papel de filtro previamente usado. Lavar el extracto de la

muestra y el papel de filtro con 50 ml de agua caliente en pequeñas porciones.

### **6.1.1 Modificación de la norma T468m-60.**

En el presente trabajo, se ha modificado la norma T468m-60 en el siguiente sentido:

Debido a que el extracto acuoso, contiene pequeñas partículas de celulosa en suspensión, el filtro se obtura inmediatamente y la filtración se va haciendo más lenta, hasta que prácticamente no filtra, por lo que antes del filtrado, se realiza una centrifugación, seguida del filtrado del líquido tal como la norma indica. La muestra de papel retenida en el tubo cónico de centrifuga, así como la retenida en el embudo de filtración, se pasan al matraz erlenmeyer para realizar la segunda extracción, después de esta y antes del filtrado se realiza otra centrifugación, filtrando el líquido del tubo de centrifuga. La muestra de papel retenida en el tubo de centrifuga, se pasa al embudo de filtración, para su lavado con los 50 ml de agua caliente. Antes de añadir el agua caliente al embudo de filtración, se lava con ella el tubo de centrifugado.

Mediante esta modificación de la norma, se consigue que la filtración del extracto acuoso, sea mucho más rápida y no se introduce ningún error en el procedimiento.

## **6.2 Tipos de papeles sobre los que se realiza la investigación.**

Con el fin de tener una muestra representativa de papeles, se tomaron muestras de 20 tipos de diversos papeles. Los papeles sobre los que se ha realizado la investigación, se indican en la tabla 38, numerándolos para poder identificarlos a lo largo del trabajo.

## **6.3 Procedimiento para la obtención del extracto acuoso**

Se aplica la norma TAPPI T468m-60 con la modificación introducida a todos los papeles objeto de la investigación, pesando aproximadamente 5 gr

de cada uno de ellos, (tabla 38) y obtenemos 500 ml de extracto acuoso, para realizar sobre este extracto el análisis cualitativo de cationes y aniones, así como el análisis cuantitativo de los cationes y aniones determinados en el análisis cualitativo. Este extracto acuoso, es el que se utilizará para la determinación de los sulfatos. Los 500 ml de extracto acuoso, del que vamos a realizar todas las pruebas de este trabajo, se guardan en frascos de polietileno en la oscuridad.

Tabla 34

| <b>n°</b> | <b>Tipo</b>                                    | <b>peso en gr</b> |
|-----------|--|-------------------|
| 1         | Papel Soporte estucar 80 gr/m <sup>2</sup>     | 5,0017            |
| 2         | Papel Estucado brillante 250 gr/m <sup>2</sup> | 4,9997            |
| 3         | Papel Estucado máquina. Gramaje 125            | 5,0000            |
| 4         | Papel Edilis. Gramaje 180                      | 4,9985            |
| 5         | Papel Offset. Gramaje 110                      | 5,0000            |
| 6         | Papel recubrimientos industriales              | 5,0000            |
| 7         | Papel Estucado alto brillo                     | 5,0000            |
| 8         | Papel Manila calidad 1                         | 4,8789            |
| 9         | Papel Manila calidad 2                         | 4,1471            |
| 10        | Papel simil biblia n° 1                        | 4,9911            |
| 11        | Papel simil biblia n° 2                        | 5,0006            |
| 12        | Papel aislamiento cables eléctricos            | 5,0000            |
| 13        | Papel simil cristal                            | 5,0010            |
| 14        | Papel para formularios                         | 5,0002            |
| 15        | Papel Litos                                    | 4,9990            |
| 16        | Papel periódico                                | 5,0007            |
| 17        | Papel telefónica                               | 4,9987            |
| 18        | Papel Lab. de papel (E.T.S.I.I.T.)             | 5,0003            |
| 19        | Carboncillo estucado dorso madera              | 4,8566            |
| 20        | Cartón ondulado                                | 5,0879            |



## **6.4 Análisis cualitativo**

Se toma una alícuota de cada uno de los extractos acuosos de papel, obtenidos según lo indicado en el apartado 6.2 y se realiza el análisis cualitativo de cationes, empleando la marcha sistemática de cationes sin precipitación de sulfuros y cuyo reactivo principal es el carbonato sódico (24-25). De otras alícuotas de los extractos, se realiza el análisis cualitativo de aniones, empleando para ello reactivos generales y confirmando la presencia de los posibles aniones, con reacciones selectivas de identificación. (24-25).

### **6.4.1. Análisis de cationes**

Para realizar el análisis cualitativo de cationes, utilizando la marcha sistemática sin precipitación de sulfuros (24-25), la disolución a analizar debe ser inicialmente ácida. Si es neutra o alcalina, se debe acidular con ácido nítrico, hasta que la tengamos ácida; este tratamiento con ácido nítrico, nos puede indicar la presencia de ciertos elementos, si aparecen precipitados o desprendimiento de gases.

A una alícuota del extracto acuoso de papel a analizar, se le determina el pH, si es neutro o básico, se le realiza el tratamiento con ácido nítrico, realizando a continuación la marcha sistemática, si el extracto acuoso es ácido, se realiza la marcha sistemática sin ningún tratamiento previo.

#### **6.4.1.1 Grupos de cationes**

Esta marcha sistemática, se divide en 6 grupos de cationes que son:

Grupo 1º.- Cationes que no precipitan con el carbonato sódico, bien porque forman carbonatos solubles, iones complejos o porque originan aniones estables en este medio.

De una forma ordinaria investigamos los siguientes cationes: Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V), As(V) y As(III).

De forma menos frecuente podemos investigar:

U(VI), Ge(VI), Au(III), Pt(IV), Se(IV), Se(VI), Te(IV), Te(VI), Tl<sup>+</sup> y Li<sup>+</sup>.

Se pueden encontrar en este grupo, cantidades variables de elementos anfóteros o parcialmente solubles por formación de aniones e iones complejos,

estos pueden ser: Al(III), Hg(II), Sn(II), Sn(IV), Sb(III), Sb(V), Mg(II), Be(II), Zr(IV) y Th(IV).

Grupo 2º.- Está formado por aquellos cationes, cuyo precipitado con el carbonato sódico es insoluble o se insolubiliza por acción del ácido nítrico concentrado. Los cationes a determinar en este grupo son: Sb(III), Sb(V), Sn(IV) y Ti(IV).

Grupo 3º.- Está formado por aquellos cationes, que precipitan en forma de cloruros por acción del ácido clorhídrico diluido y son:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{++}$  y  $\text{Pb}^{++}$

Grupo 4º.- Lo forman los cationes que precipitan en forma de sulfatos, por acción del sulfato amónico y son:  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  y  $\text{Ca}^{++}$  (sólo lo hace parcialmente).

Grupo 5º.- Lo forman los cationes que precipitan hidróxidos, por acción del amoníaco, en presencia de sales amónicas, el tratamiento se realiza con

una disolución reguladora de  $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ , conteniendo un ligero exceso de amoníaco. Estos cationes son:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ .

Grupo 6°.- Lo forman aquellos cationes, que con el tratamiento realizado con el amoníaco-cloruro amónico, en presencia de sales amónicas, forma complejos estables o que no precipitan en forma de hidróxidos; estos cationes son:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  (en forma de complejos) y  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (en forma de cationes).

#### **6.4.1.2 Procedimiento**

A la disolución preparada del extracto acuoso (ácida), se la trata con carbonato sódico 1 N, en exceso (disolución fuertemente básica pH alrededor de 12), se calienta a ebullición, (si se desprende amoníaco, se mantiene la ebullición, hasta que se haya eliminado todo el amoníaco) la cantidad de líquido perdido por evaporación durante la ebullición, debe ser repuesto con el carbonato sódico 1 N.

Con este tratamiento, se puede obtener un precipitado (grupos 2,3,4,5 y 6) y una disolución (grupo 1). Se separa el precipitado por centrifugación y en la disolución, se investigan los cationes del primer grupo, con reacciones específicas para cada catión.

El precipitado obtenido en el tratamiento anterior, se lava con agua bidestilada y se disuelve en ácido nítrico concentrado. Se calienta la disolución a ebullición, hasta casi sequedad, se trata este residuo con agua, nitrato amónico y nítrico diluido y se calienta; permanecen insolubles los cationes correspondientes al grupo 2°. Se centrifuga, la disolución contiene los cationes correspondientes a los grupos 3°, 4°, 5° y 6°, el precipitado grupo 2°.

El precipitado anterior, se disuelve en ácido clorhídrico 1:1, al que se adicionan gotas de agua oxigenada, en este líquido se investigan los cationes del grupo 2°, con reacciones específicas para cada catión.

A la disolución que contiene los cationes correspondientes a los grupos 3,4,5 y 6, se la trata con ácido clorhídrico diluido, la aparición de un

precipitado, indica la presencia de cationes del grupo 3°. Se centrifuga. La disolución contiene los cationes del grupo 4, 5 y 6.

El precipitado procedente de la centrifugación, se trata con agua caliente, solubilizándose el posible  $Pb^{2+}$ , se realiza sobre el líquido una reacción específica para este catión. El precipitado, procedente del tratamiento con agua caliente, se trata con hidróxido amónico, si existe plata, ésta se convertirá en el complejo soluble correspondiente y quedará un precipitado negro de Hg metálico, debido a la dismutación del ión  $Hg^{++}_2$ , si existía dicho ión (la presencia de este precipitado, ya es suficiente para dar como positiva este ión). Al líquido que puede contener el complejo de la plata, se le realizan las reacciones específicas para dicho catión.

A la disolución que contiene los cationes de los grupos 4, 5 y 6 se la trata con sulfato amónico saturado, la presencia de un precipitado indica la existencia de cationes del grupo 4°. Se centrifuga. El líquido contiene a los cationes del grupo 5 y 6.

El precipitado, se trata con agua fría, solubilizándose el posible sulfato de calcio. Se centrifuga. En el líquido se realiza la reacción selectiva para el calcio. El precipitado contiene al resto de posibles cationes del grupo 4°. La separación de los respectivos sulfatos, se realiza por disolución selectiva con la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético y control de pH. En las diferentes soluciones de la disolución selectiva, se reconocen por reacciones específicas los cationes de este grupo.

Al líquido que contiene los posibles cationes del grupo 5° y 6°, se trata con hidróxido amónico, la presencia de un precipitado indica cationes del grupo 5°. Se centrifuga. La disolución contiene a los cationes del grupo 6°, el precipitado a los cationes del grupo 5°.

Al precipitado del grupo 5°, se le trata con ácido clorhídrico 2 N y después de la disolución con hidróxido sódico en exceso. Se centrifuga. El líquido puede contener al  $\text{Al}^{3+}$  y al  $\text{Be}^{2+}$ , sobre este líquido, se realizan las reacciones selectivas de estos dos cationes. El precipitado se trata otra vez con ácido clorhídrico 2N y sobre la disolución, se realizan las reacciones selectivas

del resto de cationes de este grupo.

La disolución que contiene a las cationes correspondientes al 6º grupo, se le añade agua oxigenada y se calienta para separar el  $\text{Mn}^{2+}$ , que precipita en forma de  $\text{MnO}_2$ . Al líquido procedente de la separación del  $\text{Mn}^{2+}$ , se le trata con fosfato disódico, con el fin de precipitar al  $\text{Ca}^{2+}$  y al  $\text{Mg}^{2+}$ . Se centrifuga. El precipitado se trata con ácido acético 2N, disolviéndose y se realizan las reacciones selectivas de estos dos cationes. La disolución procedente de la centrifugación, contiene al resto de cationes de este grupo y en esta disolución, se realizan las reacciones selectivas de cada uno de estos cationes.

#### **6.4.1.3 Resultados del análisis cualitativo de cationes**

Utilizando el procedimiento descrito en el apartado anterior, se han encontrado, para cada muestra analizada los cationes que se indican en la tabla 35.



## **6.4.2 Análisis de aniones.**

Para la determinación de los aniones presentes en el extracto acuoso, no se realiza una marcha sistemática, debido a las dificultades para formación de grupos con características concretas; en su lugar se realizan una serie de ensayos previos y reacciones selectivas para aquellos aniones, que de acuerdo con los ensayos previos podamos tener en el extracto acuoso(14).

Los ensayos previos a realizar en los extractos acuosos son los siguientes:

- .- Ensayo de oxidantes
- .- Ensayo de reductores
- .- Acción de los ácidos
- .- Nitrato de plata
- .- Acetato de bario y calcio

### **6.4.2.1 Procedimiento**

Teniendo en cuenta que antes de proceder a la determinación de los aniones presentes en el extracto acuoso de las muestras de papel, se ha realizado el análisis de cationes, no deben buscarse por haber sido determinados anteriormente en forma de catión: Arseniatos, arsenitos, molibdatos, vanadatos, cromatos.

El pH y el color de las disoluciones, también nos indican la posible ausencia de ciertos aniones.

Los ensayos sobre aniones, solo se pueden realizar en muestras líquidas, exentas de materia orgánica (excepto oxalatos y tartratos), si existe otro tipo de materia orgánica, se debe proceder a su eliminación. La mayoría de los aniones se reconocen en lo que se llama "disolución preparada de aniones", que es la disolución que se obtiene tratando el extracto acuoso con carbonato sódico.

#### **6.4.2.1.1 Ensayo de oxidantes**

Una alícuota de la disolución preparada de aniones, se acidula fuertemente con ácido sulfúrico concentrado y se añade ioduro potásico, a continuación se le añade cloroformo, la aparición de un color violeta en la capa orgánica, implica la presencia de aniones oxidantes en la disolución.

#### **6.4.2.1.2 Ensayo de reductores**

Una alícuota de la disolución preparada de aniones, se acidula fuertemente con ácido sulfúrico concentrado y se añaden gotas de permanganato potásico, la decoloración de este, indica la existencia de aniones reductores.

Tanto el ensayo de aniones oxidantes, como de aniones reductores, se debe realizar rápidamente una vez añadido el ácido sulfúrico a la disolución preparada, puesto que en medio fuertemente ácido o fuertemente básico, la coexistencia de aniones reductores y oxidantes es prácticamente imposible y

en consecuencia, si tardamos en hacer las pruebas una vez realizada la acidulación de las muestras, si existiesen en la disolución aniones oxidantes y reductores (que coexisten en medios neutros, ligeramente ácidos y básicos), reaccionarían entre sí, pudiendo dar los ensayos de identificación negativos.

#### **6.4.2.1.3 Acción de los ácidos**

El ensayo con ácido, sobre una disolución de aniones, se realiza con ácido sulfúrico 2N en frío. Las reacciones que pueden tener lugar son las siguientes:

- .- Desprendimiento de gases
- .- Cambios de coloración
- .- Aparición de precipitados.

Si se realizan algunas de las reacciones indicadas, implicará la presencia de algún o algunos cationes en particular.

#### 6.4.2.1.4 Ensayo con nitrato de plata

A una alícuota neutra de la disolución de aniones, se le añaden gotas de nitrato de plata 0,1N. La no aparición de un precipitado, indica que solo es posible la existencia de:  $F^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$  y  $BrO_3^-$ .

La presencia de un precipitado, indica la posible existencia de los anteriores aniones en la disolución y bastantes otros en el precipitado (con distintas coloraciones). La suspensión del precipitado, se divide en dos partes:

1) A una se le añade ácido nítrico diluido, permanecen insolubles:  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $SCN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  y  $IO_3^-$

2) A la otra, se le añade amoníaco concentrado, permanecen insolubles:  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $I^-$  y parcialmente  $Br^-$ , si se añade CNK, solo permanece insoluble el  $S^{2-}$ .

#### 6.4.2.1.5 Ensayo con Acetato de bario y calcio

A una alícuota de la disolución preparada de aniones, se la lleva a neutralidad (pH=7-9), con ácido acético, calentando para que desaparezca todo el carbonato, en forma de anhídrido carbónico. A esta disolución neutralizada, se le añaden gotas de acetato de bario y acetato de calcio, se calienta y se deja enfriar, un precipitado blanco o blanco amarillento, indica la posible existencia de bastantes aniones. Si aparece un precipitado, se realizan los siguientes ensayos:

- 1) Una parte de la suspensión, se trata con ácido acético 2N, hasta franca acidez, si continua habiendo precipitado, indica la presencia de:  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4^-$ ,  $\text{TeO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_4^-$  y  $\text{SeO}_3^-$ .
- 2) Otra parte de la suspensión, se trata con ácido clorhídrico 2N, en exceso, se calienta a ebullición, la existencia de un precipitado, indica:  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{F}_6^-$ ,  $\text{Si}^-$ , o bien  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  + oxidantes.

Gran cantidad de  $F^-$ , se disuelven con dificultad en ácido clorhídrico.

#### **6.4.2.2 Resultados del análisis cualitativo de aniones**

Utilizando los procedimientos descritos en el apartado anterior, se han encontrado, para cada muestra analizada los aniones que se indican en la tabla 36.

Tabla 35

Cationes encontrados en los distintos papeles analizados

| <u>Muestra de papel</u> | <u>Cationes</u>  |
|-------------------------|--|
| 1                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 2                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 3                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 4                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 5                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 6                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 7                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 8                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 9                       | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 10                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 11                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 12                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 13                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 14                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 15                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 16                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 17                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 18                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 19                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |
| 20                      | Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> |



Tabla 36

Aniones encontrados en los distintos papeles analizados

| <u>Muestra de papel</u> | <u>Aniones encontrados</u>                        |    |
|-------------------------|---|----|
| 1                       | $\text{SO}_4^-$ y $\text{NO}_3^-$                 |    |
| 2                       | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 3                       | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   |    |
| 4                       | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   |    |
| 5                       | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 6                       | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   |    |
| 7                       | $\text{SO}_4^-$ y $\text{NO}_3^-$                 |    |
| 8                       | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 9                       | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   | 10 |
| 10                      | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   |    |
| 11                      | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 12                      | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 13                      | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 14                      | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 15                      | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   |    |
| 16                      | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   |    |
| 17                      | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 18                      | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 19                      | $\text{SO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ |    |
| 20                      | $\text{SO}_4^-$ y $\text{Cl}^-$                   |    |

## 6.5 Análisis cuantitativo

Se determinan cuantitativamente todos los iones encontrados mediante el análisis cualitativo de los extractos acuosos de los papeles objeto de estudio. Se determina además la presencia de materia orgánica en general, teniendo en cuenta de que al aplicar el análisis de reductores, daba positivo, sin encontrar ningún otro anión reductor, que no fuese materia orgánica. Se determina cualitativamente el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{K}^+$ .

### 6.5.1 Determinación cuantitativa del $\text{Ca}^{++}$

El ión  $\text{Ca}^{++}$ , (26-30) se determina en el extracto acuoso del papel, mediante la técnica espectrofotométrica de absorción atómica. De los iones presentes en el extracto acuoso de los papeles, el  $\text{SO}_4^-$ , puede disminuir la sensibilidad del calcio y puede aparecer una ligera interferencia por ionización, cuando se determina calcio con la llama de aire-acetileno. Para controlar estas dos interferencias, se añade a la disolución y a los extractos a analizar cloruro de estroncio.

### 6.5.1.1 Reactivos

**a) Disolución madre de  $\text{Ca}^{++}$ , de 1000 ppm:** Se pesan 2,25 gr de carbonato de cálcico Merck p.a., art. 2066, se tratan en un vaso de precipitados de 100 ml con 5 ml de ácido clorhídrico del 32 %  $d=1,16$ , Merck p.a., art. 319, diluidos con 5 ml de agua bidestilada. El ácido diluido (1:1), se añade poco a poco sobre el carbonato cálcico, se tapa el vaso de precipitados con un vidrio de reloj y se evapora la disolución a sequedad. Se deja enfriar, y una vez está suficientemente frío como para poder cogerlo con las manos, se disuelve el residuo con agua bidestilada y se pasa cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 1000 ml.

**b) Solución hija patrón de  $\text{Ca}^{++}$ , de 100 ppm:** Se toman 10 ml de la disolución patrón de 1000 ppm, en pipeta de doble enrase y se transfieren a un matraz de 100 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase.

### 6.5.1.2 Procedimiento

Se preparan tres disoluciones patrón de  $\text{Ca}^{++}$ , de 2, 4 y 6 ppm, pipeteando 1, 2 y 3 ml de la disolución hija patrón, transfiriéndolos cada una a un matraz de 50 ml, se añade al matraz algunos cristales de cloruro de estroncio y se llena con agua bidestilada hasta la señal de enrase, de esta forma tendremos disoluciones patrón de 2, 4 y 6 ppm de  $\text{Ca}^{++}$ . Se realizan cinco repeticiones para cada concentración.

Se utiliza un espectrofotómetro PYE Unicam SP 190, provisto de una lámpara de calcio de cátodo hueco, con las siguientes condiciones experimentales: a) longitud de onda 422,7 nm. b) resolución 0,4 nm. c) flujo de aire 5 l/min d) flujo de acetileno 1,4 l/min e) intensidad de corriente 9 mA

Una vez fijadas las condiciones experimentales, se determina la absorbancia de cada una de las muestras patrón. Se toman alicuotas de los extractos acuosos de los papeles, se les añade a cada alicuota unos cristales de cloruro de estroncio y en las mismas condiciones experimentales utilizadas para las patrones, se determinan las absorbancias de cada muestra.

Todas las muestras de papel, se han determinado directamente sobre la alicuota del extracto acuoso, puesto que su absorbancia, entraba dentro de los límites de las absorbancias de las patrones utilizadas, excepto las muestras numeros 3, 7, 10, 11, 18, 19 y 20 a las cuales se les ha tenido que realizar diluciones, para que su absorbancia, se encontrara en los límites de las patrones utilizadas.

### **6.5.1.3 Recta de calibrado**

Se obtiene mediante un cálculo de regresión(10) sobre los 15 valores experimentales, que corresponden a las cinco repeticiones de cada patrón de ión  $\text{Ca}^{++}$ . Para evitar cualquier error sistemático variable en el tiempo, el cero del espectrofotómetro de absorción atómica, se controla a lo largo del análisis, introduciendo agua bidestilada. Los resultados experimentales se indican en la Tabla 37.

Calcularemos la pendiente y la ordenada en el origen, de la recta de calibrado, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de

absorbancia y la dosis en ppm de  $\text{Ca}^{++}$ , valores que están dados en la tabla 38.

En la tabla 39, tenemos el análisis de la varianza (10) adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados.

En la tabla 40 se dan las concentraciones de  $\text{Ca}^{++}$ , de los extractos acuosos, aplicando la regresión lineal estudiada.

En la tabla 41 se da el intervalo de la ordenada en el origen y de la pendiente de la regresión para un nivel de confianza del 95%.

#### **6.5.1.4 Bondad de la extracción según norma.**

Para comprobar que la extracción del ión calcio según la norma aplicada pueda producir variaciones estadísticamente significativas, se realizaron cinco extracciones independientes de los papeles marcados con un \* (papeles que fueron escogidos al azar entre todas las muestras) y se realizó la determinación

del ión calcio en cada una de estas extracciones. La absorbancia leída para cada extracto, estaba dentro de los límites para un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 37

Dosis de  $\text{Ca}^{++}$  en ppm. y absorbancias leídas.

| n° bloque | n° deter. | dosi en ppm | $A_x$ |
|-----------|-----------|-------------|-------|
| 1         | 1         | 1,98        | 0,67  |
|           | 2         |             | 0,68  |
|           | 3         |             | 0,67  |
|           | 4         |             | 0,67  |
|           | 5         |             | 0,67  |
| 2         | 1         | 3,96        | 1,40  |
|           | 2         |             | 1,41  |
|           | 3         |             | 1,41  |
|           | 4         |             | 1,41  |
|           | 5         |             | 1,40  |
| 3         | 1         | 5,94        | 2,12  |
|           | 2         |             | 2,12  |
|           | 3         |             | 2,12  |
|           | 4         |             | 2,11  |
|           | 5         |             | 2,11  |



Tabla 38

Análisis de regresión. Modelo lineal:  $y = a + bx$

Variable dependiente: absorbancia dosis

Variable independiente: dosis en ppm de  $\text{Ca}^{++}$

| Parámetro | Valor estimado | Error estandar       | T      | Probabilidad         |
|-----------|----------------|----------------------|--------|----------------------|
| O. origen | -0,056         | $5,36 \cdot 10^{-3}$ | -8,58  | $1,02 \cdot 10^{-6}$ |
| Pendiente | 0,365          | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | 291,05 | 0                    |

Coefficiente de correlación: 0,9999

R-Cuadrado: 99,98%

Error estandar de la estimación:  $7,84 \cdot 10^{-3}$

Tabla 39

Análisis de varianza de la regresión

| Parámetro | Suma de cuadr.       | gr. liber. | Cuadr. medio         | F      | Proba |
|-----------|----------------------|------------|----------------------|--------|-------|
| Modelo    | 5,213                | 1          | 5,213                | 8749,3 | 0,00  |
| Error     | $0,80 \cdot 10^{-3}$ | 13         | $0,62 \cdot 10^{-4}$ | ----   | ----  |

Tabla 40

Concentración de ión calcio en los extractos acuosos

| papel |    | ppm de Ca <sup>++</sup> | g de Ca <sup>++</sup> /kg papel |
|-------|----|-------------------------|---------------------------------|
| 1     |    | 6,43                    | 0,64                            |
| 2     |    | 5,24                    | 0,52                            |
| 3     |    | 10,1                    | 1,01                            |
| 4     | *  | 7,55                    | 0,75                            |
| 5     |    | 6,27                    | 0,63                            |
| 6     | *  | 7,01                    | 0,70                            |
| 7     | ** | 222                     | 22,2                            |
| 8     |    | 5,21                    | 0,53                            |
| 9     | *  | 5,55                    | 0,67                            |
| 10    | *  | 13,0                    | 1,30                            |
| 11    |    | 23,5                    | 2,35                            |
| 12    |    | 6,91                    | 0,69                            |
| 13    |    | 6,91                    | 0,69                            |
| 14    | *  | 4,87                    | 0,49                            |
| 15    |    | 5,35                    | 0,54                            |
| 16    |    | 7,28                    | 0,73                            |
| 17    |    | 6,75                    | 0,68                            |
| 18    |    | 10,1                    | 1,01                            |
| 19    |    | 22,1                    | 2,28                            |
| 20    |    | 10,8                    | 1,07                            |

Tabla 41

Límites de las variables de la regresión de la absorbancia del ión calcio frente a la dosis en ppm.

| Intervalo de la o. origen<br>95% de confianza | Intervalo de la pendiente<br>95% de confianza |
|---|---|
| -0,044...-0,076                               | 0,374.....0,358                               |