

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

6.5.2 Determinación cuantitativa del Mg^{++}

El ión Mg^{++} , (26-30) se determina en el extracto acuoso del papel, mediante la técnica espectrofotométrica de absorción atómica(15-16-17). De los iones presentes en el extracto acuoso de los papeles, no interfiere ninguno en la determinación del Mg^{++} .

6.5.2.1 Reactivos

a) Disolución madre de Mg^{++} , de 1000 ppm: Se pesan 3,9160 gr de cloruro magnésico ($Cl_2Mg.6H_2O$), Merck p.a., art. 5833, se disuelven en 200 ml de agua bidestilada y se pasa cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 1000 ml.

b) Solución hija patrón de Mg^{++} , 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.

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

6.5.2.2 Procedimiento

Se preparan tres disoluciones patrón de Mg^{++} , de 0,2, 0,4 y 0,66 ppm, pipeteando 1, 2 y 3 ml de la disolución hija patrón, de 10 ppm, transfiriéndolos cada una a un matraz de 50 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase, de esta forma tendremos disoluciones patrón de 0,2, 0,4 y 0,6 ppm de Mg^{++} . 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 285,2 nm. b) resolución 0,4 nm. c) flujo de aire 5 l/min d) flujo de acetileno 1 l/min e) intensidad de corriente 4 mA.

Una vez fijadas las condiciones experimentales, se determina la absorbancia de cada una de las muestras patrón. Se toman alícuotas de los extractos acuosos de los papeles y en las mismas condiciones experimentales utilizadas para las patrones, se determinan las absorbancias de cada muestra.

El análisis, se ha realizado directamente sobre el extracto acuoso en las muestras nº 3, 7, 12 y 13, puesto que su absorbancia estaba entre los límites de las absorbancias de las patrones utilizadas. Al resto de las muestras del extracto acuoso se les ha tenido que realizar diluciones, para que su absorbancia, se encontrara en los límites de las patrones utilizadas.

6.5.2.3 Recta de calibrado

Se obtiene mediante un cálculo de regresión sobre los 15 valores experimentales, que corresponden a las cinco repeticiones de cada patrón de ión Mg^{++} . 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 42.

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 Mg^{++} , valores que están dados en la tabla 43.

Un análisis de la varianza adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados, aparece en la tabla 44.

Las concentraciones de Mg^{++} , de los extractos acuosos, y la cantidad

extraíble por kg de papel, aplicando la regresión lineal estudiada, se dan en la tabla 45.

El intervalo de la ordenada en el origen y de la pendiente de la regresión para un nivel de confianza del 95% están dados en la tabla 46.

6.5.2.4 Bondad de la extracción según norma.

Para comprobar que la extracción del ión magnesio 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 magnesio 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 42

Dosis de Mg^{++} , en ppm y absorbancias leídas.

n° bloque	n° deter.	dosi en ppm	A_x
1	1	0,198	0,61
	2		0,63
	3		0,63
	4		0,64
	5		0,63
2	1	0,396	1,66
	2		1,65
	3		1,66
	4		1,66
	5		1,65
3	1	0,594	2,61
	2		2,61
	3		2,61
	4		2,60
	5		2,62

Tabla 43

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

Variable dependiente: absorbancia dosis

Variable independiente: dosis en ppm de Mg^{++}

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	-0,351	$13,9 \cdot 10^{-3}$	-25,3	$1,95 \cdot 10^{-12}$
Pendiente	5,005	$32,4 \cdot 10^{-3}$	154,29	0

Coefficiente de correlación: 0,9997

R-Cuadrado: 99,95%

Error estandar de la estimación: $20,3 \cdot 10^{-3}$

Tabla 44

Análisis de varianza de la regresión

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	9,821	1	9,821	23804	0,00
Error	$5,36 \cdot 10^{-3}$	13	$4,13 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 45

Concentración de ión magnesio en los extractos acuosos

papel	ppm de Mg ⁺⁺	g de Mg ⁺⁺ /kg papel
1	1,70	0,170
2	1,25	0,125
3	0,56	0,056
4	*	1,37
5		0,137
6	*	1,40
7		0,140
8	*	1,85
9		0,185
10		<0,01
11		<0,001
12		1,87
13		0,192
14	*	1,36
15		0,164
16	*	1,54
17		0,154
18		0,95
19		0,095
20	**	2,47
21		0,247
22		0,68
23		0,068
24	*	1,92
25		0,192
26		0,75
27		0,075
28		0,80
29		0,080
30		1,01
31		0,101
32		1,23
33		0,123
34		1,47
35		0,151
36		1,83
37		0,180

Tabla 46

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
-0,321...-0,381	5,075.....4,935

6.5.3 Determinación cuantitativa del K^+ y del Na^+

El ión K^+ y el ión Na^+ , (18-19) se determinan en el extracto acuoso del papel, mediante la técnica espectrofotométrica de fotometría de llama. De los iones presentes en el extracto acuoso de los papeles, no interfiere ninguno en la determinación del K^+ y del Na^+ .

6.5.3.1 Reactivos

a) Disolución madre de K^+ de 5 mEq/l y de Na^+ de 140 mEq/l:

Se utilizó una disolución preparada para el fotómetro de llama, que contiene Na^+ , K^+ y Cl^- en concentraciones de 140, 5 y 100 mEq/l

b) Disolución hija de Na^+ y K^+

Se toma 1 ml de la disolución madre de Na^+ y de K^+ , y se transfiere

a un matraz de 100 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase.

6.5.3.2 Procedimiento

Se utiliza un fotómetro de llama, de la marca GRICEL, modelo G-300.

Para la calibración del fotómetro de llama, se llena de agua bidestilada un pocillo y se coloca en el plato de muestras para que el capilar de succión la aspire, hasta que el sifón de desagüe empiece a gotear de una manera continua. Se retira el pocillo con el agua bidestilada y se enciende la llama, regulando la presión del combustible de tal forma que los conos de la llama sean lo mayor posible, pero sin que lleguen a abrirse sus vértices, y se deja el fotómetro encendido durante unos diez minutos como mínimo para que se estabilice térmicamente.

Se llena nuevamente un pocillo con el agua bidestilada y se coloca en el plato de muestras, cuando esta solución se esté pulverizando se observará

un ligera depresión de los conos de la llama, no deben abrirse sus vértices, en caso de que esto ocurra, se corregirá la presión del combustible, hasta que éstos estén completamente cerrados, con el agua bidestilada, se ajustan los ceros tanto del potasio como del sodio.

Se pulveriza la disolución hija de Na^+ y K^+ y se llevan los spots del galvanómetro sobre la división de la escala que indique los valores de 5 mEq/l de K^+ y 140 mEq/l de Na^+ ; volviendo a pulverizar agua bidestilada se retocarán nuevamente los ceros. El proceso de ajuste aquí descrito se repetirá dos o tres veces hasta conseguir que el instrumento marque 0 con el agua bidestilada y 5 mEq/l y 140 mEq/l con el patrón.

Se toma 1 ml de las muestras a analizar y se pasan a un matraz de 100 ml, añadiendo agua bidestilada hasta la señal de enrase, pasando directamente esta disolución por el fotómetro, el valor leído es la concentración en mEq/l de Na^+ y K^+ de la muestra a analizar. En el caso de que el contenido en uno de los dos cationes o en los dos sobrepase la escala del fotómetro, se realizan nuevas diluciones, a partir de la primera disolución. Si por el contrario no se

observa señal, no se realiza ninguna dilución de la muestra problema.

El análisis de las muestras se han realizado directamente sobre el extracto acuoso del papel en todas las muestras, puesto que al aplicar el procedimiento y realizar la disolución de 1 ml a 100 ml nos encontrábamos fuera del intervalo lineal, tanto para el Na^+ como para el K^+ .

En las tablas 47 y 48 se encuentran los contenidos de Na^+ y K^+ de los extractos acuosos

6.5.3.3 Bondad de la extracción según norma.

Para comprobar que la extracción de los iones sodio y potasio 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 de los iones sodio y potasio en cada una de estas extracciones. Suponiendo un error relativo del 5% para las lecturas dadas por

el fotómetro de llama, todos los valores correspondientes a las cinco muestras analizadas, estuvieron dentro de este intervalo.

Tabla 47

Concentración de ión sodio en los extractos acuosos

papel	ppm de Na ⁺	g de Na ⁺ /kg papel
1	2,69	0,269
2	7,80	0,780
3	5,46	0,546
4	*	0,434
5	3,91	0,391
6	*	0,966
7	48,3	4,830
8	4,14	0,424
9	*	0,444
10	*	0,622
11	5,06	0,506
12	2,30	0,230
13	2,99	0,299
14	*	0,207
15	3,68	0,368
16	5,26	0,526
17	2,48	0,248
18	2,60	0,260
19	5,76	0,593
20	3,80	0,373

Tabla 48

Concentración de ión potasio en los extractos acuosos

papel	ppm de K ⁺	g de K ⁺ /kg papel
1	0,48	0,048
2	0,66	0,066
3	0,97	0,097
4	*	0,47
5		0,43
6	*	0,74
7		1,92
8		0,82
9	*	0,78
10	*	1,01
11		0,62
12		0,66
13		0,58
14	*	0,62
15		0,39
16		0,86
17		0,47
18		0,56
19		0,60
20		0,53

6.5.4 Determinación cuantitativa del ión cloruro

La determinación cuantitativa del ión cloruro se realiza utilizando el método de Mohr, que es el método indicado en la legislación española, para la determinación del ión cloruro en aguas potables(26-19-31).

El indicador empleado es el ión cromato, que pone de manifiesto al punto final por dar lugar a la formación de cromato de plata, de color rojo ladrillo.

El cromato de plata es mucho más soluble que el cloruro de plata. Así, es esta última sal la que tiende a precipitar en primer lugar en la mezcla valorada según el método de Mohr. Se ajusta la concentración de ión cromato en esta mezcla a un valor adecuado para retrasar la precipitación del cromato de plata hasta que la concentración de ión plata de dicha mezcla ascienda a un valor que corresponda al del punto de equivalencia teórico. La concentración de ión cromato necesaria para iniciar la precipitación del cromato de plata en estas condiciones es de $6 \cdot 10^{-3}$ M. En principio, pues,

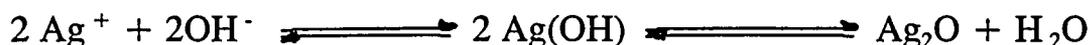
debería agregarse la cantidad de ión cromato necesaria para proporcionar esta concentración, con lo cual la aparición del color rojo, señalaría la presencia del primer exceso de ión plata que superara a su concentración de equivalencia. De hecho, una concentración de cromato como la indicada, da a la solución un color amarillo tan intenso que no se puede apreciar bien la primera formación del cromato de plata. En consecuencia, hay que emplear una concentración de indicador menor de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Ahora bien, al disminuir la concentración de cromato se hace necesario que la concentración de ión plata aumente y por lo tanto sea mayor que la que correspondería al punto de equivalencia, además para que se vea el color del precipitado, es necesario que haya una cantidad perceptible y por tanto un mayor consumo de ión plata. Todo ello es causa de que el punto final se observe algo retrasado, correspondiendo a un consumo excesivo de reactivo. Si se trabaja con soluciones del orden de 0,1 N. no se obtienen serios errores, pero en general, se debe introducir la corrección que corresponda. La corrección para evitar el error por excesivo consumo de reactivo, se puede hacer de dos formas. Una es realizando un ensayo en blanco, en una suspensión de carbonato de calcio exento de ión cloruro al que se ha añadido la misma cantidad de

indicador que a las muestras, se determina la cantidad de reactivo consumido y este se resta del consumido en las muestras. Otra consiste en la normalización del nitrato de plata frente a cloruro sódico como patrón primario: se obtiene así una "normalidad de trabajo" de la solución con la que se compensa no solamente el efecto de exceso de reactivo, sino también el efecto de la mayor o menor agudeza del analista para la detección del viraje.

Hay que prestar atención a la acidez del medio, porque el equilibrio:



se desplaza hacia la derecha al aumentar la acidez. El dicromato de plata es mucho más soluble que el cromato, por lo cual la reacción indicadora consumiría en soluciones ácidas mucha mayor cantidad de ión plata. Por otra parte, si se alcaliniza fuertemente el medio, se corre el riesgo de que la plata precipite como óxido:



Así, pues, la determinación de cloruros por el método de Mohr se tiene que realizar en un medio neutro o sólo ligeramente alcalino (pH 7-10). Por adición de bicarbonato de sodio o de bórax a la solución a valorar, se mantiene la concentración de iones hidrógeno dentro de los límites adecuados.

6.5.4.1 Reactivos

a) Disolución patrón de NO_3Ag 0,01 N: Se pesan 1,3787 gr de Nitrato de plata (NO_3Ag), Merck p.a., art. 1512, se disuelven en 200 ml de agua bidestilada y se pasa cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 1000 ml.

b) Disoluciones patrón de cloruro sódico de 49,96, 74,95 y 100 mEq/l: Se pesan 0,73 gr, 1,095 gr y 1,461 gr de cloruro sódico (ClNa), Merck p.a., art. 96404, se disuelven en agua bidestilada y se pasan cuantitativamente las tres disoluciones a tres matraces aforados de 250 ml.

c) Disolución hija patrón de cloruro sódico de 4,996, 7,495 y 10 mEq/l: Se toman 25 ml de cada una de las tres disoluciones anteriores y se pasan a tres matraces aforados de 250 ml, enrasando con agua bidestilada.

c) Cromato potásico al 5%: Se pesan 12,50 gr de cromato potásico (CrO_4K_2), Panreac p.a., se disuelven en 100 ml de agua bidestilada y se pasa cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 250 ml.

d) Bicarbonato de sodio sólido

6.5.4.2 Procedimiento

Se toman 20 ml de las tres disoluciones patrón de Cl^- , transfiriendolos cada uno a un matraz de 100 ml. Se realizan cinco repeticiones para cada concentración.

Se agrega una pizca de bicarbonato de sodio y 1-2 ml de cromato potásico al 5%, se valora con la solución patrón de nitrato de plata preparada, hasta la primera aparición del color rojizo del cromato de plata.

Para la determinación de la concentración de ión cloruro en los extractos acuosos del papel, se toman 20 ml del extracto acuoso y se sigue el mismo procedimiento que para la normalización del nitrato de plata.

6.5.4.3 Linealidad y Precisión

Se obtiene mediante un cálculo de regresión sobre los 15 valores experimentales, que corresponden a las cinco repeticiones de cada patrón de ión Cl^- . Los resultados experimentales se indican en la Tabla 49

Calcularemos la linealidad del método, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de los ml de NO_3Ag gastados y la dosis en mEq de Cl^- , valores que están dados en la tabla 50.

Un análisis de la varianza adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados, aparece en la tabla 51.

Las concentraciones de Cl^- , de los extractos acuosos, aplicando la normalidad media del nitrato de plata, se dan en la tabla 52.

El intervalo de la ordenada en el origen y de la pendiente de la regresión para un nivel de confianza del 95% están dados en la tabla 53

6.5.4.4 Bondad de la extracción según norma.

Para comprobar que la extracción del ión cloruro 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 cloruro en cada una de estas extracciones. El volumen de nitrato de plata gastado, estaba dentro de los límites para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 49

Dosis de cloruros en meq/l y volumen de Nitrato de Plata gastado.

n° bloque	n° deter.	dosi en meq/l	V de NO ₃ Ag
1	1	4,996	10,10
	2		10,15
	3		10,10
	4		10,00
	5		10,10
2	1	7,495	15,20
	2		15,20
	3		15,15
	4		15,15
	5		15,25
3	1	10,00	20,30
	2		20,35
	3		20,30
	4		20,40
	5		20,30

Tabla 50

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

Variable dependiente: volumen en ml de nitrato de plata

Variable independiente: dosis en mEq de Cl^-

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	-0,145	$52,2 \cdot 10^{-3}$	-2,77	$1,58 \cdot 10^{-2}$
Pendiente	102,3	0,336	304,20	0

Coefficiente de correlación: 0,9999

R-Cuadrado: 99,99%

Error estandar de la estimación: $53,2 \cdot 10^{-3}$

Tabla 51

Análisis de variancia de la regresión

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	262,14	1	262,14	92550	0,00
Error	$36,8 \cdot 10^{-3}$	13	$28 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 52

Concentración de ión cloruro en los extractos acuosos

papel	ppm de Cl ⁻	g de Cl ⁻ /kg papel
1	11,70	0,64
2	8,90	0,52
3	9,74	1,01
4	*	10,02
5		0,75
6	*	12,40
7		0,63
8		8,79
9	*	7,97
10	*	2,22
11		11,52
12		0,53
13		10,62
14	*	0,67
15		8,79
16		1,30
17		2,35
18		8,86
19		0,69
20		8,86
		0,69
		9,74
		0,49
		11,52
		0,54
		9,04
		0,82
		10,70
		0,68
		7,92
		1,01
		10,74
		2,28
		10,74
		1,07

Tabla 53

Límites de las variables de la regresión del volumen de nitrato de plata frente a la dosis de cloruro en mEq

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
-0,032...-0,258	103,0.....101,6

6.5.5. Determinación cuatitativa del ión nitrato.

El ión NO_3^- , se determina en el extracto acuoso del papel, mediante el método de la brucina (32), en el que se aprovecha la coloración amarilla que adquiere la disolución acuosa de NO_3^- cuando, en presencia de brucina, se adiciona, aproximadamente, un volumen doble al inicial de H_2SO_4 concentrado, presentando, cuando se mide espectrofotométricamente el valor de de la absorbancia, una relación lineal entre la concentración de NO_3^- y la intensidad del color desarrollado. De los iones presentes en el extracto acuoso de los papeles, no interfiere ninguno en la determinación del NO_3^- .

6.5.5.1 Reactivos

a) Solución madre de NO_3^- de 1000 ppm: Se pesan 1,8099 g de NO_3K Merck p.a., se disuelven en agua bidestilada y se transfiere cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 1000 ml.

b) Solución hija patrón de NO_3^- , de 50 ppm: Se toman 50 ml

de la disolución patrón de 1000 ppm, mediante pipeta de doble enrase y se transfieren a un matraz de 1000 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase.

c) Disolución concentrada de H_2SO_4 4:1: A un matraz aforado de 1000 ml se ponen 200 ml de agua bidestilada y se le va añadiendo H_2SO_4 concentrado, con gran precaución, despacio y removiendo, para evitar salpicaduras y por la reacción fuertemente esotérmica que se produce, hasta la señal de enrase. Se deja enfriar la disolución sulfúrica preparada.

d) Disolución de brucina al 10% en ácido sulfanílico al 1%: Se prepara la disolución de ácido sulfanílico, pesando 1 g de dicho ácido, traspasándolo cuantitativamente a un vaso de precipitados que contiene 100 ml de agua bidestilada; a continuación se le añaden los 10 g de brucina y se disuelve mediante agitación magnética.

6.5.5.2 Procedimiento

En matraces aforados de 50 ml de capacidad, mediante una bureta de 10 ml, se preparan una serie de disoluciones añadiendo 2, 4, 6 ml de disolución patrón de NO_3^- de 50 ppm, completando, en todos los casos, hasta 10 ml con agua bidestilada, disponiéndose, de esta forma, de disoluciones de 10, 20 y 30 ppm de NO_3^- . Después de añadir 1 ml de la disolución de brucina, se adicionan gota a gota, mediante bureta, 25 ml de la disolución de H_2SO_4 (4:1), manteniendo constante la agitación con la ayuda de un agitador magnético. Finalizada la adición, se deja el matraz en la oscuridad durante 15 minutos, se añade agua bidestilada hasta el enrase, agitando el matraz para conseguir que la disolución sea homogénea, se deja enfriar de nuevo en la oscuridad, hasta temperatura ambiente y se enrasa.

Se utiliza un espectrofotómetro Spectronic 700 de simple haz, con las siguientes condiciones experimentales: a) longitud de onda 410 nm. b) cubetas de cuarzo de 1 cm.

Una vez fijadas las condiciones experimentales, se determina la absorbancia de cada una de las muestras patrón.

Se toman alicuotas de 10 ml de los extractos acuosos de los papeles, se aplica el procedimiento descrito y en las mismas condiciones experimentales utilizadas para las patrones, se determinan las absorbancias de cada muestra.

El análisis, se ha realizado directamente sobre el extracto acuoso en todas las muestras.

6.5.5.3 Recta de calibrado

Se obtiene mediante un cálculo de regresión sobre los 30 valores experimentales, que corresponden a las diez repeticiones de cada patrón de ión NO_3^- . Para evitar cualquier error sistemático variable en el tiempo, el cero del espectrofotómetro de absorción molecular, se controla a lo largo del análisis, introduciendo un blanco realizado en las condiciones descritas en el

procedimiento. Los resultados experimentales se indican en la Tabla 54.

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 NO_3^- , valores que están dados en la tabla 55.

Un análisis de la varianza adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados, aparece en la tabla 56.

Las concentraciones de NO_3^- , de los extractos acuosos, y la cantidad extraíble por kg de papel, aplicando la regresión lineal estudiada, se dan en la tabla 57.

El intervalo de la ordenada en el origen y de la pendiente de la regresión para un nivel de confianza del 95% están dados en la tabla 58.

6.5.4.4 Bondad de la extracción según norma.

Para comprobar que la extracción del ión nitrato 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 nitrato en cada una de estas extracciones. Las absorbancias de las cinco muestra de extracción, estaban dentro de los límites para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 54

Dosis de NO_3^- , en ppm y absorbancias leídas.

n° bloque	n° deter.	dosi en ppm	A_x
1	1	10,00	0,143
	2		0,147
	3		0,144
	4		0,148
	5		0,153
	6		0,153
	7		0,148
	8		0,147
	9		0,149
	10		0,149
2	1	20,00	0,271
	2		0,270
	3		0,260
	4		0,260
	5		0,265
	6		0,262
	7		0,270
	8		0,263
	9		0,263
	10		0,260
3	1	30,00	0,377
	2		0,377
	3		0,377
	4		0,373
	5		0,390
	6		0,389
	7		0,381
	8		0,387
	9		0,371
	10		0,389

Tabla 55

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

Variable dependiente: absorbancia dosis

Variable independiente: dosis en ppm de NO_3^-

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,0315	$2,46 \cdot 10^{-3}$	12,81	$1,95 \cdot 10^{-12}$
Pendiente	0,0116	$1,14 \cdot 10^{-4}$	102,28	0

Coefficiente de correlación: 0,9986

R-Cuadrado: 99,73%

Error estandar de la estimación: $5,09 \cdot 10^{-3}$

Tabla 56

Análisis de variancia de la regresión

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	0,271	1	0,271	10462	0,00
Error	$7,26 \cdot 10^{-4}$	28	$2,6 \cdot 10^{-5}$	----	----

Tabla 57

Concentración de ión nitrato en los extractos acuosos

papel	ppm de NO_3^-	g de NO_3^-/kg papel
1	<0,54	<0,065
2	<0,54	<0,065
3	<0,54	<0,065
4	*	<0,065
5	<0,54	<0,065
6	*	<0,065
7	<0,54	<0,065
8	<0,54	<0,065
9	*	<0,065
10	*	<0,065
11	<0,54	<0,065
12	<0,54	<0,065
13	<0,54	<0,065
14	*	<0,065
15	<0,54	<0,065
16	<0,54	<0,065
17	<0,54	<0,065
18	<0,54	<0,065
19	<0,54	<0,065
20	<0,54	<0,065

Tabla 58

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
0,026....0,036	0,011.....0,012

6.5.6 Determinación cuantitativa de la materia orgánica.

La materia orgánica que se determina, es la porción de materia que puede ser oxidada mediante un oxidante fuerte y en condiciones de oxidación enérgicas. En realidad lo que vamos a determinar es del DQO de los extractos acuosos de los papeles.

Se utiliza una determinación simplificada del método del dicromato (33). Se determina el Cr^{+++} formado durante la digestión, presentando, cuando se mide espectrofotométricamente el valor de la absorbancia, una relación lineal entre la concentración de Cr^{+++} y el valor de la DQO. De los iones presentes en el extracto acuoso de los papeles, no interfiere ninguno en la determinación del Cr^{+++} ni de la materia orgánica.

6.5.6.1 Reactivos

a) Solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata: Se pesan 6,60 g de SO_4Ag_2 y se disuelven en H_2SO_4 , se transfieren a un matraz de 1 l y se enrasa con ácido sulfúrico.

b) Solución de digestión: Se pesan 4,0 g de SO_4Hg y se disuelven junto con 35 ml de la disolución (a) en 100 ml de una disolución 0,25 N de $\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{K}_2$.

c) Solución patrón de ftalato monopotásico anhidro con una DQO de 20.000 mg O_2 /l: Se pesan 17,006 g de ftalato monopotásico, se disuelven en agua bidestilada y se pasan cuantitativamente a un matraz aforado de 1 l.

6.5.6.2 Procedimiento

En tubos de digestión de vidrio provistos de tapón roscado con junta de teflón de fabricación SOVIREL (16*100 mm, 10 ml) se preparan una serie de disoluciones añadiendo 1, 2, 3 ml de disolución patrón de ftalato de 20.000 de DQO, y 2, 1, 0 ml de agua bidestilada respectivamente, disponiéndose, de esta forma, de disoluciones de 20, 40 y 60 mg O_2 /l. Se añaden a continuación 2 ml de la solución de digestión y 4 ml de la solución de sulfato de plata. Se tapa fuertemente el tubo de digestión y se agita para

homogeneizar su contenido. La gradilla con los tubos de digestión se coloca en un horno a 150° C durante 2h 30 min, pasado este tiempo se saca la gradilla y se dejan enfriar los tubos.

Para la determinación del Cr^{+++} formado durante la digestión, se utiliza un espectrofotómetro Spectronic 700 de simple haz, con las siguientes condiciones experimentales: a) longitud de onda 600 nm. b) cubetas de cuarzo de 1 cm.

Una vez fijadas las condiciones experimentales, se determina la absorbancia de cada una de las muestras patrón. Se toman alícuotas de 3 ml de los extractos acuosos de los papeles, se aplica el procedimiento descrito y en las mismas condiciones experimentales utilizadas para las patrones, se determinan las absorbancias de cada muestra.

El análisis, se ha realizado directamente sobre el extracto acuoso en todas las muestras.

6.5.6.3 Recta de calibrado

Se obtiene mediante un cálculo de regresión sobre los 30 valores experimentales, que corresponden a las diez repeticiones de cada patrón de DQO. Para evitar cualquier error sistemático variable en el tiempo, el cero del espectrofotómetro de absorción molecular, se controla a lo largo del análisis, introduciendo un blanco realizado en las condiciones descritas en el procedimiento. Los resultados experimentales se indican en la Tabla 59.

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 O_2 , valores que están dados en la tabla 60.

Un análisis de la varianza adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados, aparece en la tabla 61.

Las concentraciones de materia orgánica expresada en mg O_2 / de los extractos acuosos, y la cantidad extraíble por kg de papel, aplicando la

regresión lineal estudiada, se dan en la tabla 62.

El intervalo de la ordenada en el origen y de la pendiente de la regresión para un nivel de confianza del 95% están dados en la tabla 63.

6.5.6.4 Bondad de la extracción según norma.

Para comprobar que la extracción de la materia orgánica 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 de la materia orgánica en cada una de estas extracciones. Las absorbancias de las cinco muestras de extracción, estaban dentro de los límites para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 59

Dosis de materia orgánica, en ppm de O₂ y absorbancias leídas.

n° bloque	n° deter.	dosi en ppm	A _x
1	1	20,00	0,006
	2		0,005
	3		0,006
	4		0,006
	5		0,007
	6		0,006
	7		0,006
	8		0,005
	9		0,005
	10		0,006
2	1	40,00	0,013
	2		0,014
	3		0,012
	4		0,012
	5		0,012
	6		0,011
	7		0,013
	8		0,013
	9		0,012
	10		0,014
3	1	60,00	0,018
	2		0,018
	3		0,017
	4		0,019
	5		0,018
	6		0,019
	7		0,019
	8		0,018
	9		0,018
	10		0,017

Tabla 60

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

Variable dependiente: absorbancia dosis

Variable independiente: dosis de DQO

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	$-1,33 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-4}$	-0,33	0,744
Pendiente	$3,07 \cdot 10^{-4}$	$9,38 \cdot 10^{-6}$	32,77	0

Coefficiente de correlación: 0,987

R-Cuadrado: 97,46%

Error estandar de la estimación: $8,39 \cdot 10^{-4}$

Tabla 61

Análisis de variancia de la regresión

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	$8 \cdot 10^{-4}$	1	$8 \cdot 10^{-4}$	1074	0,00
Error	$2,0 \cdot 10^{-5}$	28	$1,0 \cdot 10^{-6}$	----	----

Tabla 62

DQO de los extractos acuosos

papel	ppm de O ₂	g de O ₂ /kg papel
1	67,25	6,72
2	25,78	2,58
3	35,46	3,55
4	*	22,89
5		35,21
6	*	56,10
7		36,32
8		52,63
9	*	43,36
10	*	19,23
11		15,67
12		41,17
13	**	94,08
14	*	33,56
15		27,72
16		26,83
17		62,28
18		33,85
19		48,90
20		42,50

Tabla 63

Límites de las variables de la regresión de la absorbancia de la materia orgánica frente a la dosis en ppm

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
$-9,62 \cdot 10^{-4} \dots -6,96 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4} \dots 3,26 \cdot 10^{-4}$

7.- DETERMINACION DE LOS SULFATOS EN LOS EXTRACTOS ACUOSOS. INTERFERENCIAS. TRATAMIENTO ESTADISTICO

7.1 Determinación de sulfatos en los extractos acuosos del papel.

Utilizando una bureta calibrada de 50 ml, se colocan en un matraz erlenmeyer de 100 ml, limpio y seco, 50 ml del extracto acuoso del papel que vamos a analizar y se aplica el procedimiento descrito en el apartado 4.1 de esta tesis. Se determina el contenido de sulfato en las 20 muestras de papel analizado. Esta determinación en un principio nos permitirá conocer el contenido aproximado (si es que existen interferencias de los iones presentes) de sulfatos en los extractos acuosos y en consecuencia determinar entre que concentraciones tenemos el ión sulfato en los extractos acuosos y poder

realizar las diluciones necesarias, si es que algun extracto contiene mayor concentración de ión sulfato que el correspondiente al intervalo lineal que se ha estudiado en el procedimiento y puesta a punto del método.

Los resultados obtenidos en los distintos extractos acuosos, se indican en la tabla 64.

En ningún caso, ha sido necesario realizar dilución del extracto, ya que los micromols de sulfato encontrados, están dentro de los límites del procedimiento estudiado.

Tabla 64

Contenido de ión sulfato en los extractos acuosos

papel		micromols de SO_4^-	g de SO_4^-/kg papel
1		83,29	16,0
2		99,80	19,2
3		85,37	16,4
4	*	25,12	4,83
5		17,43	3,35
6	*	15,20	2,92
7	**	114,2	23,9
8		41,08	8,10
9	*	19,64	4,55
10	*	20,75	3,99
11		20,13	3,87
12		46,99	9,03
13		27,52	5,29
14	*	17,79	3,42
15		11,73	2,14
16		62,30	12,0
17		55,23	10,6
18		21,70	4,17
19		57,12	11,3
20		48,73	9,20

7.2 Interferencias

Se determina si estadísticamente los iones encontrados en los extractos acuosos del papel y en su concentración máxima, ejercen algún tipo de interferencia sobre la determinación de sulfatos con el procedimiento descrito, en los límites de linealidad que se trabaja en esta tesis. Se determina la posible interferencia de cada ión en particular y las posibles interacciones entre ellos, terminando el estudio de interferencias con todos los iones determinados en los extractos acuosos a su máxima concentración.

7.2.1 Ión calcio

El ión calcio, se encuentra en todos los extractos acuosos de los papeles en estudio, siendo su máxima concentración de 222 mg/l de extracto, que corresponde a 22,2 gr/kg de papel.

7.2.1.1 Preparación de la disolución de calcio

Tenemos que añadir a la disolución patrón de sulfatos, 2 ml de la disolución que contenga la posible interferencia del ión calcio. Para el análisis de sulfatos en el extracto acuoso del papel, tomamos 50 ml de la disolución a analizar y aplicamos el procedimiento; en consecuencia la concentración de ión calcio será: $[(222 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 50 \text{ ml}) / 63 \text{ ml}] \cdot 10^3 = 176,20 \text{ ppm}$. El volumen en el que queremos que la concentración de calcio sea de 176 mg/l, es de 63 ml, a los que añadiremos 2 ml de la disolución de calcio, en consecuencia el volumen total será de 65 ml, tendremos:

$$[(176 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 65 \text{ ml}) / 2 \text{ ml}] \cdot 10^3 \text{ ml/l} \cdot 10^{-3} \text{ g/mg} = 5,72 \text{ g/l de Ca}^{++}$$

Para evitar problemas de pesada, se realiza una disolución cinco veces más concentrada, preparando 250 ml.

$$5,72 \text{ g/l} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 250 \text{ ml} = 7,15 \text{ gr de Ca}^{++} \text{ a pesar.}$$

El ión calcio, lo obtendremos a partir del CO_3Ca , mediante el siguiente tratamiento:

Se pesan 17,85 gr de carbonato 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 250 ml.

Se toman 50 ml de esta disolución y se transfieren a un matraz aforado de 250 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase, de esta forma tendremos una disolución de 5,72 g/l de ión calcio.

Al preparar la interferencia del ión calcio, también introducimos en la disolución patrón de sulfatos el ión cloruro de una disolución que contiene 6,98 g/l de ión cloruro.

$$(2 \text{ ml} * 6,98 \text{ g/l}) / (65 \text{ ml} * 10^{-3} \text{ g/mg}) = 214,8 \text{ mg/l}$$

La concentración máxima de cloruros encontrada en los extractos acuosos de los papeles analizados, ha sido de 11,52 mg/l; la concentración que introducimos en las muestras patrón de sulfatos para probar la interferencia del ión calcio, es de 214,8 mg/l mucho mayor que la encontrada en los extractos. Si aparecen interferencias, podrán ser debidas tanto al ión calcio, como al ión cloruro, deberemos cambiar la disolución patrón de calcio. Si no observamos interferencias, no será necesario comprobar la posible interferencia del ión cloruro.

7.2.1.2 Aplicación del procedimiento

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, añadiendo 2 ml de la disolución de Ca^{++} de 5,72 g/l. a cada patrón preparada, así como a los ensayos en blanco. Se sigue el mismo procedimiento descrito en la determinación de la curva de calibrado del ión

sulfato. Sobre los valores de la absorbancia leída, se realizará la corrección de volumen correspondiente, multiplicando el valor de la absorbancia experimental leída por el coeficiente corrector de volumen que es 65/63. Se realizan las mismas repeticiones que en la curva de calibrado del ión sulfato. Se compara con las mismas patrones de sulfato, sin introducir la posible interferencia.

7.2.1.3 Tratamiento estadístico de los datos

Para realizar el tratamiento estadístico de los datos obtenidos al añadir calcio como posible interferencia, se busca la absorbancia para la dosis de sulfato sin añadir calcio y su blanco correspondiente, así como la absorbancia para la dosis de sulfato, añadiendo los 2 ml de la disolución de calcio y su blanco correspondiente con la misma concentración de calcio. Los datos están reflejados en las tablas 65 y 66

En la tabla 67 se comparan los blancos con y sin el calcio.

En las tablas 68 y 69 se comparan las absorbancias brutas y netas respectivamente con y sin el calcio.

En la tabla 70 se realiza un análisis de varianza de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión calcio.

La tabla 71 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión calcio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 72, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias brutas frente a la dosis de sulfato sin el ión calcio.

En la tabla 73, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 74, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias brutas frente a la dosis de sulfato con el ión calcio.

En la tabla 75, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 76, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato sin el ión calcio.

En la tabla 77, se realiza el análisis de varianza de la regresión anterior.

En la tabla 78, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato con el ión calcio.

En la tabla 79, se realiza el análisis de varianza de la regresión anterior.

En las tablas 80 y 81, se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%

Tabla 65

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 _B	A _X	A _X - A _B
1	1	116,16	0,079	1,040	0,961
	2		0,081	1,041	0,960
	3		0,080	1,041	0,961
	4		0,072	1,043	0,971
2	1	11,616	0,089	0,210	0,121
	2		0,084	0,211	0,127
	3		0,081	0,213	0,132
	4		0,082	0,207	0,125
3	1	92,928	0,085	0,887	0,802
	2		0,087	0,885	0,798
	3		0,090	0,900	0,810
	4		0,083	0,884	0,801
4	1	23,232	0,091	0,309	0,218
	2		0,087	0,304	0,217
	3		0,092	0,306	0,216
	4		0,094	0,310	0,216
5	1	69,696	0,081	0,723	0,642
	2		0,084	0,728	0,644
	3		0,079	0,721	0,642
	4		0,092	0,729	0,637
6	1	46,464	0,075	0,505	0,430
	2		0,083	0,516	0,433
	3		0,085	0,511	0,426
	4		0,078	0,512	0,434

Tabla 66

Absorbancia de los blancos, de la dosis y corregida para los 24 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols y con el ión calcio con una dosis de 285,43 micromols.

n° Bloque	n° deter.	dosi micromol	A _B corre.	A _X corre.	A _X - A _B
1	1	116,16	0,081	1,050	0,969
	2		0,101	1,022	0,921
	3		0,080	1,026	0,946
	4		0,079	1,031	0,952
2	1	11,616	0,080	0,215	0,135
	2		0,084	0,207	0,123
	3		0,081	0,206	0,125
	4		0,084	0,208	0,124
3	1	92,928	0,083	0,885	0,802
	2		0,080	0,881	0,801
	3		0,093	0,879	0,786
	4		0,086	0,889	0,803
4	1	23,232	0,094	0,311	0,217
	2		0,080	0,307	0,227
	3		0,084	0,306	0,222
	4		0,083	0,309	0,226
5	1	69,696	0,081	0,725	0,644
	2		0,079	0,727	0,648
	3		0,091	0,723	0,632
	4		0,085	0,725	0,640
6	1	46,464	0,080	0,506	0,426
	2		0,081	0,510	0,429
	3		0,099	0,513	0,414
	4		0,087	0,510	0,423

Tabla 67

Comparación de la absorbancia de los blancos con y sin el ión calcio.

Estadístico	A_B sin Ca^{++}	A_B con Ca^{++}	Ponderado
n° observ.	24	24	48
Media	0,084	0,085	0,084
Varianza	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$
Des. típica	$5,59 \cdot 10^{-3}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-3}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ $-4,37 \cdot 10^{-3} \dots 2,54 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ $-4,37 \cdot 10^{-3} \dots 2,54 \cdot 10^{-3}$</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ $0,34 \dots 1,82$</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = -0,53$</p> <p>Area = 0,59</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 68

Comparación de las absorbancias brutas con y sin el ión calcio.

Estadístico	A_x sin Ca^{++}	A_x con Ca^{++}	Ponderado
n° observ.	24	24	48
Media	0,614	0,611	0,613
Varianza	$9,40 \cdot 10^{-2}$	$9,22 \cdot 10^{-2}$	$9,37 \cdot 10^{-2}$
Des. típica	$3,06 \cdot 10^{-1}$	$3,03 \cdot 10^{-1}$	$3,04 \cdot 10^{-1}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2 -0,174 \dots 0,180$</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2 -0,174 \dots 0,180$</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2 \quad 0,44 \dots 2,35$</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>t = 0,03</p> <p>Area = 0,97</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 69

Comparación de las absorbancias netas con y sin el ión calcio.

Estadístico	A_N sin Ca^{++}	A_N con Ca^{++}	Ponderado
n° observ.	24	24	48
Media	0,530	0,526	0,528
Varianza	$9,50 \cdot 10^{-2}$	$9,24 \cdot 10^{-2}$	$9,35 \cdot 10^{-2}$
Des. típica	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$3,03 \cdot 10^{-1}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ -0,174.....0,181</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ -0,174.....0,181</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ 0,45.....2,40</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>t = 0,04</p> <p>Area = 0,97</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 70

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia del ión calcio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$1,8 \cdot 10^{-2}$	6	$3,0 \cdot 10^{-3}$	51,58	0,00
Dosis de sulfatos con Ca y sin Ca	$1,8 \cdot 10^{-2}$	5	$3,6 \cdot 10^{-3}$	61,89	0,00
Presencia ó ausencia de Ca	0,000	1	0,0000	0,00	1,00
Interacciones totales	$2,4 \cdot 10^{-4}$	5	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,85	0,53
Dosis total de sulfatos frente Ca y no Ca	$2,4 \cdot 10^{-4}$	5	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,85	0,53
Residual	$2,1 \cdot 10^{-3}$	36	$5,8 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$2,0 \cdot 10^{-2}$	47			

Tabla 71

Medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia del ión calcio.

Nivel	n° medidas	media	Error estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza		
Dosis de Sulfato						
11,616	8	-0,011	0,0017	-0,016	-0,006	
23,232	8	-0,012	0,0014	-0,018	-0,007	
46,464	8	0,008	0,0021	0,002	0,013	
69,696	8	0,035	0,0019	0,029	0,040	
92,928	8	0,008	0,0023	0,001	0,012	
116,16	8	-0,026	0,0048	-0,031	-0,020	
Calcio						
0	24	0,000	0,0039	-0,003	0,003	
1	24	0,000	0,0046	-0,003	0,003	
Dosis de sulfato - Ca						
11	0	4	-0,009	0,0023	-0,017	-0,002
11	1	4	-0,012	0,0026	-0,020	-0,005
23	0	4	-0,014	0,0005	-0,022	-0,007
23	1	4	-0,010	0,0023	-0,018	-0,002
46	0	4	0,011	0,0018	0,003	0,018
46	1	4	0,005	0,0032	-0,003	0,012
69	0	4	0,032	0,0015	0,024	0,040
69	1	4	0,037	0,0034	0,029	0,045
92	0	4	0,005	0,0025	-0,003	0,012
92	1	4	0,009	0,0040	0,001	0,016
116	0	4	-0,023	0,0026	-0,031	-0,016
116	1	4	-0,028	0,0099	-0,035	-0,020
Total	48		0,000	0,0011	-0,002	0,002

Tabla 72

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

Variable dependiente: absorbancia bruta sin calcio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,129	$7,86 \cdot 10^{-3}$	16,41	$7,9 \cdot 10^{-14}$
Pendiente	$8,08 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	72,50	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,58%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 73

Análisis de variancia de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,14	1	2,14	5256	0,00
Error	$9,0 \cdot 10^{-3}$	22	$4,1 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 74

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

Variable dependiente: absorbancia bruta con calcio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,131	$8,61 \cdot 10^{-3}$	15,21	$3,7 \cdot 10^{-13}$
Pendiente	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	65,50	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,49%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 75

Análisis de variancia de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,10	1	2,10	4290	0,00
Error	$10,8 \cdot 10^{-3}$	22	$4,9 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 76

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

Variable dependiente: absorbancia neta sin calcio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,042	$7,64 \cdot 10^{-3}$	5,47	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Pendiente	$8,14 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	75,04	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,61 %

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 77

Análisis de varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,17	1	2,17	4290	0,00
Error	$8,5 \cdot 10^{-3}$	22	$3,9 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 78

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

Variable dependiente: absorbancia neta con calcio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,047	$9,05 \cdot 10^{-3}$	5,20	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Pendiente	$7,99 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	62,21	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,43 %

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 79

Análisis de variancia de la regresión de la tabla 97

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,09	1	2,09	3870	0,00
Error	$12,0 \cdot 10^{-3}$	22	$5,4 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 80

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza		Intervalo de la pendiente 95% de confianza
Con Ca ⁺⁺	0,149.....0,113	8,25. 10 ⁻³7,75. 10 ⁻³
Sin Ca ⁺⁺	0,145.....0,113	8,31. 10 ⁻³7,85. 10 ⁻³

Tabla 81

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza		Intervalo de la pendiente 95% de confianza
Con Ca ⁺⁺	0,065.....0,027	8,25. 10 ⁻³7,73. 10 ⁻³
Sin Ca ⁺⁺	0,060.....0,028	9,02. 10 ⁻³7,26. 10 ⁻³

7.2.1.4 Conclusión

De la observación de las tablas anteriores, se deduce que los blancos con y sin la presencia del ión calcio son los mismos; son poblaciones de igual varianza y no se rechaza la hipótesis H_0 de que la diferencia de las medias son cero, con un nivel de área de cola del 30% aproximadamente por cada cola. De una forma general diríamos que no se rechaza la hipótesis cero, cuando $\alpha=0,05$ que representa un nivel de área por cada cola del 2,5%, aquí estamos al 30%. Son pues poblaciones de igual varianza e igual media.

Para los datos de las absorbancias netas y brutas con la presencia del ión calcio y sin el ión calcio, también son poblaciones de igual varianza, no rechazándose la hipótesis cero de que la diferencia de las medias es cero, con aproximadamente un 49% de área por cada cola, es decir mucho menos rechazable que en el caso de los blancos. En consecuencia poblaciones de igual varianza e igual media

De la tabla 70 deducimos que no se cumple la hipótesis H_0 para los

residuos en función de la dosis de sulfato, 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. Esta afirmación ya nos aparecía al realizar la curva patrón del procedimiento y al realizar el gráfico de residuos frente a la dosis de sulfato. Si que se puede afirmar que se cumple la hipótesis cero (H_0) para la posible interferencia del ión calcio, es decir los residuos son estadísticamente iguales ante la presencia o ausencia del ión calcio, esto implica que dicho ión no actúa como interferente.

De las tablas 72,74,76 y 78 se puede deducir para un intervalo de confianza del 95% los límites en que encontraremos el valor de la ordenada en el origen y la pendiente de las rectas de calibrado, con y sin el ión calcio presente, los valores se dan en las tablas 80 y 81. Se puede observar que los valores de la ordenada en el origen y la pendiente para la regresión de las absorbancias (tanto brutas como netas) frente a la dosis de sulfato, con la presencia del ión calcio, están en el intervalo correspondiente a la ordenada

en el origen y la pendiente para la regresión sin la presencia de ión calcio y viceversa. La pendiente de la recta de regresión de las absorbancias brutas, está dentro del intervalo de la pendiente de las absorbancias netas, tanto si tenemos ión calcio como no, lo cual indica que la corrección de las absorbancias por los blancos, no influye en la pendiente de la recta de regresión.

Podemos pues afirmar que el ión calcio en las concentraciones estudiadas para el intervalo de sulfato analizado, no interfiere.

7.2.2 Ión magnesio

El ión magnesio, se encuentra en todos los extractos acuosos de los papeles en estudio, siendo su máxima concentración de 2,47 mg/l de extracto, que corresponde a 0,247 gr/kg de papel.

7.2.2.1 Preparación de la disolución de magnesio

Tenemos que añadir a la disolución patrón de sulfatos, 2 ml de la disolución que contenga la posible interferencia del ión magnesio. Para el análisis de sulfatos en el extracto acuoso del papel, tomamos 50 ml de la disolución a analizar y aplicamos el procedimiento; en consecuencia la concentración de ión magnesio será: $[(2,47 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 50 \text{ ml}) / 63 \text{ ml}] \cdot 10^3 = 1,96 \text{ ppm}$. El volumen en el que queremos que la concentración de magnesio sea de 1,96 mg/l, es de 63 ml, a los que añadiremos 2 ml de la disolución de magnesio, en consecuencia el volumen total será de 65 ml, tendremos:

$$[(1,96 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 65 \text{ ml}) / 2 \text{ ml}] \cdot 10^3 \text{ ml/l} \cdot 10^{-3} \text{ g/mg} = 0,0637 \text{ g/l}$$

de Mg^{++}

Para evitar problemas de pesada, se realiza una disolución cien veces más concentrada, preparando 250 ml.

$$0,0637 \text{ g/l} * 100 * 10^{-3} \text{ l/ml} * 250 \text{ ml} = 1,59 \text{ gr de } Mg^{++} \text{ a pesar.}$$

El ión magnesio, lo obtendremos a partir del $Cl_2Mg \cdot 6H_2O$, Merck p.a. art.5833. Se pesan 13,29 gr del cloruro magnésico antes indicado y se disuelven con agua bidestilada, pasando cuantitativamente la disolución a un matraz aforado de 250 ml. Se toman 25 ml de esta disolución y se transfieren a un matraz aforado de 250 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase, se homogeiniza la disolución y se toman 25 ml de esta nueva disolución, transfiriéndolos a un matraz aforado de 250 ml. llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase, de esta forma tendremos una disolución de 0,0637 g/l de ión magnesio.

7.2.2.2 Aplicación del procedimiento

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, añadiendo 2 ml de la disolución de Mg^{++} de 0,0637 g/l. a cada patrón preparada, así como a los ensayos en blanco. Se sigue el mismo procedimiento descrito en la determinación de la curva de calibrado del ión sulfato. Sobre los valores de la absorbancia leída, se realizará la corrección de volumen correspondiente, multiplicando el valor de la absorbancia experimental leída por el coeficiente corrector de volumen que es 65/63. Se realizan las mismas repeticiones que en la curva de calibrado del ión sulfato. Se compara con las mismas patrones de sulfato, sin introducir la posible interferencia.

7.2.2.3 Tratamiento estadístico de los datos

Para realizar el tratamiento estadístico de los datos obtenidos al añadir magnesio como posible interferencia, se buscó la absorbancia para la dosis de sulfato sin añadir magnesio y su blanco correspondiente, así como la absorbancia para la dosis de sulfato, añadiendo los 2 ml de la disolución de magnesio y su blanco correspondiente con la misma concentración de magnesio. Los datos están reflejados en las tablas 82 y 83.

En la tabla 84 se comparan los blancos con y sin el magnesio.

En las tablas 85 y 86 se comparan las absorbancias brutas y netas respectivamente con y sin el magnesio.

En la tabla 87 se realiza un análisis de varianza de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión magnesio.

La tabla 88 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias

corregidas con y sin la presencia del ión magnesio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 89, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias brutas frente a la dosis de sulfato sin el ión magnesio.

En la tabla 90, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 91, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias brutas frente a la dosis de sulfato con el ión magnesio.

En la tabla 92, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 93, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato sin el ión magnesio.

En la tabla 94, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 95, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato con el ión magnesio.

En la tabla 96, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En las tablas 97 y 98 se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%

Tabla 82

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 _B	A _X	A _X - A _B
1	1	116,16	0,078	1,041	0,963
	2		0,083	1,040	0,957
	3		0,087	1,040	0,953
	4		0,084	1,042	0,958
2	1	11,616	0,083	0,212	0,129
	2		0,088	0,213	0,125
	3		0,085	0,210	0,125
	4		0,090	0,212	0,122
3	1	92,928	0,081	0,885	0,804
	2		0,084	0,887	0,803
	3		0,078	0,883	0,805
	4		0,085	0,889	0,804
4	1	23,232	0,086	0,305	0,219
	2		0,086	0,305	0,219
	3		0,081	0,306	0,225
	4		0,080	0,306	0,226
5	1	69,696	0,079	0,720	0,641
	2		0,086	0,727	0,641
	3		0,088	0,723	0,635
	4		0,081	0,725	0,644
6	1	46,464	0,089	0,506	0,417
	2		0,086	0,517	0,431
	3		0,089	0,507	0,418
	4		0,083	0,510	0,427

Tabla 83

Absorbancia de los blancos, de la dosis y corregida para los 24 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols y con el ión magnesio con una dosis de 5,24 micromols.

n° Bloque	n° deter.	dosi micromol	A _B corre.	A _X corre.	A _X - A _B
1	1	116,16	0,084	1,040	0,956
	2		0,087	1,042	0,955
	3		0,081	1,039	0,958
	4		0,080	1,040	0,960
2	1	11,616	0,079	0,213	0,134
	2		0,082	0,215	0,133
	3		0,082	0,209	0,127
	4		0,090	0,210	0,120
3	1	92,928	0,084	0,885	0,801
	2		0,087	0,887	0,800
	3		0,081	0,883	0,802
	4		0,080	0,889	0,809
4	1	23,232	0,089	0,310	0,221
	2		0,085	0,307	0,222
	3		0,083	0,303	0,220
	4		0,080	0,305	0,225
5	1	69,696	0,079	0,721	0,642
	2		0,085	0,728	0,643
	3		0,083	0,725	0,642
	4		0,082	0,724	0,642
6	1	46,464	0,084	0,510	0,426
	2		0,086	0,511	0,425
	3		0,080	0,511	0,431
	4		0,081	0,509	0,428

Tabla 84

Comparación de la absorbancia de los blancos con y sin el ión magnesio.

Estadístico	A_B sin Mg^{++}	A_B con Mg^{++}	Ponderado
n° observ.	24	24	48
Media	0,084	0,083	0,084
Varianza	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$9,56 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
Des. típica	$3,53 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ $-8,46 \cdot 10^{-4} \dots 3,01 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ $-8,47 \cdot 10^{-4} \dots 3,01 \cdot 10^{-3}$</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ $0,56 \dots 3,02$</p>			
<p>Hipótesis 0 (H_0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H_1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = 1,13$</p> <p>Area = 0,26</p> <p>No se rechaza la H_0</p>			

Tabla 85

Comparación de las absorbancias brutas con y sin el ión magnesio.

Estadístico	A_x sin Mg^{++}	A_x con Mg^{++}	Ponderado
n° observ.	24	24	48
Media	0,613	0,613	0,613
Varianza	$9,31 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$
Des. típica	$3,05 \cdot 10^{-1}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ -0,177.....0,177</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ -0,177.....0,177</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ 0,44.....2,31</p>			
<p>Hipótesis 0 (H_0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H_1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = -2,4 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Area = 1,00</p> <p>No se rechaza la H_0</p>			

Tabla 86

Comparación de las absorbancias netas con y sin el ión magnesio.

Estadístico	A_N sin Mg^{++}	A_N con Mg^{++}	Ponderado
n° observ.	24	24	48
Media	0,529	0,530	0,529
Varianza	$9,39 \cdot 10^{-2}$	$9,33 \cdot 10^{-2}$	$9,36 \cdot 10^{-2}$
Des. típica	$3,06 \cdot 10^{-1}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$	$3,06 \cdot 10^{-1}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ -0,179.....0,176</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ -0,179.....0,176</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ 0,44.....2,33</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = -0,01$</p> <p>Area = 0,99</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 87

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión magnesio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$1,7 \cdot 10^{-2}$	6	$2,8 \cdot 10^{-3}$	216,8	0,00
Dosis de sulfatos con Mg y sin Mg	$1,7 \cdot 10^{-2}$	5	$3,3 \cdot 10^{-3}$	260,2	0,00
Presencia ó ausencia de Mg	0,000	1	0,0000	0,00	1,00
Interacciones totales	$3,3 \cdot 10^{-5}$	5	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,51	0,76
Dosis de sulfatos totales frente a Mg y no Mg	$3,3 \cdot 10^{-5}$	5	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,51	0,76
Residual	$4,6 \cdot 10^{-4}$	36	$1,3 \cdot 10^{-6}$		
Total (corr.)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	47			

Tabla 88

Medias de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión magnesio.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza			
Dosis de Sulfato						
11,616	8	-0,011	0,0012	-0,013	-0,008	
23,232	8	-0,010	0,0011	-0,013	-0,008	
46,464	8	0,005	0,0018	0,003	0,008	
69,696	8	0,033	0,0009	0,031	0,036	
92,928	8	0,008	0,0010	0,005	0,011	
116,16	8	-0,025	0,0011	-0,028	-0,023	
Magnesio						
0	24	0,000	0,0039	-0,001	0,001	
1	24	0,000	0,0040	-0,001	0,001	
Dosis de sulfato - Mg						
11	0	4	-0,011	0,0009	-0,015	-0,007
11	1	4	-0,011	0,0025	-0,014	-0,007
23	0	4	-0,009	0,0019	-0,013	-0,005
23	1	4	-0,011	0,0011	-0,015	-0,008
46	0	4	0,004	0,0034	0,000	0,007
46	1	4	0,006	0,0013	0,003	0,010
69	0	4	0,033	0,0019	0,029	0,037
69	1	4	0,034	0,0002	0,030	0,038
92	0	4	0,009	0,0004	0,005	0,012
92	1	4	0,007	0,0020	0,004	0,011
116	0	4	-0,025	0,0020	-0,029	-0,022
116	1	4	-0,026	0,0011	-0,029	-0,022
Total	48		0,000	0,0005	-0,001	0,001

Tabla 89

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

Variable dependiente: absorbancia bruta sin magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,129	$7,51 \cdot 10^{-3}$	17,12	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Pendiente	$8,06 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	75,49	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,62%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 90

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,14	1	2,14	5699	0,00
Error	$8,2 \cdot 10^{-3}$	22	$3,7 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 91

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

Variable dependiente: absorbancia bruta con magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,129	$7,63 \cdot 10^{-3}$	16,97	$4,0 \cdot 10^{-14}$
Pendiente	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	74,44	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,60%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 92

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,13	1	2,13	5542	0,00
Error	$8,4 \cdot 10^{-3}$	22	$3,8 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 93

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

Variable dependiente: absorbancia neta sin magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,043	$7,66 \cdot 10^{-3}$	5,60	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Pendiente	$8,10 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	74,50	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,61 %

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 94

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,15	1	2,15	5551	0,00
Error	$8,5 \cdot 10^{-3}$	22	$3,9 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 95

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

Variable dependiente: absorbancia neta con magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,046	$7,84 \cdot 10^{-3}$	5,86	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Pendiente	$8,07 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	72,52	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,58%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 96

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,14	1	2,14	5260	0,00
Error	$8,9 \cdot 10^{-3}$	22	$4,1 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 97

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza		Intervalo de la pendiente 95% de confianza
Con Mg ⁺⁺	0,145.....0,113	8,26. 10 ⁻³7,82. 10 ⁻³
Sin Mg ⁺⁺	0,145.....0,113	8,28. 10 ⁻³7,84. 10 ⁻³

Tabla 98

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza		Intervalo de la pendiente 95% de confianza
Con Mg ⁺⁺	0,062.....0,030	8,30. 10 ⁻³7,84. 10 ⁻³
Sin Ca ⁺⁺	0,059.....0,027	8,33. 10 ⁻³7,87. 10 ⁻³

7.2.2.4 Conclusión

De la observación de las tablas anteriores, se deduce que los blancos con y sin la presencia del ión magnesio son los mismos; son poblaciones de igual varianza y no se rechaza la hipótesis H_0 de que la diferencia de las medias son cero, con un nivel de área de cola del 13% aproximadamente por cada cola. De una forma general diríamos que no se rechaza la hipótesis cero, cuando $\alpha=0,05$ que representa un nivel de área por cada cola del 2,5%, aquí estamos al 13%. Por tanto son poblaciones de igual media e igual varianza.

Para los datos de las absorbancias netas y brutas con la presencia del ión magnesio y sin el ión magnesio, también son poblaciones de igual varianza, no rechazándose la hipótesis cero de que la diferencia de las medias es cero, con aproximadamente un 49% de área por cada cola, es decir mucho menos rechazable que en el caso de los blancos. Poblaciones de igual media e igual varianza.

De la tabla 87 deducimos que no se cumple la hipótesis H_0 para los residuos en función de la dosis de sulfato, 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. Esta afirmación ya nos aparecía al realizar la curva patrón del procedimiento y al realizar el gráfico de residuos frente a la dosis de sulfato. Si que se puede afirmar que se cumple la hipótesis cero (H_0) para la posible interferencia del ión magnesio, es decir los residuos son estadísticamente iguales ante la presencia o ausencia del ión magnesio, esto implica que dicho ión no actúa como interferente.

De las tablas 89, 91, 93 y 95 se puede deducir para un intervalo de confianza del 95% los límites en que encontraremos el valor de la ordenada en el origen y la pendiente de las rectas de calibrado, con y sin el ión magnesio presente, los valores se dan en las tablas 97 y 98. Se puede observar que los valores de la ordenada en el origen y la pendiente para la regresión de las absorbancias (tanto brutas como netas) frente a la dosis de

sulfato, con la presencia del ión magnesio, están en el intervalo correspondiente a la ordenada en el origen y la pendiente para la regresión sin la presencia de ión magnesio y viceversa. La pendiente de la recta de regresión de las absorbancias brutas, esta dentro del intervalo de la pendiente de las absorbancias netas, tanto si tenemos ión magnesio como no, lo cual indica que la corrección de las absorbancias por los blancos, no influye en la pendiente de la recta de regresión.

Podemos pues afirmar que el ión magnesio en las concentraciones estudiadas para el intervalo de sulfato analizado, no interfiere.

7.2.3 Materia orgánica

La materia orgánica, se encuentra en todos los extractos acuosos de los papeles en estudio, siendo su máxima concentración de 94,08 mg O₂/l de extracto, que corresponde a 9,41 g O₂/kg de papel y corresponde al papel n° 13.

En el papel n° 13 se ha encontrado un contenido de sulfatos de 27,52 micromols.

Como no sabemos que tipo de materia orgánica posee el papel y esta puede ser de diferentes tipos en función del papel analizado, emplearemos el método de la adición patrón, para preveer la posible interferencia de la materia orgánica en el análisis de sulfatos.

Este método consiste en construir una curva de calibrado sobre la propia muestra.

Tomamos tres alícuotas de la muestra de la que queremos saber si la materia orgánica produce interferencia y le añadimos diferentes concentraciones de patrón de sulfatos. Hacemos cuatro repeticiones para cada concentración añadida de patrón sulfatos. Añadimos 2 ml de las patrones, tal como hacíamos con la interferencia de Ca^{++} y Mg^{++} .

7.2.3.1 Preparación de las disoluciones de sulfato

Tenemos que añadir a diferentes alícuotas del extracto acuoso del papel nº13, 2 ml de disoluciones patrón de sulfatos y lo haremos de tal forma que el valor teórico de sulfatos encontrados en el extracto acuoso objeto del estudio más el del patrón añadido coincida con los valores en micromols de sulfato utilizado en la recta de calibrado para el ión sulfato, en consecuencia prepararemos las siguientes disoluciones patrón de sulfato sódico.

a.1- Disolución patrón de sulfato sódico $0,9472 \cdot 10^{-2}$ M:

1,3454 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

a.2- Disolución patrón de sulfato sódico $2,1088 \cdot 10^{-2}$ M:

2,9953 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

a.3- Disolución patrón de sulfato sódico $3,2704 \cdot 10^{-2}$ M:

4,6452 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

a.4- Disolución patrón de sulfato sódico $4,432 \cdot 10^{-2}$ M:

6,2952 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

7.2.3.2 Aplicación del procedimiento

Utilizando una bureta calibrada de 50 ml, se colocan una serie de 5 grupos con cuatro matraces erlenmeyer de 100 ml, limpios y secos por cada grupo y se añaden 50 ml del extracto acuoso del papel n° 13 a cada matraz. Al primer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de agua bidestilada. Al segundo grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de sulfatos a.1. Al tercer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de sulfatos a.2. Al cuarto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón a.3 de sulfatos y finalmente al quinto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón a.4 de sulfatos. Se sigue el mismo procedimiento descrito en la determinación de la curva de calibrado del ión sulfato. Sobre los valores de la absorbancia leída, se realizará la corrección de volumen correspondiente, multiplicando el valor de la absorbancia experimental leída por el coeficiente corrector de volumen que es 65/63. Se realizan las mismas

repeticiones que en la curva de calibrado del ión sulfato.

7.2.3.3 Tratamiento estadístico de los datos

Se obtiene una recta de calibrado mediante un cálculo de regresión sobre los 20 valores experimentales, que corresponden a las cuatro repeticiones de los 50 ml de extracto acuoso con los patrones de ión sulfato añadido. La muestra que solo contiene el sulfato procedente del extracto acuoso le llamamos cero micromols de sulfato. A las muestras que contienen los 2 ml de la disolución patrón a.1, le hacemos corresponder 18,944 micromols de sulfato. A la a.2, 42,176 micromols. A la a.3 65,408 micromols y a la a.4 88,64 micromols que son exactamente los micromols introducidos al añadir los 2 ml de las patrones a los 50 ml del extracto acuoso.

La extrapolación a absorbancia cero, nos dará el contenido en sulfato del extracto acuoso, que debe ser de 27,52 micromols si es que no existen interferencias.

Los datos de las absorbancias experimentales frente a las dosis descritas anteriormente se dan en la tabla 99.

En la tabla 100, se realiza una comparación entre la media de la población de absorbancias del ión sulfato, frente a la media de la población de absorbancias, cuando se utiliza el método de adición patrón para la determinación de la posible interferencia de materia orgánica.

En la tabla 101 se realiza un análisis de varianza de los residuos de la absorbancia con y sin la presencia de la materia orgánica.

La tabla 102 nos muestra las medias de los residuos de la absorbancia con y sin la presencia de la materia orgánica para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 103, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias brutas frente a la dosis de sulfato añadida.

En la tabla 104, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 105, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato añadida.

En la tabla 106, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En las tablas 107 y 108, se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%.

En las tablas 109 y 110, se indica el valor de sulfatos en micromols, que correspondería al valor cero de absorbancia de todos los estudios de regresión realizados tanto en el caso de ión sulfato como el caso de ión sulfato y la posible interferencia, para las absorbancias brutas y netas respectivamente.

En la tabla 111 se indican los valores de sulfato máximo y mínimos en micromols para un valor de absorbancia igual a cero, correspondientes a las regresiones realizadas con y sin la presencia de las posibles interferencias, tanto para las absorbancias brutas como netas. Así mismo se indica el intervalo de sulfatos en micromols en la interpolación realizada para determinar la posible interferencia de la materia orgánica.

Tabla 99

Absorbancia media de los blancos, de la dosis y corregida para los 20 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols.

n° deter.	dosi micromol	A _B media corregida	A _X corregida	A _X - A _B corregida
1	0,000	0,084	0,349	0,265
2			0,354	0,270
3			0,352	0,268
4			0,350	0,266
1	18,944	0,084	0,510	0,426
2			0,515	0,431
3			0,507	0,423
4			0,519	0,435
1	42,176	0,084	0,729	0,645
2			0,726	0,642
3			0,731	0,647
4			0,728	0,644
1	65,408	0,084	0,893	0,809
2			0,887	0,803
3			0,895	0,811
4			0,890	0,806
1	88,640	0,084	1,040	0,956
2			1,042	0,958
3			1,044	0,960
4			1,039	0,955

Tabla 100

Comparación de las absorbancias netas del ión sulfato frente a las absorbancias netas por el método de adición en la posible interferencia de la materia orgánica.

Estadístico	A_N sulfatos	A_N sulfatos y mat. orgá.	Ponderado
n° observ.	24	20	44
Media	0,513	0,621	0,562
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ -0,282.....0,066</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ -0,279.....0,063</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ 0,58.....3,41</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = -1,25$</p> <p>Area = 0,22</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 101

Análisis de la varianza de los residuos de la absorbancia corregida con y sin la presencia de la materia orgánica.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4	$3,8 \cdot 10^{-3}$	83,2	0,00
Dosis de sulfatos con m.o y sin m.o	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3	$5,1 \cdot 10^{-3}$	111,0	0,00
Presencia ó ausencia de m.o	0,000	1	0,0000	0,00	1,00
Interacciones totales	$7,2 \cdot 10^{-5}$	3	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,52	0,67
Dosis de sulfatos totales frente m.o. ó no m.o.	$7,2 \cdot 10^{-5}$	3	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,52	0,67
Residual	$1,1 \cdot 10^{-3}$	24	$4,6 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	31			

Tabla 102

Medias de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia de materia orgánica.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Error media estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza		
Dosis de Sulfato						
46,464	8	0,004	0,0040	-0,000	0,009	
69,696	8	0,033	0,0014	0,028	0,038	
92,928	8	0,007	0,0010	0,002	0,012	
116,16	8	-0,029	0,0014	-0,034	-0,024	
Materia orgánica						
0	16	0,004	0,0057	0,000	0,007	
1	16	0,004	0,0060	0,000	0,007	
Dosis de sulfato - m.o.						
46	0	4	0,005	0,0068	-0,002	0,012
46	1	4	0,004	0,0054	-0,003	0,011
69	0	4	0,032	0,0023	0,025	0,039
69	1	4	0,033	0,0018	0,026	0,040
92	0	4	0,005	0,0008	-0,002	0,012
92	1	4	0,009	0,0009	0,002	0,016
116	0	4	-0,027	0,0005	-0,034	-0,020
116	1	4	-0,031	0,0026	-0,038	-0,024
Total	32		0,004	0,0012	0,001	0,006

Tabla 103

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

Variable dependiente: absorbancia bruta

Variable independiente: dosis de sulfato añadida en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,367	$7,55 \cdot 10^{-3}$	48,62	0
Pendiente	$7,85 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	55,48	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,42%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 104

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1,23	1	1,23	3079	0,00
Error	$7,2 \cdot 10^{-3}$	18	$4,0 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 105

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

Variable dependiente: absorbancia neta

Variable independiente: dosis de sulfato añadida en micromols

Parametro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,283	$7,55 \cdot 10^{-3}$	37,50	0
Pendiente	$7,85 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	55,48	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,42%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 106

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1,23	1	1,23	3079	0,00
Error	$7,2 \cdot 10^{-3}$	18	$4,0 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 107

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
0,383.....0,351	8,14. 10 ⁻³7,56. 10 ⁻³

Tabla 108

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
0,299.....0,267351	8,14. 10 ⁻³7,56. 10 ⁻³

Tabla 109

Límites del valor de sulfatos en micromols, para un valor de absorbacias brutas igual a cero. Intervalo de confianza 95%.

Intervalo de la dosis en micromols (x), cuando y = 0 95% de confianza	
De tabla 80 sin Ca ⁺⁺	De tabla 80 con Ca ⁺⁺
18,47.....11,30	19,22.....13,70
De tabla 97 sin Mg ⁺⁺	De tabla 97 con Mg ⁺⁺
18,49.....13,65	18,54.....13,68
De tabla 33	
18,61.....12,69	
De tabla 107	
50,66.....43,12	

Tabla 110

Límites del valor de sulfatos en micromols, para un valor de absorbancias netas igual a cero. Intervalo de confianza 95%.

Intervalo de la dosis en micromols (x), cuando $y = 0$ 95% de confianza	
De tabla 81 sin Ca^{++}	De tabla 81 con Ca^{++}
7,32.....3,11	8,54.....3,39
De tabla 98 sin Mg^{++}	De tabla 98 con Mg^{++}
7,50.....3,24	7,91.....3,61
De tabla 33	
5,48.....0,84	
De tabla 108	
39,50.....32,78	

Tabla 111

Valores del contenido de sulfatos en micromols para $y = 0$. Límite real para $y = 0$ en presencia de materia orgánica.

Absorbancias brutas	Absorbancias netas
Máximo : 19,22	Máximo : 8,54
Mínimo : 12,69	Mínimo : 0,84
Intervalo real tabla 107	Intervalo real tabla 108
37,97.....23,90	38,66.....24,24

7.2.3.4 Conclusión

En la tabla 100, se puede ver que, que las absorbancias para el ión sulfato y las absorbancias realizadas sobre el problema al que se le añaden concentraciones conocidas de ión sulfato pertenecen a poblaciones de igual media e igual varianza, con un área de cola del 22% aproximadamente.

De la tabla 101 deducimos que no se cumple la hipótesis H_0 para los residuos en función de la dosis de sulfato, 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. Esta afirmación ya nos aparecía al realizar la curva patrón del procedimiento y al realizar el gráfico de residuos frente a la dosis de sulfato. Si que se puede afirmar que se cumple la hipótesis cero (H_0) para la posible interferencia de la materia orgánica, es decir los residuos son estadísticamente iguales ante la presencia o ausencia de la materia orgánica, esto implica que dicho materia orgánica no actúa como interferente.

De acuerdo con los valores expuestos en la tabla 111, el valor de la interpolación de la recta de calibrado realizada mediante el método de la adición patrón, presenta un intervalo de contenido de sulfatos en micromols, para un 95% de confianza, que tanto si se trata de absorbancias brutas como de absorbancias netas contiene el valor de 27,52 micromols de sulfatos obtenidos mediante la aplicación de los valores de regresión de la disolución patrón de sulfatos. Podemos deducir por tanto que a un nivel de confianza del 95% la materia orgánica que contienen los extractos acuosos de los papeles en estudio, no presenta interferencias.

7.2.4 Ión calcio y magnesio

El ión calcio y el ión magnesio se encuentran en todos los extractos acuosos de los papeles en estudio, siendo la máxima concentración del ión calcio de 222 mg/l de extracto, que corresponde a 22,2 gr/kg de papel, y la del ión magnesio de 2,47 mg/l de extracto que corresponde a 0,247 g/kg de papel.

Para determinar la posible interferencia del ión calcio y magnesio a la vez, se añaden a las disoluciones patrón de sulfato, las concentraciones máximas de los dos iones encontradas en los extractos acuosos.

7.2.4.1 Preparación de la disolución de calcio y magnesio

Tenemos que añadir a la disolución patrón de sulfatos, 2 ml de la disolución que contenga la posible interferencia del ión calcio y el ión magnesio. Para el análisis de sulfatos en el extracto acuoso del papel, tomamos 50 ml de la disolución a analizar y aplicamos el procedimiento; en consecuencia la concentración de ión calcio será: $[(222 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 50 \text{ ml}) / 63 \text{ ml}] \cdot 10^3 = 176,20 \text{ ppm}$. El volumen en el que queremos que la concentración de calcio sea de 176 mg/l, es de 63 ml, a los que añadiremos 2 ml de la disolución de calcio y magnesio, en consecuencia el volumen total será de 65 ml, tendremos para el ión calcio los siguientes cálculos:

$$[(176 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 65 \text{ ml}) / 2 \text{ ml}] \cdot 10^3 \text{ ml/l} \cdot 10^{-3} \text{ g/mg} = 5,72 \text{ g/l de Ca}^{++}$$

Para evitar problemas de pesada, se realiza una disolución cinco veces más concentrada, preparando 250 ml.

$$5,72 \text{ g/l} * 5 * 10^{-3} \text{ l/ml} * 250 \text{ ml} = 7,15 \text{ gr de Ca}^{++} \text{ a pesar.}$$

El ión calcio, lo obtendremos a partir del CO_3Ca , mediante el siguiente tratamiento:

Se pesan 17,85 gr de carbonato 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 250 ml.

Se toman 100 ml de esta disolución y se transfieren a un matraz aforado de 250 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase,

de esta forma tendremos una disolución de 11,44 g/l de ión calcio.

La concentración de ión magnesio será: $[(2,47 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 50 \text{ ml}) / 63 \text{ ml}] \cdot 10^3 = 1,96 \text{ ppm}$. El volumen en el que queremos que la concentración de magnesio sea de 1,96 mg/l, es de 63 ml, a los que añadiremos 2 ml de la disolución de magnesio y calcio, en consecuencia el volumen total será de 65 ml, tendremos para el ión magnesio los siguientes cálculos:

$[(1,96 \text{ mg/l} \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 65 \text{ ml}) / 2 \text{ ml}] \cdot 10^3 \text{ ml/l} \cdot 10^{-3} \text{ g/mg} = 0,0637 \text{ g/l}$
de Mg^{++}

Para evitar problemas de pesada, se realiza una disolución cien veces más concentrada, preparando 250 ml.

$0,0637 \text{ g/l} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ l/ml} \cdot 250 \text{ ml} = 1,59 \text{ gr de } \text{Mg}^{++} \text{ a pesar.}$

El ión magnesio, lo obtendremos a partir del $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck p.a. art.5833. Se pesan 13,29 gr del cloruro magnésico antes indicado y se disuelven con agua bidestilada, pasando cuantitativamente la disolución a un

matraz aforado de 250 ml.

Se toman 25 ml de esta disolución y se transfieren a un matraz aforado de 250 ml, llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase, se homogeneiza la disolución y se toman 50 ml de esta nueva disolución, transfiriéndolos a un matraz aforado de 250 ml. llenándolo con agua bidestilada hasta la señal de enrase, de esta forma tendremos una disolución de 0,127 g/l de ión magnesio.

Se toman 100 ml de la disolución de 11,44 g/l de ión calcio y se transfieren a un matraz aforado de 200 ml, al que se añaden 100 ml de la disolución de 0,127 g/l de ión magnesio; tendremos pues finalmente una disolución que es de 5,72 g/l de ión calcio y a la vez de 0,0637 g/l de ión magnesio.

7.2.4.2 Aplicación del procedimiento

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, añadiendo 2 ml de la disolución de Ca^{++} de 5,72 g/l que además contiene 0,0637 g/l de ión Mg^{++} a cada patrón preparada, así como a los ensayos en blanco. Se sigue el mismo procedimiento descrito en la determinación de la curva de calibrado del ión sulfato. Sobre los valores de la absorbancia leída, se realizará la corrección de volumen correspondiente, multiplicando el valor de la absorbancia experimental leída por el coeficiente corrector de volumen que es 65/63. Se realizan las mismas repeticiones que en la curva de calibrado del ión sulfato.

Se compara con las mismas patrones de sulfato, sin introducir la posible interferencia.

7.2.4.3 Tratamiento estadístico de los datos

Para realizar el tratamiento estadístico de los datos obtenidos al añadir

calcio y magnesio como posible interferencia, se buscó la absorbancia para la dosis de sulfato sin añadir calcio y magnesio y su blanco correspondiente, así como la absorbancia para la dosis de sulfato, añadiendo los 2 ml de la disolución de calcio y magnesio y su blanco correspondiente con la misma concentración de calcio y magnesio. Los datos están reflejados en las tablas 112 y 113.

En la tabla 114 se comparan los blancos con y sin la posible interferencia de calcio y magnesio.

En las tablas 115 y 116 se comparan las absorbancias brutas y netas respectivamente con y sin la posible interferencia de calcio y magnesio.

En la tabla 117 se realiza un análisis de varianza de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión calcio junto al ión magnesio.

La tabla 118 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias

corregidas con y sin la presencia del ión calcio junto al ión magnesio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 119 se realiza un análisis de varianza de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión calcio, con y sin la presencia del ión magnesio y con y sin la presencia del el ión calcio junto al ión magnesio.

La tabla 120 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia del ión calcio, con y sin la presencia del ión magnesio y con y sin la presencia del ión calcio junto al ión magnesio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 121, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias brutas frente a la dosis de sulfato sin la posible interferencia del calcio y magnesio.

En la tabla 122, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 123, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias brutas frente a la dosis de sulfato con la posible interferencia del calcio y magnesio.

En la tabla 124, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 125, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato sin la posible interferencia del calcio y magnesio.

En la tabla 126, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En la tabla 127, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato con la posible interferencia del calcio y magnesio.

En la tabla 128, se realiza el análisis de la varianza de la regresión anterior.

En las tablas 129 y 130, se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%.

Tabla 112

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 _B	A _X	A _X - A _B
1	1	116,16	0,079	1,039	0,960
	2		0,082	1,040	0,958
	3		0,080	1,040	0,960
	4		0,086	1,043	0,957
2	1	11,616	0,087	0,209	0,122
	2		0,083	0,197	0,114
	3		0,085	0,205	0,120
	4		0,081	0,199	0,118
3	1	92,928	0,085	0,889	0,804
	2		0,085	0,887	0,802
	3		0,079	0,883	0,804
	4		0,078	0,885	0,807
4	1	23,232	0,083	0,304	0,221
	2		0,082	0,307	0,225
	3		0,081	0,305	0,224
	4		0,084	0,309	0,225
5	1	69,696	0,084	0,729	0,645
	2		0,082	0,731	0,649
	3		0,082	0,733	0,651
	4		0,085	0,730	0,645
6	1	46,464	0,089	0,507	0,418
	2		0,086	0,510	0,424
	3		0,088	0,515	0,427
	4		0,084	0,513	0,429

Tabla 113

Absorbancia de los blancos, de la dosis y corregida para los 24 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols, con el ión calcio y magnesio en dosis de 285,43 y 5,24 micromols respectivamente.

n° Bloque	n° deter.	dosi micromol	A _B corre.	A _X corre.	A _X - A _B
1	1	116,16	0,084	1,040	0,956
	2		0,085	1,043	0,958
	3		0,083	1,039	0,956
	4		0,085	1,040	0,955
2	1	11,616	0,086	0,205	0,119
	2		0,083	0,196	0,113
	3		0,079	0,198	0,119
	4		0,090	0,208	0,118
3	1	92,928	0,081	0,888	0,807
	2		0,081	0,887	0,806
	3		0,086	0,888	0,802
	4		0,085	0,885	0,800
4	1	23,232	0,087	0,308	0,221
	2		0,085	0,309	0,224
	3		0,086	0,304	0,218
	4		0,086	0,303	0,217
5	1	69,696	0,090	0,725	0,635
	2		0,078	0,732	0,654
	3		0,086	0,736	0,650
	4		0,083	0,734	0,651
6	1	46,464	0,082	0,512	0,429
	2		0,084	0,510	0,426
	3		0,088	0,504	0,416
	4		0,080	0,514	0,434

Tabla 114

Comparación de la absorbancia de los blancos con y sin los iones calcio y magnesio.

Estadístico	A_B sin Ca^{++} ni Mg^{++}	A_B con Ca^{++} y Mg^{++}	Ponderado
n° observ.	24	20	44
Media	0,083	0,084	0,084
Varianza	$8,23 \cdot 10^{-6}$	$9,61 \cdot 10^{-6}$	$8,92 \cdot 10^{-6}$
Des. típica	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2 -2,69 \cdot 10^{-3} \dots 7,77 \cdot 10^{-4}$</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2 -2,69 \cdot 10^{-3} \dots 7,78 \cdot 10^{-4}$</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2 \quad 0,37 \dots 1,98$</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = -1,11$</p> <p>Area = 0,27</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 115

Comparación de las absorbancias brutas con y sin los iones calcio y magnesio.

Estadístico	A_x sin Ca^{++} ni Mg^{++}	A_x con Ca^{++} y Mg^{++}	Ponderado
n° observ.	24	20	44
Media	0,613	0,613	0,613
Varianza	$9,46 \cdot 10^{-2}$	$9,49 \cdot 10^{-2}$	$9,48 \cdot 10^{-2}$
Des. típica	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2 -0,179.....0,179$</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2 -0,179.....0,179$</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2 0,43.....2,30$</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = 4,69 \cdot 10^{-4}$</p> <p>Area = 1,00</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 116

Comparación de las absorbancias netas con y sin los iones calcio y magnesio.

Estadístico	A_N sin Ca^{++} ni Mg^{++}	A_N con Ca^{++} y Mg^{++}	Ponderado
n° observ.	24	20	44
Media	0,529	0,529	0,529
Varianza	$9,51 \cdot 10^{-2}$	$9,51 \cdot 10^{-2}$	$9,51 \cdot 10^{-2}$
Des. típica	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ -0,179.....0,179</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ -0,179.....0,180</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ 0,43.....2,31</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = 7,02 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Area = 0,99</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 117

Análisis de la varianza de los residuos de la absorbancia con y sin la presencia del ión calcio junto con el ión magnesio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$2,2 \cdot 10^{-2}$	6	$3,7 \cdot 10^{-3}$	202,4	0,00
Dosi de sulfatos con Ca y Mg sin Ca y Mg	$2,2 \cdot 10^{-2}$	5	$4,5 \cdot 10^{-3}$	242,9	0,00
Presencia ó ausencia de Ca y Mg	0,000	1	0,0000	0,00	1,00
Interacciones totales	$3,7 \cdot 10^{-5}$	5	$7,4 \cdot 10^{-6}$	0,40	0,84
Dosi de sulfatos totales frente a Ca-Mg y no Ca-Mg	$3,7 \cdot 10^{-5}$	5	$7,4 \cdot 10^{-6}$	0,40	0,84
Residual	$6,7 \cdot 10^{-4}$	36	$1,8 \cdot 10^{-6}$		
Total (corr.)	$2,3 \cdot 10^{-1}$	47			

Tabla 118

Medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia del ión calcio junto con el ión magnesio.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza			
Dosis de Sulfato						
11,616	8	-0,016	0,0012	-0,019	-0,013	
23,232	8	-0,008	0,0010	-0,011	-0,005	
46,464	8	0,006	0,0021	0,003	0,009	
69,696	8	0,039	0,0021	0,036	0,043	
92,928	8	0,007	0,0009	0,004	0,010	
116,16	8	-0,029	0,0005	-0,032	-0,026	
Ca junto Mg						
0	24	0,000	0,0044	-0,002	0,002	
1	24	0,000	0,0047	-0,002	0,002	
Dosis de sulfato - Ca Mg						
11	0	4	-0,016	0,0018	-0,021	-0,012
11	1	4	-0,016	0,0018	-0,021	-0,012
23	0	4	-0,007	0,0009	-0,011	-0,002
23	1	4	-0,009	0,0016	-0,014	-0,005
46	0	4	0,006	0,0024	0,001	0,009
46	1	4	0,008	0,0038	0,004	0,012
69	0	4	0,039	0,0015	0,035	0,043
69	1	4	0,040	0,0042	0,036	0,044
92	0	4	0,007	0,0010	0,002	0,011
92	1	4	0,007	0,0016	0,003	0,011
116	0	4	-0,028	0,0007	-0,032	-0,023
116	1	4	-0,029	0,0006	-0,034	-0,025
Total	48	0,000	0,0006	-0,001	0,001	

Tabla 119

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia del ión calcio, con y sin la presencia del ión magnesio y con y sin la presencia del ión calcio junto con el ión magnesio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$5,7 \cdot 10^{-2}$	7	$8,1 \cdot 10^{-3}$	265,6	0,00
Dosis de sulfatos con y sin Ca con y sin Mg con y sin Ca junto Mg	$5,7 \cdot 10^{-2}$	5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	371,8	0,00
Presencia ó ausencia de Ca	0,000	1	0,0000	0,00	1,00
Presencia ó ausencia de Mg	0,000	1	0,0000	0,00	1,00
Interacciones totales	$2,0 \cdot 10^{-4}$	11	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,59	0,84
Dosi de sulfatos inter. con Ca	$1,6 \cdot 10^{-4}$	5	$3,1 \cdot 10^{-5}$	1,03	0,40
Dosis de sulfatos inter. con Mg	$1,7 \cdot 10^{-5}$	5	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,11	0,99
Ca inter. Mg	$2,2 \cdot 10^{-15}$	1	$2,2 \cdot 10^{-15}$	0,00	1,00
Residual	$3,8 \cdot 10^{-3}$	125	$3,0 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$6,1 \cdot 10^{-2}$	143			

Tabla 120

Medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia del ión calcio, con y sin la presencia del ión magnesio y con y sin la presencia del ión calcio junto con el ión magnesio

Nivel	n° medidas	media	Error estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza		
Dosis de Sulfato						
11,616	24	-0,013	0,0009	-0,015	-0,011	
23,232	24	-0,010	0,0007	-0,012	-0,008	
46,464	24	0,006	0,0011	0,004	0,009	
69,696	24	0,036	0,0011	0,034	0,038	
92,928	24	0,007	0,0009	0,005	0,009	
116,16	24	-0,027	0,0016	-0,029	-0,024	
Calcio						
0	96	0,000	0,0020	-0,001	0,001	
1	48	0,000	0,0033	-0,002	0,002	
Magnesio						
0	96	0,000	0,0021	-0,001	0,001	
1	48	0,000	0,0031	-0,002	0,002	
Dosis de sulfato - Ca						
11	0	16	-0,012	0,0014	-0,015	-0,009
11	1	8	-0,014	0,0017	-0,018	-0,011
23	0	16	-0,010	0,0009	-0,013	-0,008
23	1	8	-0,010	0,0013	-0,013	-0,006
46	0	16	0,006	0,0012	0,004	0,009
46	1	8	0,006	0,0024	0,002	0,010
69	0	16	0,035	0,0009	0,032	0,039

Continuación Tabla 120

69	1	8	0,039	0,0026	0,035	0,042
92	0	16	0,007	0,0009	0,004	0,010
92	1	8	0,008	0,0020	0,004	0,012
116	0	16	-0,026	0,0009	-0,029	-0,023
116	1	8	-0,029	0,0046	-0,032	-0,025

Dosis de
sulfato - Mg

11	0	16	-0,012	0,0011	-0,015	-0,010
11	1	8	-0,014	0,0018	-0,017	-0,010
23	0	16	-0,010	0,0010	-0,013	-0,007
23	1	8	-0,010	0,0010	-0,014	-0,007
46	0	16	0,006	0,0014	0,003	0,009
46	1	8	0,007	0,0019	0,003	0,011
69	0	16	0,035	0,0012	0,033	0,038
69	1	8	0,037	0,0022	0,033	0,041
92	0	16	0,007	0,0012	0,004	0,010
92	1	8	0,008	0,0012	0,003	0,011
116	0	16	-0,026	0,0024	-0,029	-0,023
116	1	8	-0,027	0,0009	-0,031	-0,024

Ca - Mg

0	0	72	0,000	0,0023	-0,001	0,001
0	1	24	0,000	0,0040	-0,002	0,002
1	0	24	0,000	0,0046	-0,002	0,002
1	1	24	0,000	0,0047	-0,002	0,002

Total		144	0,000	0,0005	-0,001	0,001
-------	--	-----	-------	--------	--------	-------

Tabla 121

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

Variable dependiente: absorbancia bruta sin calcio y magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,125	$8,87 \cdot 10^{-3}$	14,15	$1,6 \cdot 10^{-12}$
Pendiente	$8,12 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	64,56	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,48%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 122

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,16	1	2,16	4169	0,00
Error	$11,4 \cdot 10^{-3}$	22	$5,2 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 123

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

Variable dependiente: absorbancia bruta con calcio y magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,125	$9,05 \cdot 10^{-3}$	13,77	$2,7 \cdot 10^{-12}$
Pendiente	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	63,32	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,45%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 124

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,17	1	2,17	4010	0,00
Error	$11,9 \cdot 10^{-3}$	22	$5,4 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 125

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

Variable dependiente: absorbancia neta sin calcio y magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,041	$8,70 \cdot 10^{-3}$	4,69	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Pendiente	$8,14 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	65,96	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,50%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 126

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,18	1	2,18	4350	0,00
Error	$11,0 \cdot 10^{-3}$	22	$5,0 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 127

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

Variable dependiente: absorbancia neta con calcio y magnesio

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,040	$9,24 \cdot 10^{-3}$	4,36	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Pendiente	$8,14 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	62,08	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,43%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 128

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	2,18	1	2,18	3854	0,00
Error	$12,4 \cdot 10^{-3}$	22	$5,6 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 129

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza		Intervalo de la pendiente 95% de confianza
Con Mg ⁺⁺ y Ca ⁺⁺	0,144.....0,106	8,39. 10 ⁻³7,86. 10 ⁻³
Sin Mg ⁺⁺ y Ca ⁺⁺	0,143.....0,107	8,38. 10 ⁻³7,86. 10 ⁻³

Tabla 130

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza		Intervalo de la pendiente 95% de confianza
Con Mg ⁺⁺ y Ca ⁺⁺	0,059.....0,021	8,41. 10 ⁻³7,87. 10 ⁻³
Sin Mg ⁺⁺ y Ca ⁺⁺	0,059.....0,023	8,39. 10 ⁻³7,88. 10 ⁻³

7.2.4.4 Conclusión

De la observación de las tablas anteriores, se deduce que los blancos con y sin la presencia de los iones calcio y magnesio son los mismos; son poblaciones de igual varianza y no se rechaza la hipótesis H_0 de que la diferencia de las medias son cero, con un nivel de área de cola del 13% aproximadamente por cada cola.

De una forma general diríamos que no se rechaza la hipótesis cero, cuando $\alpha=0,05$ que representa un nivel de área por cada cola del 2,5%, aquí estamos al 13%. Por tanto son las mismas poblaciones, poblaciones de igual media e igual varianza.

Para los datos de las absorbancias netas y brutas con la presencia de los iones calcio y magnesio y sin los iones calcio y magnesio, también son poblaciones de igual varianza, no rechazándose la hipótesis cero de que la diferencia de las medias es cero, con aproximadamente un 49% de área por cada cola, es decir mucho menos rechazable que en el caso de los blancos.

Por tanto poblaciones de igual media e igual varianza.

De la tabla 117 deducimos que no se cumple la hipótesis H_0 para los residuos en función de la dosis de sulfato, 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. Esta afirmación ya nos aparecía al realizar la curva patrón del procedimiento y al realizar el gráfico de residuos frente a la dosis de sulfato. Si que se puede afirmar que se cumple la hipótesis cero (H_0) para la posible interferencia del ión calcio junto al ión magnesio, es decir los residuos son estadísticamente iguales ante la presencia o ausencia del ión calcio junto al ión magnesio, esto implica que dichos iones juntos no actúan como interferentes.

De la tabla 119 deducimos lo mismo que deducíamos para las dosis de sulfato en la tabla 117, pero además observamos que las interacciones de las posibles interferencias dosis de sulfato - ión calcio; dosis de sulfato - ión

magnesio, así como ión calcio - ión magnesio tampoco actúan como interferentes.

De las tablas 121, 123, 125 y 127 se puede deducir para un intervalo de confianza del 95% los límites en que encontraremos el valor de la ordenada en el origen y la pendiente de las rectas de calibrado, con y sin los iones calcio y magnesio presente, estos valores se dan en las tablas 129 y 130. Se puede observar que los valores de la ordenada en el origen y la pendiente para la regresión de las absorbancias (tanto brutas como netas) frente a la dosis de sulfato, con la presencia de los iones calcio y magnesio, están en el intervalo correspondiente a la ordenada en el origen y la pendiente para la regresión sin la presencia de los iones calcio y magnesio y viceversa. La pendiente de la recta de regresión de las absorbancias brutas, está dentro del intervalo de la pendiente de las absorbancias netas, tanto si tenemos los iones calcio y magnesio como no, lo cual indica que la corrección de las absorbancias por los blancos, no influye en la pendiente de la recta de regresión.

Podemos pues afirmar que los iones calcio y magnesio en las concentraciones estudiadas para el intervalo de sulfato analizado, no interfieren.

7.2.5 Materia orgánica e ión calcio

La materia orgánica y el ión calcio, se encuentran en todos los extractos acuosos de los papeles en estudio, siendo la máxima concentración de materia orgánica de 94,08 mg O₂/l de extracto, que corresponde a 9,41 g O₂/kg de papel y corresponde al papel n° 13. La máxima concentración del ión calcio es de 222 mg/l de extracto, que corresponde a 22,2 gr/kg de papel y se encuentra en el papel n° 7.

En el papel n° 7 se ha encontrado un contenido de sulfatos de 114,2 micromols y en el papel n° 13 de 27,52 micromols.

Al realizar el estudio de la posible interferencia de la materia orgánica en el análisis de sulfatos del papel n° 13, por el método de la adición patrón y al construir la curva de calibrado sobre la propia muestra, esta contiene las 6,91 mg/kg de ión Ca⁺⁺. De acuerdo con las conclusiones del punto 6.2.3.5 de que la materia orgánica no interfiere en el análisis del sulfato, podemos asegurar que tampoco interfiere la concentración de

calcio presente.

La posible interferencia de la materia orgánica junto con el ión calcio, no está comprobado en el papel n° 7, puesto que se prepararon disoluciones patrón de sulfato con la posible interferencia del ión calcio, pero estas disoluciones estaban exentas de materia orgánica. Debemos pues comprobar si existe o no interferencia debido a la presencia de ión calcio en una concentración de 222 mg/kg, junto con materia orgánica en una concentración de 36,32 mg de O₂ /kg y para una dosis de sulfato de 114,2 micromols.

Emplearemos el método de la adición patrón, tal como hacíamos en el apartado 6.2.3 donde buscábamos la posible interferencia de la materia orgánica en el análisis de sulfatos.

Tal como ya expusimos, este método consiste en construir una curva de calibrado sobre la propia muestra, que en este caso sería el extracto acuoso del papel n° 7.

Tomamos tres alícuotas de la muestra de la que queremos saber si la materia orgánica y el ión calcio producen interferencia y le añadimos diferentes concentraciones de patrón de sulfatos. Hacemos cuatro repeticiones para cada concentración añadida de patrón sulfatos. Añadimos 2 ml de los patrones de sulfato.

7.2.5.1 Preparación de las disoluciones de sulfato

Tenemos que añadir a diferentes alícuotas del extracto acuoso del papel nº 7, en el que se ha realizado una dilución de cuatro veces con agua bidestilada (corresponderá si no existen interferencias a una dosis de 28,55 micromols de sulfato), 2 ml de disoluciones patrón de sulfatos y lo haremos de tal forma que el valor teórico de sulfatos encontrados en el extracto acuoso objeto del estudio más el del patrón añadido coincida con los valores en micromols de sulfato utilizado en la recta de calibrado para el ión sulfato, en consecuencia prepararemos las siguientes disoluciones patrón de sulfato sódico.

b.1- Disolución patrón de sulfato sódico $8,955.10^{-3}$ M:

1,2712 g de sulfato sódico anhídrido Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.2- Disolución patrón de sulfato sódico $2,057.10^{-2}$ M:

2,9222 g de sulfato sódico anhídrido Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.3- Disolución patrón de sulfato sódico $3,219.10^{-2}$ M:

4,5721 g de sulfato sódico anhídrido Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.4- Disolución patrón de sulfato sódico $4,380.10^{-2}$ M:

6,2220 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

7.2.5.2 Aplicación del procedimiento

Se toman 200 ml del extracto acuoso del papel n° 7 y se transfieren cuantitativamente a una matraz aforado de 1000 ml, llenando con agua bidestilada hasta la señal de enrase. De esta forma se tiene una disolución de sulfato que contiene 28,55 micromols si es que no existen interferencias. Se ha realizado una dilución para poder utilizar el método de adición patrón.

Utilizando una bureta calibrada de 50 ml, se colocan una serie de 5 grupos con cuatro matraces erlenmeyer de 100 ml, limpios y secos por cada grupo y se añaden 50 ml del extracto acuoso diluido del papel n° 7 a cada matraz. Al primer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de agua bidestilada. Al segundo grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de

sulfatos b.1. Al tercer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de sulfatos b.2. Al cuarto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón b.3 de sulfatos y finalmente al quinto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón b.4 de sulfatos. Se sigue el mismo procedimiento descrito en en la determinación de la curva de calibrado del ión sulfato. Sobre los valores de la absorbancia leída, se realizara la corrección de volumen correspondiente, multiplicando el valor de la absorbancia experimental leída por el coeficiente corrector de volumen que es 65/63. Se realizan las mismas repeticiones que en la curva de calibrado del ión sulfato.

7.2.5.3 Tratamiento estadístico de los datos

Se obtiene una recta de calibrado mediante un cálculo de regresión sobre los 20 valores experimentales, que corresponden a las cuatro repeticiones de los 50 ml de extracto acuoso con los patrones de ión sulfato añadido. La muestra que sólo contiene el sulfato procedente del extracto acuoso diluido le llamamos cero micromols de sulfato. A las muestras que

contienen los 2 ml de la disolución patrón b.1, le hacemos corresponder 17,914 micromols de sulfato. A la b.2, 41,146 micromols. A la b.3, 64,378 micromols y a la b.4, 87,610 micromols que son exactamente los micromols introducidos al añadir los 2 ml de las patrones a los 50 ml del extracto acuoso diluido.

La extrapolación a absorbancia cero, nos dará el contenido en sulfato del extracto acuoso diluido, que debería corresponder a 28,55 micromols si es que no existen interferencias.

Los datos de las absorbancias experimentales frente a las dosis descritas anteriormente se dan en la tabla 131.

En la tabla 132 se comparan las absorbancias netas poblacionales de la aplicación del método de adición patrón con y sin la posible interferencia de calcio en presencia de materia orgánica.

En la tabla 133 se realiza un análisis de varianza de los residuos de las

absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión calcio.

La tabla 134 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias con y sin presencia de la materia orgánica junto al ión calcio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 135 se realiza un análisis de varianza de las absorbancias con y sin la presencia de materia orgánica, con y sin la presencia del ión calcio y con y sin la presencia de materia orgánica junto al ión calcio.

La tabla 136 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica, con y sin la presencia del ión calcio, con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión calcio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 137, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato añadida.

En la tabla 138, se realiza el análisis de varianza de la regresión.

En la tabla 139 se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%

En la tabla 140, se indica el valor de sulfatos en micromols, que correspondería al valor cero de absorbancia de todos los estudios de regresión realizados tanto en el caso de ión sulfato como el caso de ión sulfato y la posible interferencia, para las absorbancias netas.

En la tabla 141 se indican los valores de sulfato máximo y mínimos en micromols para un valor de absorbancia igual a cero, correspondientes a las regresiones realizadas con y sin la presencia de las posibles interferencias, para las absorbancias netas. Así mismo se indica el intervalo de sulfatos en micromols en la interpolación realizada para determinar la posible interferencia de la materia orgánica en presencia de ión calcio.

Tabla 131

Absorbancia media de los blancos, de la dosis y corregida para los 20 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols.

n° deter.	dosi micromol	A _B media corregida	A _X corregida	A _X - A _B corregida
1	0,000	0,084	0,357	0,273
2			0,359	0,275
3			0,353	0,269
4			0,362	0,278
1	17,914	0,084	0,499	0,415
2			0,495	0,411
3			0,490	0,406
4			0,492	0,407
1	41,146	0,084	0,716	0,632
2			0,721	0,637
3			0,710	0,626
4			0,714	0,630
1	64,378	0,084	0,882	0,798
2			0,885	0,801
3			0,881	0,797
4			0,884	0,800
1	87,610	0,084	1,038	0,954
2			1,037	0,953
3			1,042	0,958
4			1,041	0,957

Tabla 132

Comparación de las absorbancias netas del ión sulfato por el método de adición en la posible interferencia de la materia orgánica y por el mismo método materia orgánica con calcio.

Estadístico	A_x sulfatos y materia orgánica	A_x sulfatos, mat. orgá. y Ca^{++}	Ponderado
n° observ.	20	20	40
Media	0,621	0,621	0,621
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ -0,16.....0,16</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ -0,16.....0,16</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ 0,39.....2,51</p>			
<p>Hipótesis 0 (H_0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H_1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = -0,01$</p> <p>Area = 0,99</p> <p>No se rechaza la H_0</p>			

Tabla 133

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias corregidas en ausencia y presencia de la materia orgánica junto al ión calcio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4	$3,8 \cdot 10^{-3}$	69,3	0,00
Dosis de sulfatos con m.o y Ca y sin m.o. y Ca	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3	$5,1 \cdot 10^{-3}$	92,3	0,00
Presencia ó ausencia de m.o junto con Ca	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,64
Interacciones totales	$4,7 \cdot 10^{-5}$	3	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,84
Dosis de sulfatos totales frente m.o.junto Ca y no m.o. junto Ca	$4,7 \cdot 10^{-5}$	3	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,84
Residual	$1,3 \cdot 10^{-3}$	24	$5,5 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	31			

Tabla 134

Medias de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia de la materia orgánica junto con el ión calcio.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza			
Dosis de Sulfato						
46,464	8	0,004	0,0036	-0,001	0,009	
69,696	8	0,034	0,0013	0,029	0,040	
92,928	8	0,007	0,0013	0,001	0,012	
116,16	8	-0,027	0,0029	-0,033	-0,022	
M.o. y Ca						
0	16	0,004	0,0057	0,000	0,007	
1	16	0,005	0,0061	0,001	0,009	
Dosis de sulfato - m.o. y Ca						
46	0	4	0,005	0,0068	-0,003	0,013
46	1	4	0,003	0,0037	-0,004	0,011
69	0	4	0,032	0,0023	0,025	0,040
69	1	4	0,036	0,0008	0,028	0,044
92	0	4	0,005	0,0008	-0,003	0,012
92	1	4	0,008	0,0022	0,001	0,016
116	0	4	-0,027	0,0005	-0,035	-0,020
116	1	4	-0,028	0,0062	-0,035	-0,020
Total	32	0,004	0,0012	0,001	0,006	

Tabla 135

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia de la materia orgánica, con y sin la presencia del ión calcio y con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión calcio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$3,2 \cdot 10^{-2}$	5	$6,4 \cdot 10^{-3}$	95,7	0,00
Dosis de sulfatos con y sin m.o con y sin Ca con y sin m.o junto Ca	$3,2 \cdot 10^{-2}$	3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	159,4	0,00
Presencia ó ausencia de m.o.	0,000	1	0,0000	0,01	0,94
Presencia ó ausencia de Ca	0,000	1	0,0000	0,03	0,60
Interacciones totales	$9,7 \cdot 10^{-5}$	7	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,21	0,98
Dosi de sulfatos inter. con m.o.	$3,3 \cdot 10^{-5}$	3	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,16	0,92
Dosis de sulfatos inter. con Ca	$6,4 \cdot 10^{-5}$	3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,32	0,81
m.o. inter. Mg	$1,6 \cdot 10^{-8}$	1	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,00	0,99
Residual	$3,4 \cdot 10^{-3}$	51	$6,7 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$3,6 \cdot 10^{-2}$	63			

Tabla 136

Medias de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia de la materia orgánica, con y sin la presencia del ión calcio y con y sin la presencia de la materia orgánica junto con el ión calcio.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza			
Dosis de Sulfato						
46,464	16	0,004	0,0022	-0,001	0,008	
69,696	16	0,035	0,0011	0,031	0,039	
92,928	16	0,008	0,0011	0,004	0,012	
116,16	16	-0,028	0,0027	-0,032	-0,024	
m.o.						
0	32	0,004	0,0042	0,001	0,007	
1	32	0,004	0,0042	0,001	0,007	
Calcio						
0	32	0,004	0,0041	0,001	0,007	
1	32	0,005	0,0044	0,002	0,008	
Dosis de sulfato - m.o.						
46	0	8	0,004	0,0034	-0,002	0,009
46	1	8	0,004	0,0030	-0,002	0,009
69	0	8	0,035	0,0021	0,029	0,041
69	1	8	0,035	0,0011	0,029	0,040
92	0	8	0,007	0,0020	0,001	0,012
92	1	8	0,009	0,0011	0,003	0,015
116	0	8	-0,028	0,0046	-0,033	-0,022
116	1	8	-0,029	0,0032	-0,035	-0,023

Continuación Tabla 136

Dosis de
sulfato - Ca

46	0	8	0,005	0,0040	-0,001	0,010
46	1	8	0,003	0,0020	-0,003	0,008
69	0	8	0,033	0,0014	0,027	0,038
69	1	8	0,036	0,0016	0,031	0,042
92	0	8	0,007	0,0011	0,001	0,013
92	1	8	0,008	0,0021	0,003	0,014
116	0	8	-0,029	0,0014	-0,035	-0,023
116	1	8	-0,028	0,0054	-0,034	-0,022

m.o - Ca

0	0	16	0,004	0,0057	0,000	0,008
0	1	16	0,005	0,0065	0,001	0,009
1	0	16	0,004	0,0060	0,000	0,008
1	1	16	0,005	0,0061	0,001	0,009
Total		64	0,004	0,0010	0,002	0,006

Tabla 137

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

Variable dependiente: absorbancia neta

Variable independiente: dosis de sulfato añadida en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,280	$6,35 \cdot 10^{-3}$	44,35	0
Pendiente	$7,90 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	65,40	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,58%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 138

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1,23	1	1,23	4277	0,00
Error	$5,2 \cdot 10^{-3}$	18	$2,9 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 139

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
0,293.....0,267	8,15. 10 ⁻³7,56. 10 ⁻³

Tabla 140

Límites del valor de sulfatos en micromols, para un valor de absorbacias netas igual a cero. Intervalo de confianza 95%.

Intervalo de la dosis en micromols (x), cuando y = 0 95% de confianza	
De tabla 81 sin Ca ⁺⁺	De tabla 81 con Ca ⁺⁺
7,32.....3,11	8,54.....3,39
De tabla 98 sin Mg ⁺⁺	De tabla 98 con Mg ⁺⁺
7,50.....3,24	7,91.....3,61
De tabla 33	
5,48.....0,84	
De tabla 139	
38,30.....32,76	

Tabla 141

Valores del contenido de sulfatos en micromols para $y = 0$. Límite real para $y = 0$ en presencia de materia orgánica.

Absorbancias netas
Máximo : 8,54
Mínimo : 0,84
Intervalo real
37,46.....24,22

7.2.5.4 Conclusión

De acuerdo con los valores expuestos en la tabla 141, el valor de la interpolación de la recta de calibrado realizada mediante el método de la adición patrón, presenta un intervalo de contenido de sulfatos en micromols, para un 95% de confianza, que contiene el valor de 28,55 micromols de sulfatos obtenidos mediante la aplicación de los valores de regresión de la disolución patrón de sulfatos. Podemos deducir por tanto que a un nivel de confianza del 95% la materia orgánica junto con el ión calcio que contienen los extractos acuosos de los papeles en estudio, no presenta interferencias.

De la tabla 133 deducimos que no se cumple la hipótesis H_0 para los residuos en función de la dosis de sulfato, 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. Esta afirmación ya nos aparecía al realizar la curva patrón del procedimiento y al realizar el gráfico de residuos frente a la dosis de sulfato.

Si que se puede afirmar que se cumple la hipótesis cero (H_0) para la posible interferencia de la materia orgánica con y sin la presencia del ión calcio, es decir los residuos son estadísticamente iguales ante la presencia o ausencia de materia orgánica junto con el ión calcio, esto implica que dicha materia orgánica junto con el ión calcio no actúan como interferentes.

De la tabla 135 deducimos lo mismo que deducíamos para las dosis de sulfato en la tabla 133, pero además observamos que las interacciones de las posibles interferencias dosis de sulfato - materia orgánica; dosis de sulfato - ión calcio, así como materia orgánica - ión calcio tampoco actúan como interferentes.

7.2.6 Materia orgánica e ión magnesio

La materia orgánica y el ión magnesio, se encuentran en todos los extractos acuosos de los papeles en estudio, siendo la máxima concentración de materia orgánica de 94,08 mg O₂/l de extracto, que corresponde a 9,41 g O₂/kg de papel y corresponde al papel n° 13. La máxima concentración del ión magnesio es de 2,47 mg/l de extracto, que corresponde a 0,247 gr/kg de papel y se encuentra en el papel n° 12.

En el papel n° 12 se ha encontrado un contenido de sulfatos de 46,99 micromols y en el papel n° 13 de 27,52 micromols.

Al realizar el estudio de la posible interferencia de la materia orgánica en el análisis de sulfatos del papel n° 13, por el método de la adición patrón y al construir la curva de calibrado sobre la propia muestra, esta contiene 0,68 mg/l de ión Mg⁺⁺. De acuerdo con las conclusiones del punto 6.2.3.5 de que la materia orgánica no interfiere en el análisis del sulfato, podemos asegurar que tampoco interfiere la concentración de magnesio presente.

La posible interferencia de la materia orgánica junto con el ión magnesio, no está comprobado en el papel n° 12, puesto que se prepararon disoluciones patrón de sulfato con la posible interferencia del ión magnesio, pero estas disoluciones estaban exentas de materia orgánica. Debemos pues comprobar si existe o no interferencia debido a la presencia de ión magnesio en una concentración de 2,47 mg/l, junto con materia orgánica en una concentración de 41,17 mg de O₂ /l y para una dosis de sulfato de 46,99 micromols.

Emplearemos el método de la adición patrón, tal como hacíamos en el apartado 6.2.3 donde buscábamos la posible interferencia de la materia orgánica en el análisis de sulfatos.

Tal como ya expusimos, este método consiste en construir una curva de calibrado sobre la propia muestra, que en este caso sería el extracto acuoso del papel n° 12.

Tomamos tres alícuotas de la muestra de la que queremos saber si la

materia orgánica y el ión magnesio producen interferencia y le añadimos diferentes concentraciones de patrón de sulfatos. Hacemos cuatro repeticiones para cada concentración añadida de patrón sulfatos. Añadimos 2 ml de las patrones de sulfato.

7.2.6.1 Preparación de las disoluciones de sulfato

Tenemos que añadir a diferentes alícuotas del extracto acuoso del papel nº 12, en el que se ha realizado una dilución de dos veces con agua bidestilada (corresponderá si no existen interferencias a una dosis de 23,495 micromols de sulfato), 2 ml de disoluciones patrón de sulfatos y lo haremos de tal forma que el valor teórico de sulfatos encontrados en el extracto acuoso objeto del estudio más el del patrón añadido coincida con los valores en micromols de sulfato utilizado en la recta de calibrado para el ión sulfato, en consecuencia prepararemos las siguientes disoluciones patrón de sulfato sódico.

c.1- Disolución patrón de sulfato sódico $1,148 \cdot 10^{-2}$ M:

1,6309 g de sulfato sódico anhídrido Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

c.2- Disolución patrón de sulfato sódico $2,3100 \cdot 10^{-2}$ M:

3,2817 g de sulfato sódico anhídrido Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

c.3- Disolución patrón de sulfato sódico $3,4716 \cdot 10^{-2}$ M:

4,9319 g de sulfato sódico anhídrido Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

c.4- Disolución patrón de sulfato sódico $4,6332 \cdot 10^{-2}$ M:

6,5820 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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.

7.2.6.2 Aplicación del procedimiento

Se toman 500 ml del extracto acuoso del papel n° 12 y se transfieren cuantitativamente a una matraz aforado de 1000 ml, llenando con agua bidestilada hasta la señal de enrase. De esta forma se tiene una disolución de sulfato que contiene 23,495 micromols si es que no existen interferencias. Se ha realizado una dilución para poder utilizar el método de adición patrón.

Utilizando una bureta calibrada de 50 ml, se colocan una serie de 5 grupos con cuatro matraces erlenmeyer de 100 ml, limpios y secos por cada grupo y se añaden 50 ml del extracto acuoso diluido del papel n° 12 a cada matraz. Al primer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de agua bidestilada. Al segundo grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de

sulfatos c.1. Al tercer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de sulfatos c.2. Al cuarto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón c.3 de sulfatos y finalmente al quinto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón c.4 de sulfatos. Se sigue el mismo procedimiento descrito en en la determinación de la curva de calibrado del ión sulfato. Sobre los valores de la absorbancia leída, se realizará la corrección de volumen correspondiente, multiplicando el valor de la absorbancia experimental leída por el coeficiente corrector de volumen que es 65/63. Se realizan las mismas repeticiones que en la curva de calibrado del ión sulfato.

7.2.6.3 Tratamiento estadístico de los datos

Se obtiene una recta de calibrado mediante un cálculo de regresión sobre los 20 valores experimentales, que corresponden a las cuatro repeticiones de los 50 ml de extracto acuoso con los patrones de ión sulfato añadido. La muestra que sólo contiene el sulfato procedente del extracto acuoso diluido le llamamos cero micromols de sulfato. A las muestras que

contienen los 2 ml de la disolución patrón c.1, le hacemos corresponder 22,969 micromols de sulfato. A la c.2, 46,201 micromols. A la c.3, 69,433 micromols y a la c.4, 92,665 micromols que son exactamente los micromols introducidos al añadir los 2 ml de las patrones a los 50 ml del extracto acuoso diluido.

La extrapolación a absorbancia cero, nos dará el contenido en sulfato del extracto acuoso diluido, que debería corresponder a 23,495 micromols si es que no existen interferencias.

Los datos de las absorbancias experimentales frente a las dosis descritas anteriormente se dan en la tabla 142.

En la tabla 143 se comparan las absorbancias netas poblacionales de la aplicación del método de adición patrón con y sin la posible interferencia de magnesio en presencia de materia orgánica.

En la tabla 144 se realiza un análisis de varianza de los residuos de las

absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión magnesio.

La tabla 145 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias con y sin presencia de la materia orgánica junto al ión magnesio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 146 se realiza un análisis de varianza de las absorbancias con y sin la presencia de materia orgánica, con y sin la presencia del ión magnesio y con y sin la presencia de materia orgánica junto al ión magnesio.

La tabla 147 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica, con y sin la presencia del ión magnesio, con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión magnesiocalcio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 148, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato añadida.

En la tabla 149, se realiza el análisis de varianza de la regresión.

En las tablas 150 se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%

En la tabla 151, se indica el valor de sulfatos en micromols, que correspondería al valor cero de absorbancia de todos los estudios de regresión realizados tanto en el caso de ión sulfato como el caso de ión sulfato y la posible interferencia, para las absorbancias netas.

En la tabla 152 se indican los valores de sulfato máximo y mínimos en micromols para un valor de absorbancia igual a cero, correspondientes a las regresiones realizadas con y sin la presencia de las posibles interferencias, para las absorbancias netas. Así mismo se indica el intervalo de sulfatos en micromols en la interpolación realizada para determinar la posible interferencia de la materia orgánica en presencia de ión calcio.

Tabla 142

Absorbancia media de los blancos, de la dosis y corregida para los 20 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols.

n° deter.	dosi micromol	A _B media corregida	A _X corregida	A _X - A _B corregida
1	0,000	0,084	0,316	0,232
2			0,318	0,230
3			0,312	0,228
4			0,309	0,225
1	22,969	0,084	0,498	0,414
2			0,504	0,420
3			0,494	0,410
4			0,491	0,407
1	46,201	0,084	0,717	0,633
2			0,712	0,628
3			0,714	0,630
4			0,713	0,629
1	69,433	0,084	0,887	0,803
2			0,889	0,805
3			0,885	0,801
4			0,879	0,795
1	92,665	0,084	1,041	0,957
2			1,038	0,954
3			1,040	0,956
4			1,033	0,949

Tabla 143

Comparación de las absorbancias netas del ión sulfato por el método de adición en la posible interferencia de la materia orgánica y por el mismo método materia orgánica con magnesio.

Estadístico	A_x sulfatos y materia orgánica	A_x sulfatos, mat. orgá. y Mg^{++}	Ponderado
n° observ.	20	20	40
Media	0,621	0,621	0,621
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2$ -0,18.....0,15</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2$ -0,18.....0,15</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2$ 0,43.....2,76</p>			
<p>Hipótesis 0 (H_0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H_1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = -0,19$</p> <p>Area = 0,85</p> <p>No se rechaza la H_0</p>			

Tabla 144

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias en ausencia y presencia de la materia orgánica junto al ión magnesio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$1,4 \cdot 10^{-2}$	4	$3,5 \cdot 10^{-3}$	107,9	0,00
Dosis de sulfatos con m.o y Mg y sin m.o. y Mg	$1,4 \cdot 10^{-2}$	3	$4,6 \cdot 10^{-3}$	143,8	0,00
Presencia ó ausencia de m.o junto con Mg	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,39	0,55
Interacciones totales	$2,9 \cdot 10^{-5}$	3	$9,7 \cdot 10^{-6}$	0,30	0,82
Dosis de sulfatos totales frente m.o.junto Mg y no m.o. junto Mg	$2,9 \cdot 10^{-5}$	3	$9,7 \cdot 10^{-6}$	0,30	0,82
Residual	$7,7 \cdot 10^{-4}$	24	$3,2 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	31			

Tabla 145

Medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica junto con el ión magnesio.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Error	Intervalo de las medias 95% de confianza		
Dosis de Sulfato						
46,464	8	0,004	0,0034	0,000	0,008	
69,696	8	0,033	0,0013	0,029	0,037	
92,928	8	0,006	0,0009	0,002	0,010	
116,16	8	-0,026	0,0006	-0,030	-0,022	
M.o. y Mg						
0	16	0,004	0,0057	0,001	0,007	
1	16	0,005	0,0054	0,002	0,008	
Dosis de sulfato - m.o. y Mg						
46	0	4	0,005	0,0068	-0,001	0,011
46	1	4	0,003	0,0027	-0,003	0,010
69	0	4	0,032	0,0023	0,027	0,038
69	1	4	0,033	0,0014	0,028	0,039
92	0	4	0,005	0,0008	-0,001	0,011
92	1	4	0,008	0,0013	0,002	0,014
116	0	4	-0,027	0,0005	-0,033	-0,021
116	1	4	-0,025	0,0006	-0,031	-0,019
Total	32		0,004	0,0010	0,002	0,006

Tabla 146

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica, con y sin la presencia del ión magnesio y con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión magnesio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$2,9 \cdot 10^{-2}$	5	$5,8 \cdot 10^{-3}$	205,6	0,00
Dosis de sulfatos con y sin m.o con y sin Mg con y sin m.o junto Mg	$2,9 \cdot 10^{-2}$	3	$9,7 \cdot 10^{-3}$	342,5	0,00
Presencia ó ausencia de m.o.	0,000	1	0,0000	0,00	0,98
Presencia ó ausencia de Mg	$2,4 \cdot 10^{-5}$	1	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,84	0,37
Interacciones totales	$9,5 \cdot 10^{-5}$	7	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,48	0,84
Dosi de sulfatos inter. con m.o.	$3,7 \cdot 10^{-5}$	3	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,44	0,73
Dosis de sulfatos inter. con Mg	$5,8 \cdot 10^{-5}$	3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,68	0,57
m.o. inter. Mg	$3,9 \cdot 10^{-7}$	1	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,01	0,91
Residual	$1,4 \cdot 10^{-3}$	51	$2,8 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$3,1 \cdot 10^{-2}$	63			

Tabla 147

Medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica, con y sin la presencia del ión magnesio y con y sin la presencia de la materia orgánica junto con el ión magnesio.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza			
Dosis de Sulfato						
46,464	16	0,004	0,0021	0,001	0,007	
69,696	16	0,033	0,0008	0,030	0,036	
92,928	16	0,008	0,0007	0,005	0,010	
116,16	16	-0,027	0,0009	-0,029	-0,024	
m.o.						
0	32	0,004	0,0039	0,003	0,006	
1	32	0,004	0,0040	0,003	0,006	
Magnesio						
0	32	0,004	0,0041	0,002	0,006	
1	32	0,005	0,0038	0,003	0,007	
Dosis de sulfato - m.o.						
46	0	8	0,004	0,0034	0,001	0,008
46	1	8	0,004	0,0028	-0,001	0,007
69	0	8	0,033	0,0013	0,029	0,037
69	1	8	0,033	0,0011	0,029	0,037
92	0	8	0,006	0,0009	0,003	0,010
92	1	8	0,009	0,0008	0,005	0,012
116	0	8	-0,026	0,0006	-0,030	-0,022
116	1	8	-0,028	0,0017	-0,032	-0,024

Continuación Tabla 147

Dosis de
sulfato - Mg

46	0	8	0,004	0,0040	0,001	0,008
46	1	8	0,003	0,0019	-0,003	0,007
69	0	8	0,033	0,0014	0,029	0,036
69	1	8	0,033	0,0009	0,030	0,037
92	0	8	0,007	0,0011	0,003	0,011
92	1	8	0,008	0,0008	0,004	0,012
116	0	8	-0,029	0,0014	-0,033	-0,025
116	1	8	-0,025	0,0004	-0,029	-0,021

m.o - Mg

0	0	16	0,004	0,0057	0,001	0,006
0	1	16	0,005	0,0054	0,002	0,008
1	0	16	0,004	0,0060	0,001	0,007
1	1	16	0,005	0,0054	0,002	0,008
Total		64	0,004	0,0010	0,002	0,006

Tabla 148

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

Variable dependiente: absorbancia neta

Variable independiente: dosis de sulfato añadida en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,238	$6,73 \cdot 10^{-3}$	35,44	0
Pendiente	$7,93 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	66,86	0

Coefficiente de correlación: 0,998

R-Cuadrado: 99,60%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 149

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1,35	1	1,35	4469	0,00
Error	$5,4 \cdot 10^{-3}$	18	$3,0 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 150

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
0,252.....0,224	8,18. 10 ⁻³7,68. 10 ⁻³

Tabla 151

Límites del valor de sulfatos en micromols, para un valor de absorbacias netas igual a cero. Intervalo de confianza 95%.

Intervalo de la dosis en micromols (x), cuando y = 0 95% de confianza	
De tabla 81 sin Ca ⁺⁺	De tabla 81 con Ca ⁺⁺
7,32.....3,11	8,54.....3,39
De tabla 98 sin Mg ⁺⁺	De tabla 98 con Mg ⁺⁺
7,50.....3,24	7,91.....3,61
De tabla 33	
5,48.....0,84	
De tabla 150	
32,81.....27,38	

Tabla 152

Valores del contenido de sulfatos en micromols para $y = 0$. Límite real para $y = 0$ en presencia de materia orgánica.

Absorbancias netas
Máximo : 8,54
Mínimo : 0,84
Intervalo real
31,97.....18,84

7.2.6.4 Conclusión

De acuerdo con los valores expuestos en la tabla 152, el valor de la interpolación de la recta de calibrado realizada mediante el método de la adición patrón, presenta un intervalo de contenido de sulfatos en micromols, para un 95% de confianza, que contiene el valor de 23,495 micromols de sulfatos obtenidos mediante la aplicación de los valores de regresión de la disolución patrón de sulfatos. Podemos deducir por tanto que a un nivel de confianza del 95% la materia orgánica junto con el ión magnesio que contienen los extractos acuosos de los papeles en estudio, no presenta interferencias.

De la tabla 144 deducimos que no se cumple la hipótesis H_0 para los residuos en función de la dosis de sulfato, 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. Esta afirmación ya nos aparecía al realizar la curva patrón del

procedimiento y al realizar el gráfico de residuos frente a la dosis de sulfato. Si que se puede afirmar que se cumple la hipótesis cero (H_0) para la posible interferencia de la materia orgánica con y sin la presencia del ión magnesio, es decir los residuos son estadísticamente iguales ante la presencia o ausencia de materia orgánica junto con el ión magnesio, esto implica que dicha materia orgánica junto con el ión calcio no actúan como interferentes.

De la tabla 146 deducimos lo mismo que deducíamos para las dosis de sulfato en la tabla 144, pero además observamos que las interacciones de las posibles interferencias dosis de sulfato - materia orgánica; dosis de sulfato - ión magnesio, así como materia orgánica - ión magnesio tampoco actúan como interferentes.

7.2.7 Materia orgánica, ión calcio e ión magnesio

La materia orgánica, el ión calcio y el ión magnesio, se encuentran en todos los extractos acuosos de los papeles en estudio, siendo la máxima concentración de materia orgánica de 94,08 mg O₂/l de extracto, que corresponde a 9,41 g O₂/kg de papel y corresponde al papel n° 13. La máxima concentración del ión calcio es de 222 mg/l de extracto que corresponde a 22,2 gr/kg de papel y se encuentra en el papel n° 7. La máxima concentración de ión magnesio es de 2,47 mg/l de extracto, que corresponde a 0,247 gr/kg de papel y se encuentra en el papel n° 12.

En el papel n° 7 se ha encontrado un contenido de sulfatos de 114,2 micromols , en el papel n° 12 de 46,99 micromols y en el papel n° 13 de 27,52 micromols.

Al realizar el estudio de la posible interferencia de la materia orgánica en el análisis de sulfatos del papel n° 13, por el método de la adición patrón y al construir la curva de calibrado sobre la propia muestra, esta contiene

6,91 mg/l de calcio y 0,68 mg/l de ion Mg^{++} . De acuerdo con las conclusiones del punto 6.2.3.5 de que la materia orgánica no interfiere en el análisis del sulfato, podemos asegurar que tampoco interfieren las concentraciones de calcio y magnesio presentes.

Al realizar el estudio de la posible interferencia de la materia orgánica junto con el ión magnesio en el análisis de sulfatos del papel n° 12, por el método de la adición patrón y al construir la curva de calibrado sobre la propia muestra, esta contiene 6,91 mg/l de calcio. De acuerdo con las conclusiones del punto 6.2.6.4 de que la materia orgánica junto al ión magnesio no interfiere en el análisis del sulfato, podemos asegurar que tampoco interfiere la concentración de calcio presente.

Realizaremos el análisis de interferencias, sobre el extracto acuoso de papel que contenga la máxima concentración de materia orgánica, al que añadiremos las máximas concentraciones de calcio y magnesio encontradas en los distintos extractos acuosos estudiados, por tanto lo estudiaremos sobre el extracto acuoso del papel n° 13 que contiene 94,08 mg de O_2 /l,

conteniendo 222 mg/l de calcio y 2,47 mg/l de magnesio. El contenido de sulfatos en este extracto acuoso es de 27,52 micromols.

Emplearemos el método de la adición patrón, tal como hacíamos en el apartado 6.2.3 donde buscábamos la posible interferencia de la materia orgánica en el análisis de sulfatos.

Tal como ya expusimos, este método consiste en construir una curva de calibrado sobre la propia muestra, que en este caso sería el extracto acuoso del papel nº 13.

Tomamos cinco alicuotas de la muestra de la que queremos saber si la materia orgánica, el ión calcio y el ión magnesio producen interferencia y le añadimos diferentes concentraciones de patrón de sulfatos. Hacemos cuatro repeticiones para cada concentración añadida de patrón sulfatos. Añadimos 2 ml de las patrones de sulfato, que además contendrán al ión magnesio y al ión calcio en la concentración necesaria para que en el extracto acuoso del papel nº 13 esten estos dos cationes con unas concentraciones de 2,47 mg/l

y 222 mg/l respectivamente.

7.2.7.1 Preparación de las disoluciones de sulfato

Tenemos que añadir a diferentes alicuotas del extracto acuoso del papel nº13, 2 ml de disoluciones patrón de sulfatos que además contienen al ión calcio e ión magnesio y lo haremos de tal forma que el valor teórico de sulfatos encontrados en el extracto acuoso objeto del estudio más el del patrón añadido coincida con los valores en micromols de sulfato utilizado en la recta de calibrado para el ión sulfato, en consecuencia prepararemos las siguientes disoluciones patrón de sulfato sódico.

d.1- Disolución patrón de sulfato sódico $0,9472 \cdot 10^{-2}$ M con 5,55 g/l de ión calcio y 46,8 mg/l de ión magnesio:

1,3454 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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, al que se han añadido 10 ml de una disolución de Ca^{++}

de 55,5 g/l y 10 ml de una disolución de Mg^{++} de 468 mg/l. La disolución de ión calcio la hemos obtenido pesando 34,64 gr de Carbonato de Calcio, aplicando el mismo procedimiento que en el apartado 6.2.1.1 y diluyéndolo cuantitativamente a un matraz aforado de 250 ml. La disolución de ión magnesio ha sido obtenida a partir de 10 ml de una disolución madre de magnesio, que siguiendo los mismos cálculos realizados en el apartado 6.2.2.1 resultaba de pesar 9,75 gr de $Cl_2 Mg \cdot 6H_2O$ y disolverlos cuantitativamente en un matraz aforado de 250 ml con agua bidestilada.

d.2- Disolución patrón de sulfato sódico $2,1088 \cdot 10^{-2}$ M con 5,55 g/l de ión calcio y 46,8 mg/l de ión magnesio:

2,9953 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a $105^{\circ}C$ 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, al que se añade los mismos volúmenes de las disoluciones de calcio y magnesio descritas en el punto d.1.

d.3- Disolución patrón de sulfato sódico $3,2704 \cdot 10^{-2}$ M con

5,55 g/l de ión calcio y 46,8 mg/l de ión magnesio:

4,6452 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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, al que se añade los mismos volúmenes de las disoluciones de calcio y magnesio descritas en el punto d.1.

d.4- Disolución patrón de sulfato sódico $4,432 \cdot 10^{-2}$ M con 5,55 g/l de ión calcio y 46,8 mg/l de ión magnesio:

6,2952 g de sulfato sódico anhidro Merck p.a., art. 6649, secados a 105°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, al que se añade los mismos volúmenes de las disoluciones de calcio y magnesio descritas en el punto d.1.

7.2.7.2 Aplicación del procedimiento

Utilizando una bureta calibrada de 50 ml, se colocan una serie de 5

grupos con cuatro matraces erlenmeyer de 100 ml, limpios y secos por cada grupo y se añaden 50 ml del extracto acuoso del papel nº 13 a cada matraz. Al primer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de agua bidestilada. Al segundo grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de sulfatos d.1. Al tercer grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón de sulfatos d.2. Al cuarto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón d.3 de sulfatos y finalmente al quinto grupo de cuatro, se le añaden 2 ml de la disolución patrón d.4 de sulfatos. Se sigue el mismo procedimiento descrito en en la determinación de la curva de calibrado del ión sulfato. Sobre los valores de la absorbancia leída, se realizará la corrección de volumen correspondiente, multiplicando el valor de la absorbancia experimental leída por el coeficiente corrector de volumen que es 65/63. Se realizan las mismas repeticiones que en la curva de calibrado del ión sulfato.

7.2.7.3 Tratamiento estadístico de los datos

Se obtiene una recta de calibrado mediante un cálculo de regresión sobre los 20 valores experimentales, que corresponden a las cuatro

repeticiones de los 50 ml de extracto acuoso con los patrones de ión sulfato añadido. La muestra que sólo contiene el sulfato procedente del extracto acuoso diluido le llamamos cero micromols de sulfato. A las muestras que contienen los 2 ml de la disolución patrón d.1, le hacemos corresponder 18,944 micromols de sulfato. A la d.2, 42,176 micromols. A la d.3, 65,408 micromols y a la d.4, 88,640 micromols que son exactamente los micromols introducidos al añadir los 2 ml de las patrones a los 50 ml del extracto acuoso diluido.

La extrapolación a absorbancia cero, nos dará el contenido en sulfato del extracto acuoso diluido, que debería corresponder a 23,495 micromols si es que no existen interferencias.

Los datos de las absorbancias experimentales frente a las dosis descritas anteriormente se dan en la tabla 153.

En la tabla 154 se comparan las absorbancias netas poblacionales de la aplicación del método de adición patrón con y sin la posible interferencia de

los iones calcio y magnesio en presencia de materia orgánica.

En la tabla 155 se realiza un análisis de varianza de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión calcio y magnesio.

La tabla 156 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias con y sin presencia de la materia orgánica junto al ión calcio y magnesio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 157 se realiza un análisis de varianza de las absorbancias con y sin la presencia de materia orgánica, con y sin la presencia del ión calcio, con y sin la presencia del ión magnesio, con y sin la presencia de ión calcio junto al magnesio, con y sin la presencia de materia orgánica junto al ión calcio, con y sin la presencia de materia orgánica junta al ión magnesio y con y sin la presencia de materia orgánica junta al ión calcio e ión magnesio.

La tabla 158 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias con y sin la presencia de la materia orgánica, con y sin la presencia del ión calcio, con y sin la presencia del ión magnesio, con y sin la presencia del ión calcio junto al ión magnesio, con y sin la materia orgánica junto al ión calcio, con y sin la presencia de materia orgánica junto al ión magnesio y con y sin la presencia de la materia orgánica junto al ión calcio y al ión magnesio para un intervalo de confianza del 95%.

En la tabla 159, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato añadida.

En la tabla 160, se realiza el análisis de varianza de la regresión.

En la tabla 161 se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%

En la tabla 162, se indica el valor de sulfatos en micromols, que correspondería al valor cero de absorbancia de todos los estudios de regresión

realizados tanto en el caso de ión sulfato como el caso de ión sulfato y las posibles interferencias, para las absorbancias netas.

En la tabla 163 se indican los valores de sulfato máximo y mínimos en micromols para un valor de absorbancia igual a cero, correspondientes a las regresiones realizadas con y sin la presencia de las posibles interferencias, para las absorbancias netas. Así mismo se indica el intervalo de sulfatos en micromols en la interpolación realizada para determinar la posible interferencia de la materia orgánica en presencia de los iones calcio y magnesio.

Tabla 153

Absorbancia media de los blancos, de la dosis y corregida para los 20 valores tomando repeticiones de cuatro para cada dosis en micromols.

n° deter.	dosi micromol	A _B media corregida	A _X corregida	A _X - A _B corregida
1	0,000	0,084	0,316	0,232
2			0,313	0,229
3			0,314	0,230
4			0,308	0,224
1	18,944	0,084	0,504	0,420
2			0,495	0,411
3			0,490	0,406
4			0,501	0,417
1	42,176	0,084	0,721	0,637
2			0,710	0,626
3			0,718	0,634
4			0,723	0,639
1	65,408	0,084	0,882	0,798
2			0,886	0,802
3			0,886	0,802
4			0,880	0,796
1	88,640	0,084	1,039	0,955
2			1,039	0,955
3			1,036	0,952
4			1,036	0,952

Tabla 154

Comparación de las absorbancias netas del ión sulfato por el método de adición en la posible interferencia de la materia orgánica y por el mismo método materia orgánica con los iones calcio y magnesio.

Estadístico	A_x sulfatos y materia orgánica	A_x sulfatos, mat. orgá. Ca^{++} y Mg^{++}	Ponderado
nº observ.	20	20	40
Media	0,621	0,621	0,621
Varianza	$6,53 \cdot 10^{-2}$	$6,55 \cdot 10^{-2}$	$6,54 \cdot 10^{-2}$
Des. típica	$2,55 \cdot 10^{-1}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza $M1 - M2 -0,164.....0,164$</p> <p>Desigual varianza $M1 - M2 -0,164.....0,163$</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>$M1 - M2 0,39.....2,52$</p>			
<p>Hipótesis 0 (H_0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H_1) que la dif. de medias \neq 0 alfa = 0,05</p> <p>$t = 2,47 \cdot 10^{-3}$</p> <p>Area = 1,00</p> <p>No se rechaza la H_0</p>			

Tabla 155

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias corregidos en ausencia y presencia de la materia orgánica junto al ión calcio y magnesio.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4	$4,1 \cdot 10^{-3}$	104,1	0,00
Dosis de sulfatos con m.o, Ca y Mg y sin m.o., Ca y Mg	$1,6 \cdot 10^{-2}$	3	$5,5 \cdot 10^{-3}$	138,8	0,00
Presencia ó ausencia de m.o Ca y Mg	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,29	0,60
Interacciones totales	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,95	0,43
Dosis de sulfatos totales frente m.o., Ca y Mg no m.o.,Ca y Mg	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,95	0,43
Residual	$9,4 \cdot 10^{-4}$	24	$3,9 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	31			

Tabla 156

Medias de los residuos de las absorbancias corregidas con y sin la presencia de la materia orgánica junto con el calcio y magnesio.

Nivel	n° medidas	media	Error estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza		
Dosis de Sulfato						
46,464	8	0,004	0,0037	-0,001	0,008	
69,696	8	0,036	0,0021	0,031	0,041	
92,928	8	0,005	0,0006	0,001	0,010	
116,16	8	-0,028	0,0005	-0,032	-0,023	
M.o., Ca y Mg						
0	16	0,004	0,0057	0,000	0,007	
1	16	0,005	0,0063	0,002	0,008	
Dosis de sulfato - m.o, Ca y Mg						
46	0	4	0,005	0,0068	-0,001	0,011
46	1	4	0,003	0,0043	-0,004	0,009
69	0	4	0,032	0,0023	0,026	0,039
69	1	4	0,039	0,0024	0,032	0,045
92	0	4	0,005	0,0008	-0,002	0,011
92	1	4	0,006	0,0007	-0,001	0,012
116	0	4	-0,027	0,0005	-0,034	-0,021
116	1	4	-0,028	0,0009	-0,035	-0,022
Total	32		0,004	0,0010	0,002	0,006

Tabla 157

Análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias corregidas con todas las posibles interferencias.

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Efectos totales	$6,5 \cdot 10^{-2}$	6	$1,1 \cdot 10^{-2}$	253,4	0,00
Dosis de sulfatos con y sin todas las posibles interferencias	$6,5 \cdot 10^{-2}$	3	$2,2 \cdot 10^{-2}$	506,4	0,00
Presencia ó ausencia de m.o.	$6,1 \cdot 10^{-6}$	1	$6,1 \cdot 10^{-6}$	0,14	0,71
Presencia ó ausencia de Ca	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,80	0,38
Presencia ó ausencia de Mg	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,32	0,58
Interacciones totales	$2,7 \cdot 10^{-4}$	12	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,54	0,89
Dosis de sulfatos inter. con m.o.	$5,0 \cdot 10^{-5}$	3	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,39	0,76
Dosis de sulfatos inter. con Ca	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3	$5,5 \cdot 10^{-5}$	1,28	0,29
m.o. inter. Ca	$9,0 \cdot 10^{-6}$	1	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,21	0,65
Dosis de sulfatos inter. con Mg	$4,3 \cdot 10^{-5}$	3	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,34	0,80
m.o. inter. Mg	$7,8 \cdot 10^{-7}$	1	$7,8 \cdot 10^{-7}$	0,02	0,89

Continuación Tabla 157

Ca inter. Mg	$8,0 \cdot 10^{-6}$	1	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,67
Residual	$4,6 \cdot 10^{-3}$	109	$4,3 \cdot 10^{-5}$		
Total (corr.)	$7,0 \cdot 10^{-2}$	127			

Tabla 158

Medias de los residuos de las absorbancias frente a todas las posibles interferencias.

Nivel	n° medidas	Error media estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza			
Dosis de Sulfato						
46,464	32	0,004	0,0014	0,002	0,007	
69,696	32	0,036	0,0009	0,033	0,038	
92,928	32	0,007	0,0007	0,005	0,010	
116,16	32	-0,028	0,0014	-0,030	-0,025	
m.o.						
0	64	0,005	0,0029	0,003	0,007	
1	64	0,005	0,0029	0,003	0,006	
Calcio						
0	64	0,004	0,0028	0,003	0,006	
1	64	0,005	0,0031	0,004	0,007	
Magnesio						
0	64	0,005	0,0030	0,003	0,006	
1	64	0,005	0,0029	0,004	0,007	
Dosis de sulfato - m.o.						
46	0	16	0,006	0,0020	0,002	0,009
46	1	16	0,003	0,0018	0,000	0,006
69	0	16	0,036	0,0015	0,033	0,039
69	1	16	0,036	0,0010	0,032	0,039

Continuación Tabla 158

92	0	16	0,007	0,0012	0,004	0,010
92	1	16	0,008	0,0007	0,005	0,011
116	0	16	-0,028	0,0023	-0,031	-0,024
116	1	16	-0,028	0,0016	-0,031	-0,025

Dosis de
sulfato - Ca

46	0	16	0,004	0,0021	0,001	0,007
46	1	16	0,005	0,0017	0,001	0,008
69	0	16	0,033	0,0008	0,031	0,036
69	1	16	0,035	0,0014	0,032	0,038
92	0	16	0,007	0,0011	0,004	0,010
92	1	16	0,008	0,0007	0,005	0,011
116	0	16	-0,028	0,0023	-0,031	-0,024
116	1	16	-0,028	0,0016	-0,031	-0,025

m.o - Ca

0	0	32	0,004	0,0039	0,002	0,007
0	1	32	0,006	0,0045	0,004	0,008
1	0	32	0,004	0,0040	0,002	0,007
1	1	32	0,005	0,0043	0,003	0,007

Dosis de
sulfato - Mg

46	0	16	0,004	0,0022	0,001	0,007
46	1	16	0,005	0,0017	0,001	0,008
69	0	16	0,035	0,0011	0,031	0,038
69	1	16	0,037	0,0014	0,034	0,040
92	0	16	0,008	0,0012	0,005	0,011
92	1	16	0,007	0,0007	0,004	0,010
116	0	16	-0,028	0,0027	-0,032	-0,025
116	1	16	-0,027	0,0006	-0,030	-0,024

Continuación Tabla 158

m.o - Mg

0	0	32	0,005	0,0042	0,002	0,007
0	1	32	0,006	0,0042	0,003	0,008
1	0	32	0,004	0,0042	0,002	0,007
1	1	32	0,005	0,0041	0,003	0,007

Ca - Mg

0	0	32	0,004	0,0041	0,001	0,006
0	1	32	0,005	0,0038	0,003	0,007
1	0	32	0,005	0,0044	0,003	0,008
1	1	32	0,005	0,0044	0,003	0,008

Total		128	0,005	0,0006	0,004	0,006
-------	--	-----	-------	--------	-------	-------

Tabla 159

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

Variable dependiente: absorbancia neta

Variable independiente: dosis de sulfato añadida en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,282	$7,62 \cdot 10^{-3}$	37,08	0
Pendiente	$7,85 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	55,03	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,41 %

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 160

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1,24	1	1,24	3028	0,00
Error	$7,3 \cdot 10^{-3}$	18	$4,1 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 161

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

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
0,298.....0,266	8,15. 10 ⁻³7,55. 10 ⁻³

Tabla 162

Límites del valor de sulfatos en micromols, para un valor de absorbacias netas igual a cero. Intervalo de confianza 95%.

Intervalo de la dosis en micromols (x), cuando y = 0 95% de confianza	
De tabla 81 sin Ca ⁺⁺	De tabla 81 con Ca ⁺⁺
7,32.....3,11	8,54.....3,39
De tabla 98 sin Mg ⁺⁺	De tabla 98 con Mg ⁺⁺
7,50.....3,24	7,91.....3,61
De tabla 33	
5,48.....0,84	
De tabla 161	
39,47.....32,64	

Tabla 163

Valores del contenido de sulfatos en micromols para $y = 0$. Límite real para $y = 0$ en presencia de materia orgánica.

Absorbancias netas
Máximo : 8,54
Mínimo : 0,84
Intervalo real
38,63.....24,10

7.2.6.4 Conclusión

De acuerdo con los valores expuestos en la tabla 163, el valor de la interpolación de la recta de calibrado realizada mediante el método de la adición patrón, presenta un intervalo de contenido de sulfatos en micromols, para un 95% de confianza, que contiene el valor de 27,52 micromols de sulfatos obtenidos mediante la aplicación de los valores de regresión de la disolución patrón de sulfatos. Podemos deducir por tanto que a un nivel de confianza del 95% la materia orgánica junto con los iones calcio y magnesio en la máxima concentración que contienen los extractos acuosos de los papeles en estudio, no presenta interferencias.

De la tabla 155 deducimos que no se cumple la hipótesis H_0 para los residuos en función de la dosis de sulfato, 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. Esta afirmación ya nos aparecía al realizar la curva patrón del

procedimiento y al realizar el gráfico de residuos frente a la dosis de sulfato. Si que se puede afirmar que se cumple la hipótesis cero (H_0) para la posible interferencia de la materia orgánica con y sin la presencia del ión magnesio, es decir los residuos son estadísticamente iguales ante la presencia o ausencia de materia orgánica junto con el ión calcio y el ión magnesio, esto implica que dicho materia orgánica junto con el ión calcio y el ión magnesio no actúan como interferentes.

De la tabla 157 deducimos lo mismo que deducíamos para las dosis de sulfato en la tabla 15, pero además observamos que las interacciones de las posibles interferencias dosis de sulfato - materia orgánica; dosis de sulfato - ión calcio; dosis de sulfato - ión magnesio; materia orgánica - ión calcio; materia orgánica - ión magnesio, así como ión calcio- ión magnesio, tampoco actúan como interferentes.

7.3 Recta de calibrado para todos los datos experimentales.

Dado que los iones, Calcio, Magnesio y Materia Orgánica no actúan como interferentes a las concentraciones ensayadas, en la determinación de los sulfatos en los extractos acuosos, realizaremos una recta de calibrado y un análisis de varianza de todos los valores experimentales ensayados, con o sin la presencia de lo que considerábamos posibles interferentes.

En la tabla 164, se realiza el análisis de regresión de las absorbancias netas frente a la dosis de sulfato añadida, para un total de 232 valores experimentales para las dosis.

En la tabla 165, se realiza el análisis de varianza de la regresión.

En la tabla 166 se realiza un análisis de varianza de los residuos de las absorbancias corregidas, para un total de 232 residuos experimentales.

La tabla 167 nos muestra las medias de los residuos de las absorbancias

corregidas frente a la dosis de sulfato para un intervalo de confianza del 95%.

La tabla 168 nos indica la media y la desviación típica de los residuos.

La figura 9 nos representa la recta de regresión de los valores de la absorbancia corregida frente a la dosis en micromols de sulfato sódico para los 232 datos experimentales, especificando los niveles del 99 y 95% de confianza.

La figura 10 nos representa los valores de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfato sódico, para los 232 datos experimentales.

La figura 11 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 12 nos representa los intervalos de las medias de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfato sódico.

La figura 13 nos representa el histograma de frecuencias de los datos experimentales indicados anteriormente.

Tabla 164

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

Variable dependiente: absorbancia neta

Variable independiente: dosis de sulfato añadida en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,045	$2,96 \cdot 10^{-3}$	15,11	0
Pendiente	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	203,54	0

Coefficiente de correlación: 0,997

R-Cuadrado: 99,45%

Error estandar de la estimación: 0,02

Tabla 165

Análisis de la varianza de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	19,04	1	19,04	41428	0,00
Error	$106 \cdot 10^{-3}$	230	$4,6 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 166

Análisis de la varianza de los residuos de la absorbancia corregida frente a la dosis.

Intervalo de confianza del 95%

Causa de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Entre grupos	0,090	5	0,181	269,78	0,000
Dentro grupos	$15,2 \cdot 10^{-3}$	226	$6,7 \cdot 10^{-5}$		

Tabla 167

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

dosis micromols	n° medidas	media	Error estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza	
11,616	28	-0,018	0,0020	-0,021	-0,015
23,232	28	-0,012	0,0012	-0,015	-0,009
46,464	44	0,003	0,0013	0,000	0,005
69,696	44	0,033	0,0013	0,030	0,035
92,928	44	0,008	0,0010	0,006	0,011
116,16	44	-0,025	0,0012	-0,027	-0,022

Tabla 168

Media y desviación típica de los residuos

Media: $1,03 \cdot 10^{-16}$

Desviación típica: 0,0214

Figura 9

Regression of absorntota on dositotal

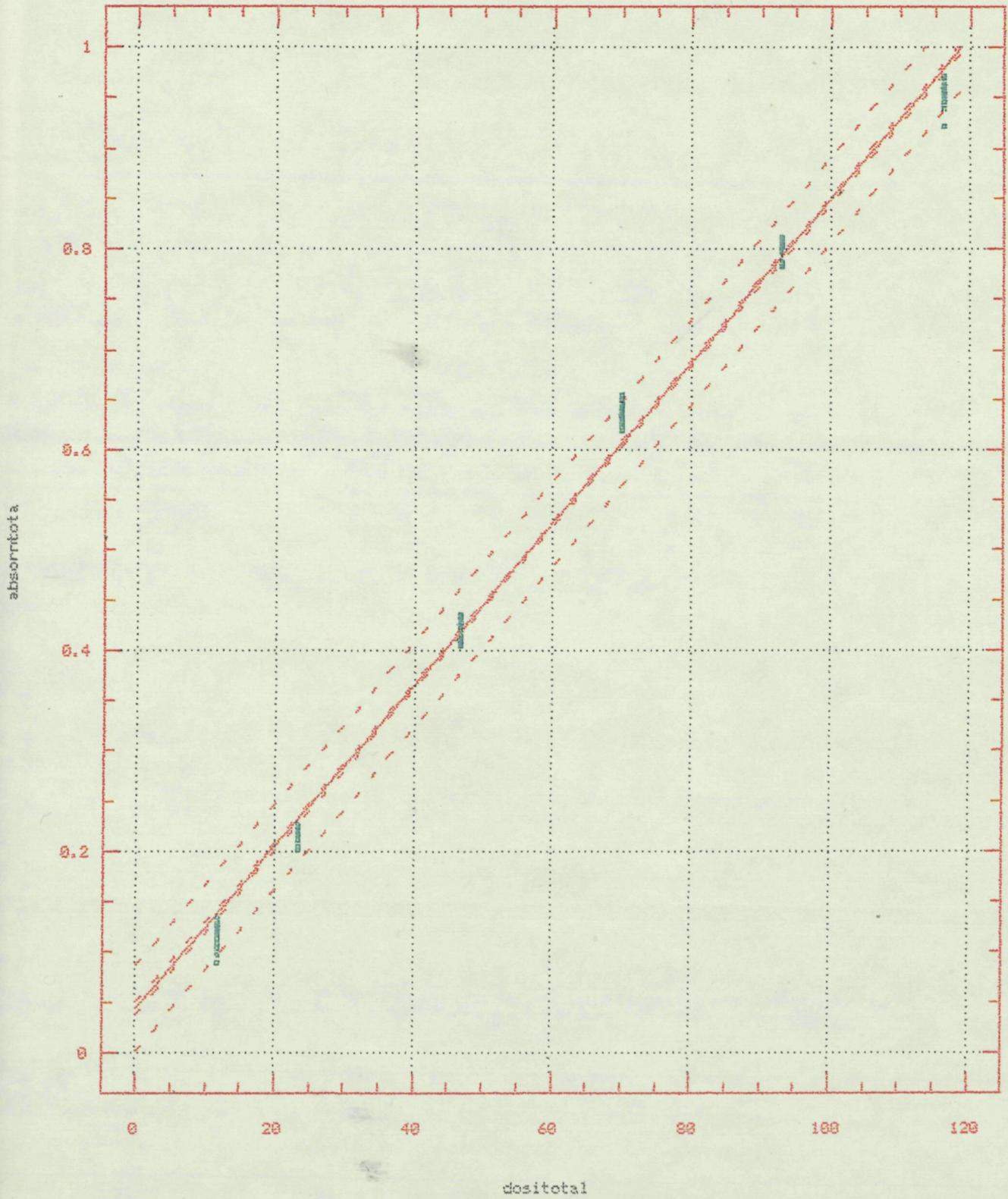


Figura 10

Regression of absorntota
on dositotal

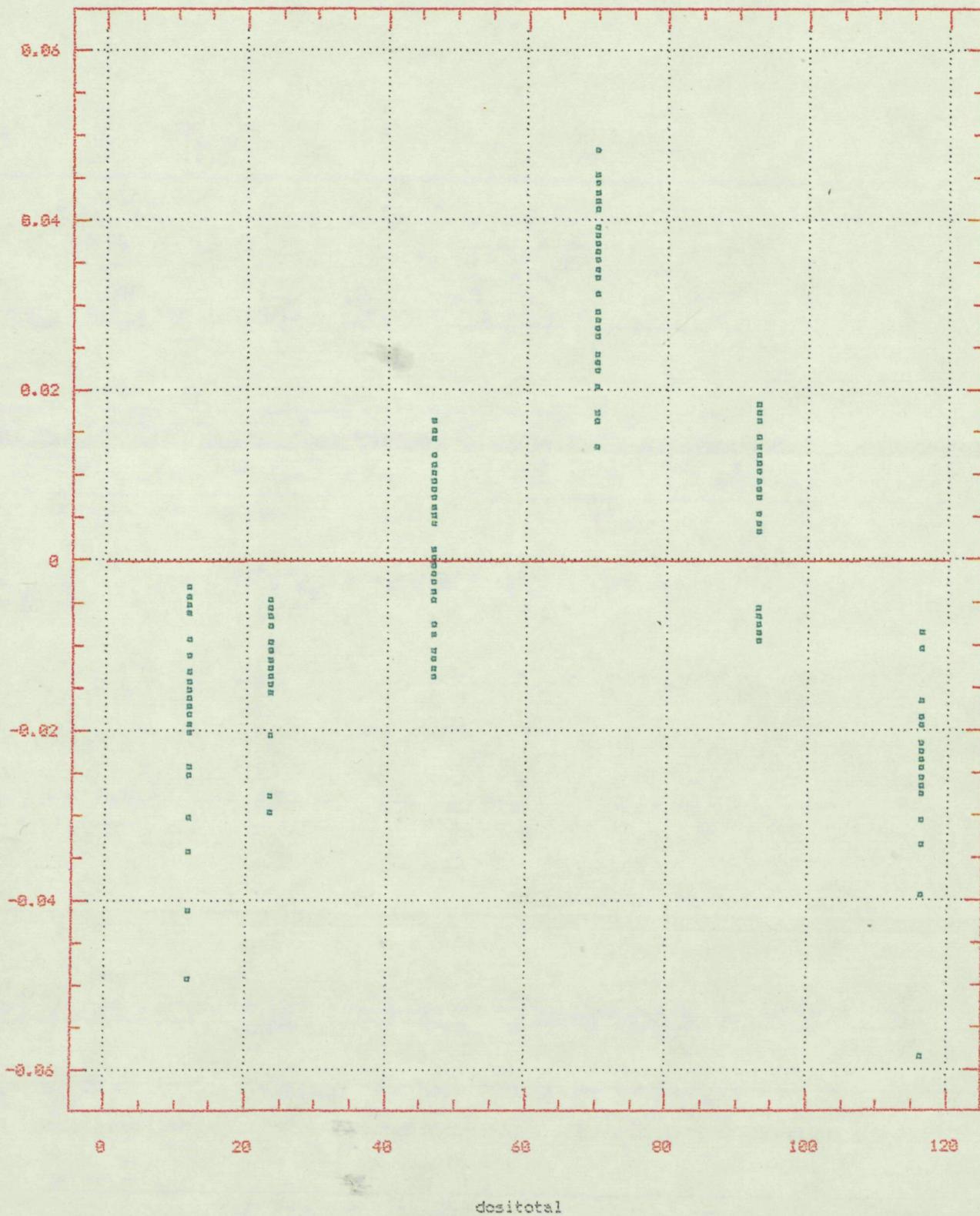


Figura 11

Residual Plot for redsultot1

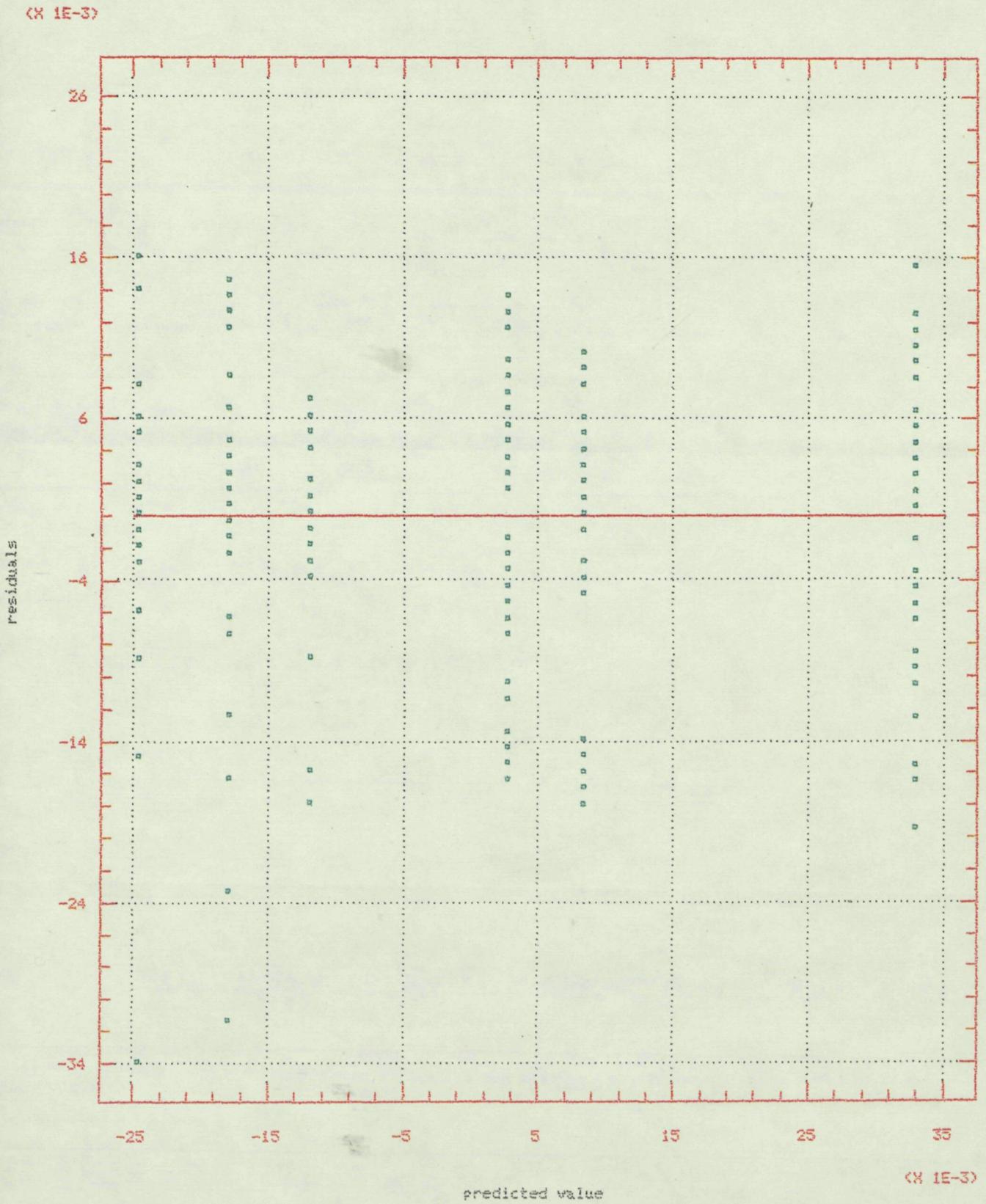


Figura 12

95. Percent Confidence

Intervals for Factor Means

(X 1E-3)

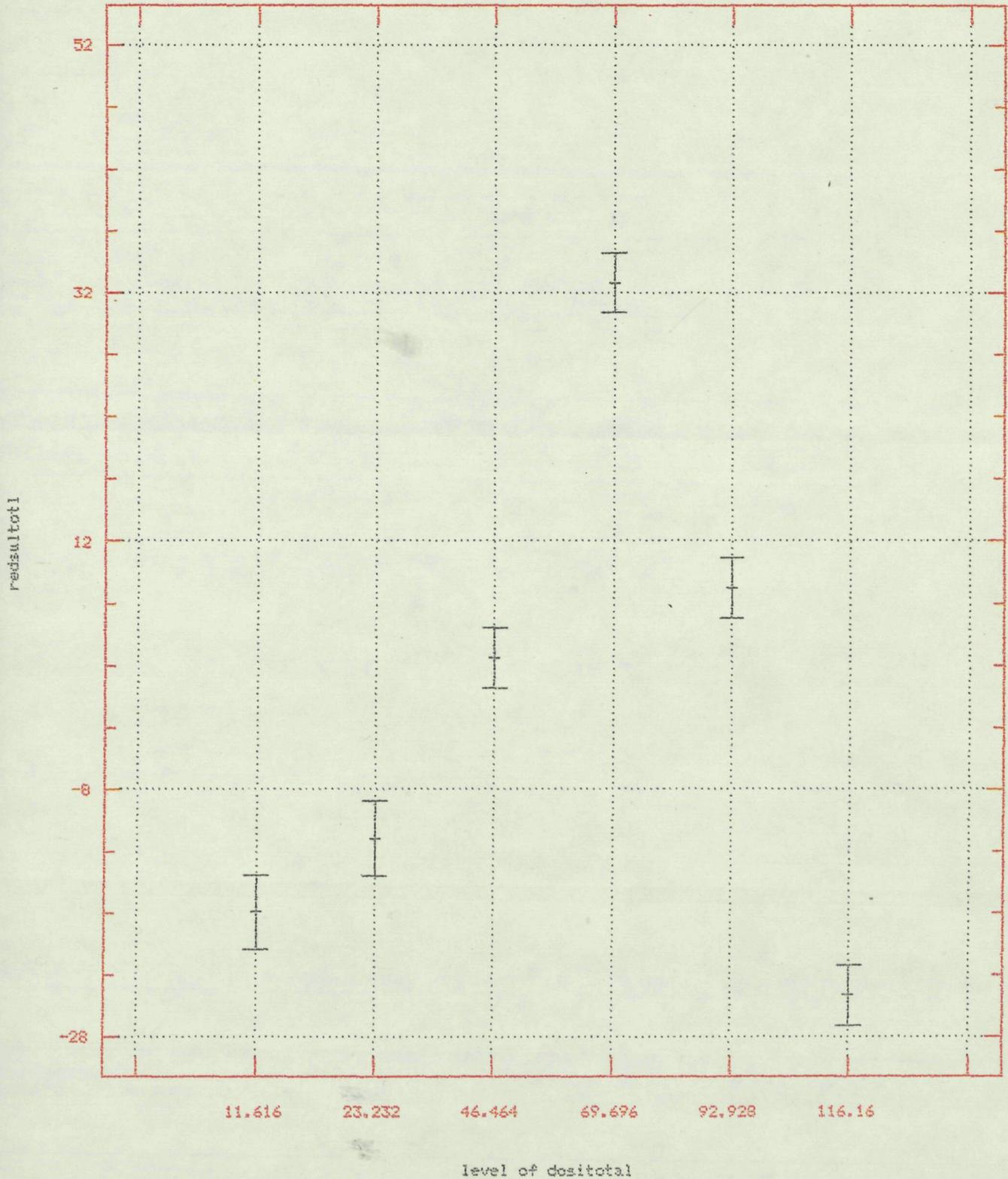


Tabla 13

Histograma de frecuencias

