

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

8.- COMPARACION CON OTROS METODOS PARA LA DETERMINACION DE SULFATOS. VENTAJAS E INCONVENIENTES.

8.1 Método gravimétrico

8.1.1 Principio

Los iones sulfato se hacen precipitar en forma de sulfato de bario y se evalúan gravimétricamente (21-28-36).

8.1.2 Reactivos

- .- Solución de ácido clorhídrico al 10%
- .- Solución de cloruro de bario al 10%
- .- Solución de nitrato de plata al 10%
- .- Acido nítrico puro
- .- Alcohol etílico puro

.- Eter

8.1.3 Procedimiento

Introducir 100 ml de muestra a analizar en un vaso de precipitados. Añadir 5 ml de ácido clorhídrico al 10%. Calentar hasta ebullición violenta agitando constantemente para evitar que salpique. Añadir gota a gota 20 ml de solución de cloruro bórico al 10%. Prolongar la ebullición durante 10 minutos sin interrumpir la agitación. Dejar en reposo. Asegurarse de que la precipitación es completa por adición de una pequeña cantidad de cloruro bórico.

Decantar el líquido sobrenadante todavía caliente vertiéndolo, a lo largo de una varilla agitadora, encima de un filtro liso que no deje cenizas y que a su vez esté colocado en un embudo de Joule. Remover lo menos posible el precipitado en el curso de esta operación. Lavar el resto del precipitado en el vaso con agua hirviendo. Agitar. Dejar que se deposite durante 5 minutos. Decantar de nuevo sobre el filtro. Por último, depositar el precipitado sobre el filtro, desprendiendo, con el extremo de goma de una varilla agitadora, los fragmentos de sulfato que aún queden adheridos en las paredes del vaso.

Lavar el precipitado con agua destilada hirviendo, hasta que las aguas de lavado no precipiten más al añadir nitrato de plata (eliminación del exceso de cloruro bórico).

Lavar una última vez con alcohol y después con éter. Desecar completamente el filtro y el embudo puestos en la estufa a 110° C.

Invertir con cuidado el filtro encima de una cápsula de platino previamente tarada después de haber sido calentada al rojo y enfriada en un desecador. Golpear ligeramente el filtro para hacer caer las partículas que aún queden adheridas. Coger el filtro por la punta con una pinza metálica y calcinar por encima de la cápsula dejando caer la punta antes de que la llama la alcance. Dejar enfriar. Añadir 2 o 3 gotas de ácido nítrico. Evaporar suavemente para evitar las salpicaduras, preferentemente en baño maría. Calcinar. Dejar enfriar en un desecador y pesar.

8.1.4 Comparación con el método empleado en la tesis

Para que la determinación sea satisfactorio, el peso de sulfato de bario

debe estar entre 10 y 30 mg. En muestras que por su contenido en sulfatos, no nos pudiesen dar esta cantidad de sulfato de bario, sería necesario aumentar el volumen de muestra a tomar para la determinación.

En el caso de los papeles analizados en todos los papeles habríamos de tomar una muestra mayor de 100 ml. En la tabla 190 se indica el volumen de muestra necesario para cada papel analizado empleando el método gravimétrico. Se puede observar que en algunos casos el volumen de muestra debería ser superior a 1800 ml para poder obtener una cantidad de precipitado de sulfato de bario de 10 mg. En todos los casos el volumen de muestra debe ser superior a 200 ml. En algunos casos sería necesario realizar hasta cuatro extractos acuosos de la muestra de papel. Está claro que la aplicación del procedimiento a estos grandes volúmenes de muestra introduciría errores en el método, lo haría excesivamente largo y tedioso y posiblemente la precisión también se vería afectada por la utilización de estos volúmenes.

Los iones presentes en los extractos acuosos del papel no deben presentar ningún tipo de interferencia en la determinación de sulfatos gravimétricamente, en lo que respecta a interferencias químicas los dos métodos tendrán por tanto un comportamiento similar.

Podemos pues concluir que la metodología estudiada en esta tesis, es preferible al método gravimétrico, en lo que a la determinación de sulfatos en extractos acuosos de papel se refiere.

Tabla 164

Contenido de sulfatos y volumen de extracto a utilizar para los distintos papeles analizados en esta tesis.

papel		micromols de SO_4^-	Volumen mínimo de extracto necesario (ml)
1		83,29	258
2	*	99,80	215
3		85,37	251
4	*	25,12	853
5		17,43	1230
6	*	15,20	1410
7		114,2	186
8		41,08	522
9	*	19,64	1091
10	*	20,75	1033
11		20,13	1065
12		46,99	456
13		27,52	779
14	*	17,79	1205
15		11,73	1827
16		62,30	344
17		55,23	388
18		21,70	988
19		57,12	376
20		48,73	440

8.2 Método nefelométrico

8.2.1 Principio

Los sulfatos precipitan en medio clorhídrico formando sulfato de bario. El precipitado así obtenido se estabiliza por medio de una solución de "Tween 20" o de polivinil-pirrolidona. Las suspensiones homogéneas se miden en el espectrofotómetro(28-31-36).

8.2.2 Reactivos

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

0,3300 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

b.- Disolución de ácido clorhídrico 1/10: 9,8 ml de ácido clorhídrico del 32 % y $d=1,16$, Merck art. 319, a un matraz aforado de 1000 ml y diluido hasta la señal de enrase con agua bidestilada.

c.- Disolución de polivinil-pirrolidona al 25%

d.- Disolución de cloruro bórico estabilizado: Se pesan 10 g de cloruro de bario con dos moléculas de agua de hidratación Merck p.a., art.1719, se disuelven en agua bidestilada y se pasan a un matraz de 100 ml, en donde se añaden 5 ml de la disolución de polivinil-pirrolidona, diluyendo finalmente a enrase con agua bidestilada.

8.2.3 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 en el caso de obtención de puntos para la recta de calibrado. Se añade a cada erlenmeyer 1 ml de ácido clorhídrico 1/10 y 5 ml de solución de cloruro de bario estabilizada. Se agita 2 ó 3 veces energicamente y se deja en reposo durante 15 minutos. Se agita de nuevo y se realiza la lectura en el espectrofotómetro a 650 nm, despues de limpiar la cubeta durante 30 s.

Para la determinación de sulfatos de los extractos acuosos, se toman 50 ml de la disolución a analizar y se aplica el mismo procedimiento.

8.2.4 Tratamiento estadístico de los resultados

Los resultados experimentales se indican en la Tabla 165 presentados en orden cronológico.

La tabla 166 nos presenta las absorbancias de los blancos, la dosis y corregida para los 24 valores tomando repeticiones de cuatro

paracada dosis en micromols.

En la tabla 167 se indican las características estadísticas de los blancos, con la hipótesis cero de que la media sea igual a cero, el valor de t encontrado implica que una desviación del cero como la dada solo puede ocurrir debido al azar alrededor de 0 veces (o cantidad muy pequeña), por tanto se rechaza la hipótesis cero y los blancos son totalmente distinguibles del cero. La desviación típica es muy pequeña por tanto son estables.

En la tabla 168 se comparan las absorbancias de la dosis no corregida con las absorbancias corregidas, podemos decir que son poblaciones de igual varianza y que la diferencia de medias es igual a cero, puesto que una desviación como la dada podría ocurrir por azar en el 84,7% de las veces. Podemos pues trabajar con las absorbancias no corregidas, puesto que son poblaciones de igual varianza e igual media. Esta afirmación implica también que los blancos son pequeños comparados con la absorbancia de la dosis.

En la tabla 169 calculamos la pendiente y la ordenada en el origen, de

la recta de calibrado, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de absorbancia no corregidas por el blanco y la dosis en micromols de la tabla 165. Nivel de confianza del 95%.

La tabla 170 presentan un análisis de varianza de la regresión de las absorbancias no corregidas frente a la dosis en micromols de sulfato.

En la tabla 171, calculamos la pendiente y la ordenada en el origen de la recta de calibrado, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores de la absorbancia corregida por el blanco y la dosis en micromols de la tabla 166. Nivel de confianza del 95%.

La tabla 172 presentan un análisis de varianza de la regresión de las absorbancias corregidas frente a la dosis en micromols de sulfato.

En la tabla 173 se realiza el análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfatos. Se aplica un nivel de confianza del 95%

La tabla 174 nos muestra los límites de las medias de los residuos de las absorbancias corregidas respecto a la dosis de sulfatos para un nivel de significación del 95%.

En la tabla 175, se indica el intervalo de variación de las variables de la regresión para un nivel de confianza del 95%.

La figura 14 nos representa la recta de regresión de los valores de la absorbancia corregida frente a la dosis en micromols de sulfato sódico, especificando los niveles del 99 y 95% de confianza.

La figura 15 nos representa los valores de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfato sódico.

La figura 16 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 17 nos representa los intervalos de las medias de los residuos de las absorbancias corregidas frente a la dosis de sulfato sódico.

Tabla 165

Absorbancias a 650 nm de las disoluciones que resultan de aplicar el procedimiento analítico a disoluciones con diferentes contenido de sulfato sódico.

nº de orden	ml de Na ₂ SO ₄ 2,3233.10 ⁻³ M	Absorbancias	
		Patrón	Blancos
1	5,0	0,125	0,008
2	20	0,431	0,020
3	50	0,837	0,017
4	5,0	0,143	0,015
5	30	0,524	0,009
6	5,0	0,138	0,005
7	5,0	0,125	0,003
8	30	0,540	0,013
9	10	0,239	0,007
10	10	0,235	0,015
11	40	0,698	0,021
12	50	0,788	0,003
13	30	0,514	0,005
14	10	0,233	0,014
15	50	0,821	0,012
16	20	0,406	0,006
17	40	0,685	0,022
18	20	0,419	0,015
19	40	0,685	0,023
20	50	0,810	0,019
21	10	0,251	0,023
22	40	0,670	0,008
23	20	0,423	0,008
24	30	0,529	0,003

Tabla 166

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	0,017	0,837	0,820
	2		0,003	0,788	0,785
	3		0,012	0,821	0,809
	4		0,019	0,810	0,791
2	1	11,616	0,008	0,125	0,117
	2		0,015	0,143	0,128
	3		0,005	0,138	0,133
	4		0,003	0,125	0,122
3	1	92,928	0,021	0,698	0,677
	2		0,022	0,685	0,663
	3		0,023	0,685	0,662
	4		0,008	0,670	0,662
4	1	23,232	0,007	0,239	0,232
	2		0,015	0,235	0,220
	3		0,014	0,233	0,219
	4		0,023	0,251	0,228
5	1	69,696	0,013	0,540	0,527
	2		0,005	0,514	0,509
	3		0,009	0,524	0,515
	4		0,003	0,529	0,526
6	1	46,464	0,020	0,431	0,411
	2		0,006	0,406	0,400
	3		0,015	0,419	0,404
	4		0,008	0,423	0,415

Tabla 167

Características estadísticas de los blancos.

n° obser.	Media	Varianza	Des. típica
24	0,012	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$
<p>Para un nivel de significación del 95% la media de las absorbancias de los blancos se encuentran entre:</p> <p style="text-align: center;">0,009..... 0,015</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la media = 0 Hipótesis 1 (H1) que la media \neq 0 alfa = 0,05</p> <p style="text-align: center;">t = 8,88</p> <p style="text-align: center;">Area = $6,84 \cdot 10^{-9}$</p> <p style="text-align: center;">Se rechaza la H0</p>			

Tabla 168

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

Estadístico	Absorbancia no corregida	Absorbancia corregida	Ponderado
n° observ.	24	24	48
Media	0,469	0,463	0,463
Varianza	5,90. 10 ⁻²	5,80. 10 ⁻²	5,80. 10 ⁻²
Des. típica	2,42. 10 ⁻¹	2,41. 10 ⁻¹	2,41. 10 ⁻¹
<p>Para un nivel de significación del 95% la diferencia de medias poblacionales será:</p> <p>Igual varianza M1 - M2 -0,153.....0,126</p> <p>Desigual varianza M1 - M2 -0,153.....0,126</p>			
<p>Para un nivel de significación del 95% el cociente de varianzas está comprendido entre:</p> <p>M1 - M2 0,42.....2,26</p>			
<p>Hipótesis 0 (H0) que la dif. de medias = 0 Hipótesis 1 (H1) que la dif. de medias ≠ 0 alfa = 0,05</p> <p>t = -0,19</p> <p>Area = 84,7</p> <p>No se rechaza la H0</p>			

Tabla 169

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

Variable dependiente: absorbancia dosis no corregida.

Variable independiente: dosis en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,086	$9,21 \cdot 10^{-3}$	9,38	$3,83 \cdot 10^{-9}$
Pendiente	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	48,87	0.

Coefficiente de correlación: 0,995

R-Cuadrado: 99,1%

Error estandar de la estimación: 0,024

Tabla 170

Análisis de varianza de la regresión

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1,338	1	1,338	2388,7	0,00
Error	0,0123	22	$5,6 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 171

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

Variable dependiente: absorbancia dosis corregida.

Variable independiente: dosis en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,077	$8,69 \cdot 10^{-3}$	8,85	$5,05 \cdot 10^{-8}$
Pendiente	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	51,25	0

Coefficiente de correlación: 0,996

R-Cuadrado: 99,2%

Error estandar de la estimación: 0,022

Tabla 172

Análisis de varianza de la regresión

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1,310	1	1,310	2624,0	0,00
Error	0,0110	22	$5,0 \cdot 10^{-4}$	----	----

Tabla 173

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

Intervalo de confianza del 95%

Causa de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Entre grupos	$8,4 \cdot 10^{-3}$	5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	19,19	0,000
Dentro grupos	$1,6 \cdot 10^{-3}$	18	$8,7 \cdot 10^{-5}$		

Tabla 174

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

dosis micromols	n° medidas	media	Error estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza	
11,616	4	-0,025	0,0035	-0,035	-0,015
23,232	4	0,009	0,0031	-0,009	0,011
46,464	4	0,036	0,0034	0,026	0,046
69,696	4	0,000	0,0044	-0,009	0,010
92,928	4	0,000	0,0037	-0,010	0,010
116,16	4	-0,012	0,0081	-0,022	-0,002

Tabla 175

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

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

Figura 14

Regression of abnnefelo on dsulfat

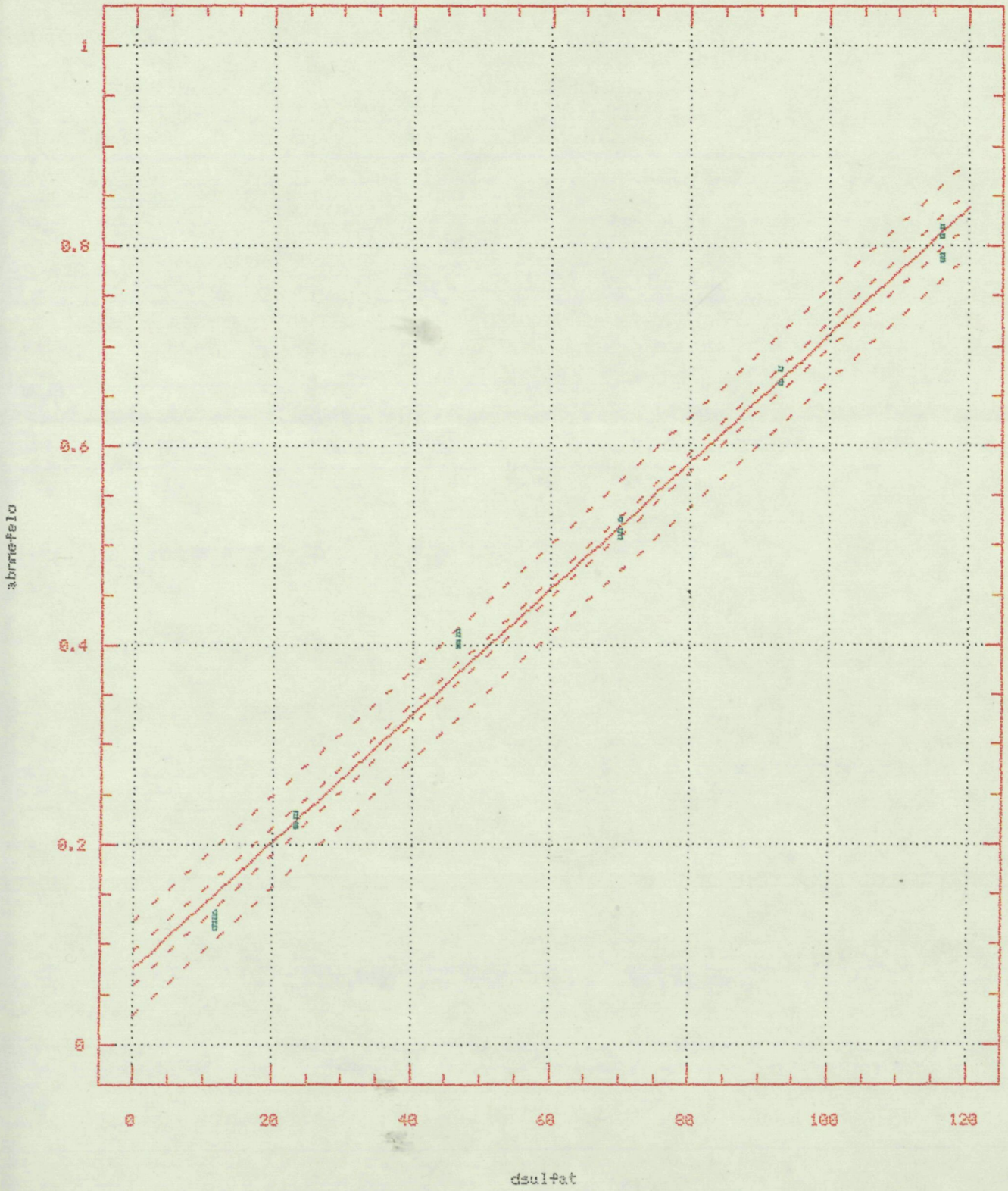


Figura 15

Regression of sbnnefele

(X 1E-3)

on dsulfat

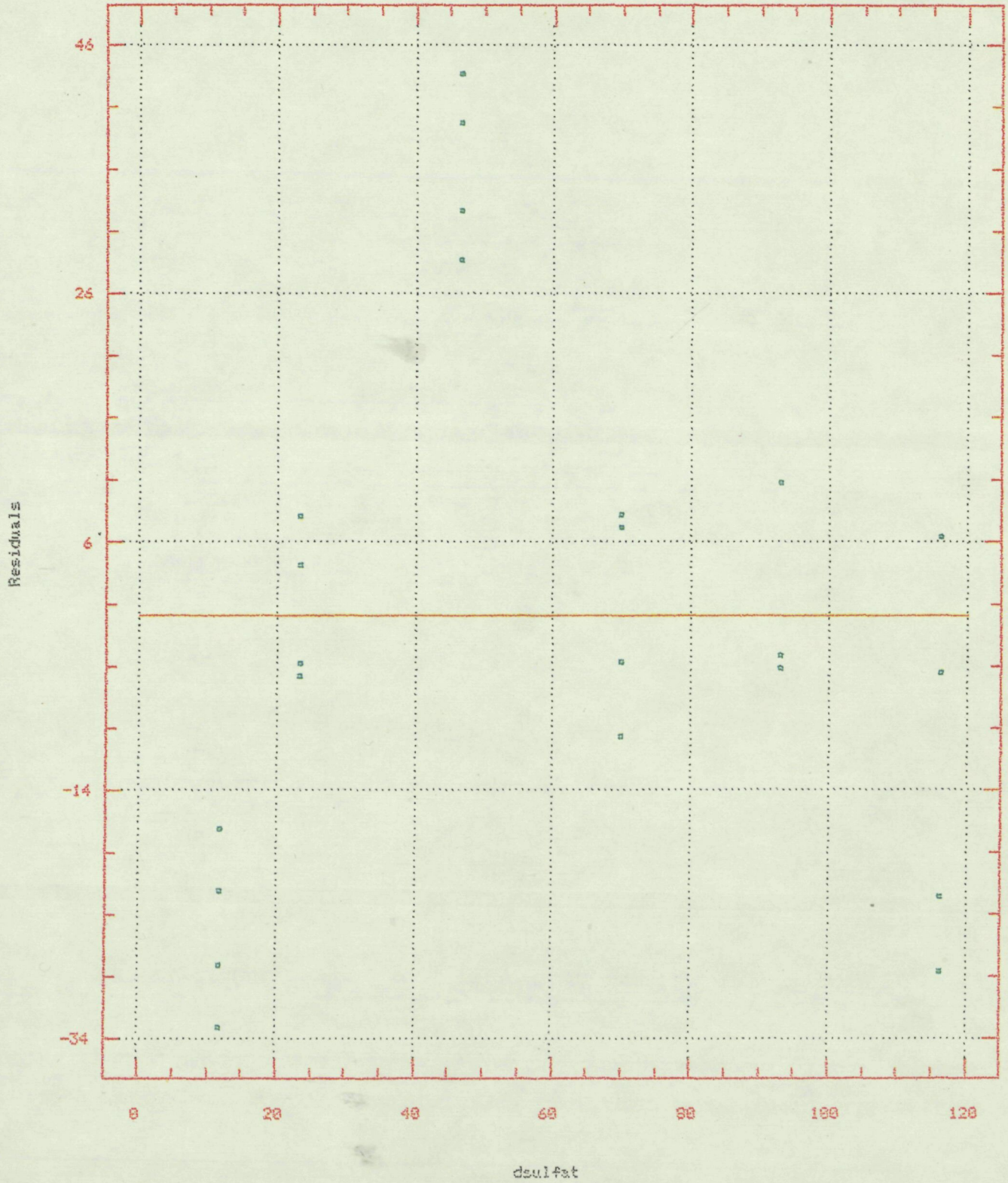
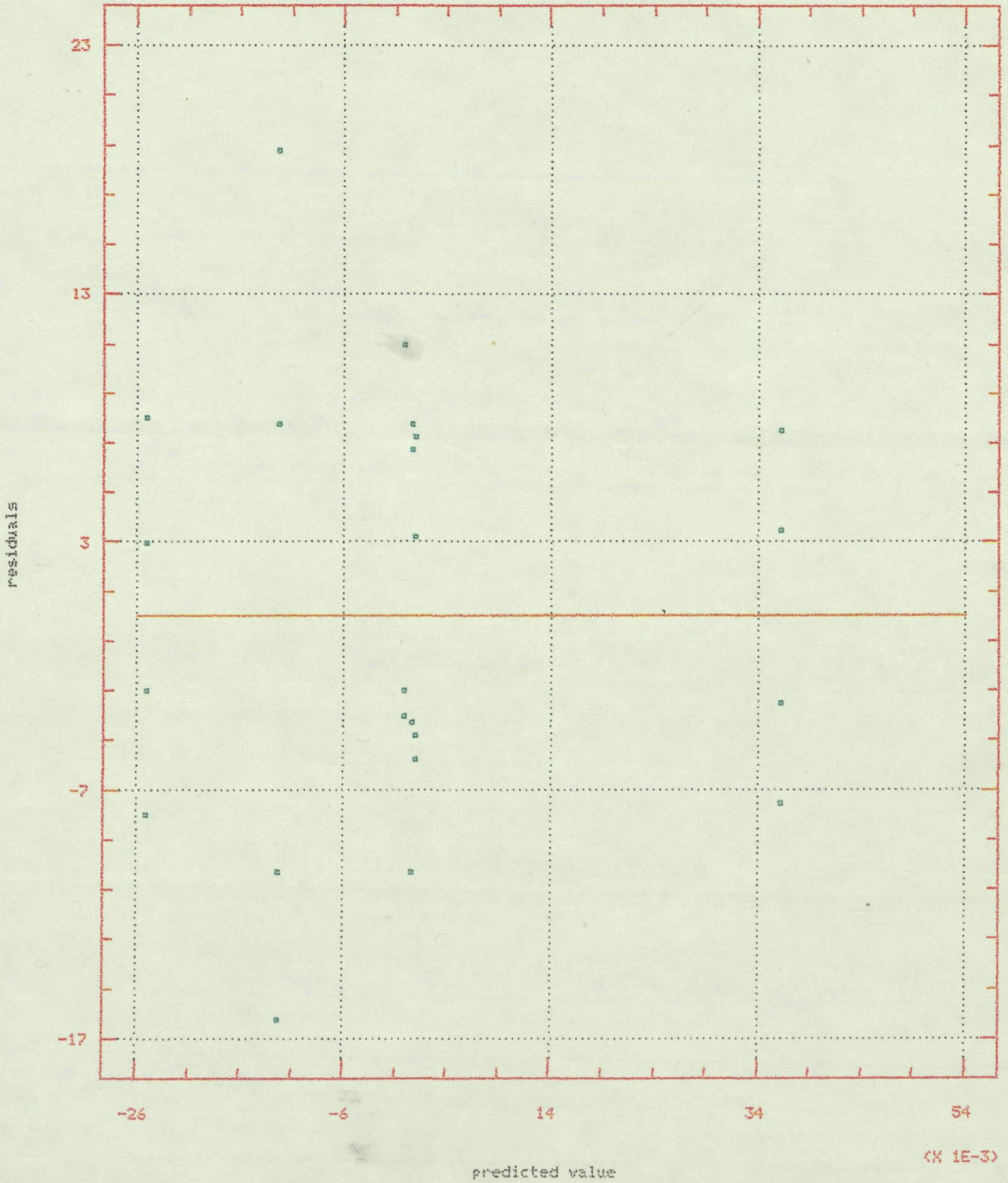


Figura 16

Residual Plot for rednefelo

358

(X 1E-3)



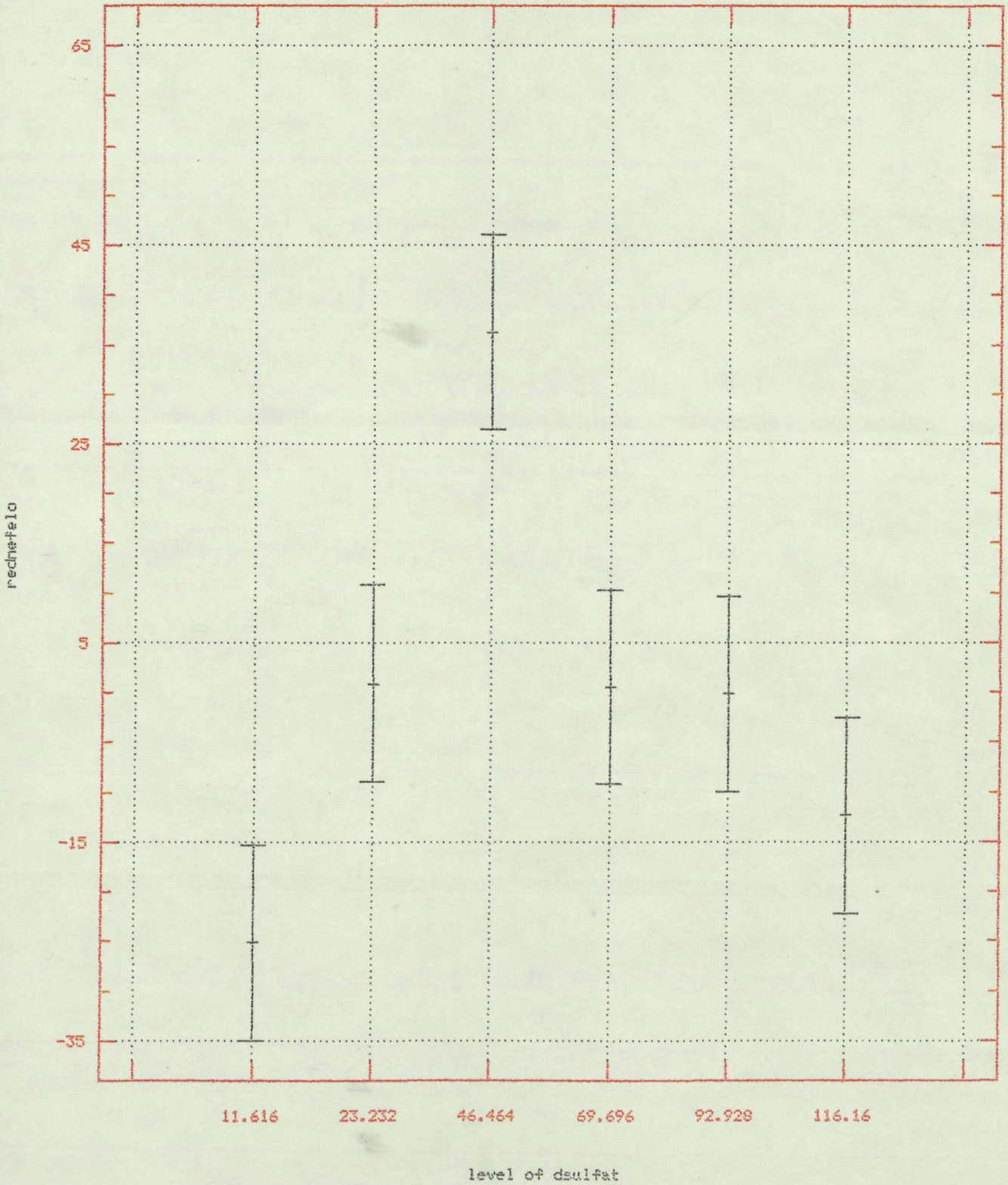
(X 1E-3)

Figura 17

95 Percent Confidence

Intervals for Factor Means

(x 1E-5)



8.2.5 Comparación con el método empleado en la tesis

Si se comparan los resultados de la determinación de sulfatos utilizando el método nefelométrico o el método propuesto en esta tesis, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- a) Las características estadísticas de los blancos son muy similares.
- b) El método propuesto en la tesis, tiene una mejor regresión que el método nefelométrico.
- c) El análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias dentro de los grupos es mejor en el método estudiado en la tesis que en el nefelométrico. Entre los grupos es mejor el análisis de la varianza de los residuos de las absorbancias para el método nefelométrico que para el estudiado en la tesis, no obstante tampoco se puede decir que se cumpla la hipótesis cero y por tanto en los dos métodos se depende del nivel de la dosis.
- d) El intervalo de las medias para un nivel de significación del 95% es más

pequeño en el método estudiado en la tesis que en el nefelométrico, lo cual indica una mayor precisión en el método estudiado.

e) El procedimiento es un poco más largo en el método estudiado, pero los tiempos de reposo y lectura espectrofotométrica en el método nefelométrico deben ser más estrictos que el método estudiado en la tesis.

De todo lo dicho anteriormente se deduce que aún sin el estudio de interferencias el método del cromato, ocupando un poco más de tiempo es mejor en cuanto a precisión y algo mejor en cuanto a la exactitud que el método nefelométrico.

8.3 Método Volumétrico

8.3.1 Principio

Los iones sulfato se determinan por volumetría en presencia de sulfato de bario y en medio alcohólico. Se utiliza el alizarín sulfonato sódico como indicador. Los iones que interfieren se eliminan pasando la muestra por una resina catiónica(28-36).

8.3.2 Reactivos

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

0,3300 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.

b.- Resina Dowex 50 (100-200 mesh)

c.- Soporte de absorción de sulfato de bario: Se prepara una disolución de cloruro bórico concentrada, y se trata con un exceso de ácido sulfúrico. Se recoge el precipitado y se lava cuidadosamente 8 o 10 veces por decantaciones sucesivas con agua destilada. Esperar 24 horas para sifonar el líquido sobrenadante; la fracción blanca restante constituye la suspensión de bario. Se verifica si el lavado ha sido suficiente efectuando una determinación testigo con agua bidestilada y reactivo. La resistividad de la última agua de lavado debe ser superior a 180 000 ohms-cm. La suspensión mantiene sus propiedades absorbentes varios meses si no se seca.

d.- Disolución tampón de pH 2,2: Se pesan 94,5 g de ácido monocloraacético y se añade hidróxido sódico aproximadamente 1N, hasta obtener un pH de 2,2 en el pHmetro.

e.- Alcohol etílico de 96°

f.- Disolución de alizarín sulfonato sódico al 0,2%: Se pesan 0,2 g de alizarín sulfonato sódico, se disuelven en agua bidestilada y se pasan a un matraz aforado de 100 ml, diluyendo hasta la señal de enrase.

g.- Disolución de cloruro de bario 0,1N: Se pesan 12,2 g de cloruro de bario con dos moléculas de agua de cristalización, se disuelve con agua bidestilada y se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml, diluyéndolo posteriormente hasta la señal de enrase.

h.- Disolución de cloruro de bario 0,01N: Se toman 100 ml de la disolución anterior y se ajusta el pH a 2,6 con un pHmetro, pasando cuantitativamente esta disolución a un matraz aforado de 1000 ml y diluyéndolo hasta la señal de enrase con agua bidestilada.

8.3.3 Procedimiento

Utilizando una bureta calibrada de 50 ml, se colocan en un matraz erlenmeyer de 200 ml, limpio y seco, 50 ml de agua bidestilada en el caso del ensayo en blanco, ó 50, 5, 40, 10, 30 y 20 ml de disolución patrón de sulfato sódico, mezclados respectivamente con 0, 45, 10, 40, 20 y 30 ml de agua bidestilada en el caso de obtención de puntos para la recta de calibrado. Se añade a cada erlenmeyer 40 ml de alcohol de 96°, 1,5 ml aproximados de suspensión de sulfato de bario, 1 ml de solución tampón y por último 3 gotas de solución de alizarín sulfonato sódico. Se valora con la solución de cloruro de bario 0,01N agitando enérgicamente después de cada adición. Los blancos nos harán de testigos de coloración para el viraje del amarillo al rojo del indicador.

Para la determinación de sulfatos en muestras problema, se introducen en un vaso de precipitados 200 ml de la disolución a analizar y 10 g de resina Dowex. Se deja en contacto durante 1 hora agitando de vez en cuando. Se filtra con un filtro que no dé cenizas y se toman 50 ml del problema así

tratado aplicando el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

8.3.4 Linealidad y Precisión

Se obtiene mediante un cálculo de regresión sobre los 24 valores experimentales, que corresponden a las cuatro repeticiones de cada patrón de ión sulfato. Los resultados experimentales se indican en la tabla 176.

En la tabla 177, se indican los estadísticos del volumen de cloruro de bario de los blancos y se realiza un tests de hipótesis cero.

Calcularemos la linealidad del método, mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los valores del volumen de cloruro de bario gastados y la dosis en micromols de sulfato, valores que están dados en la tabla 178.

Un análisis de la varianza adecuado para comprobar la bondad del modelo a partir de los datos replicados, aparece en la tabla 179.

Se calcula el análisis de la varianza de los residuos del volumen de cloruro de bario gastado tal como aparece en la tabla 180. Se aplica un nivel de confianza del 95%.

La tabla 181, nos muestra para un nivel de confianza del 95%, el intervalo de las medias de los residuos de volumen de cloruro de bario para las dosis correspondientes de ión sulfato.

En la tabla 182, se indica el intervalo de la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de regresión para un nivel de confianza del 95%

La figura 18 nos representa la recta de regresión de los valores del volumen de cloruro de bario neto frente a la dosis en micromols de sulfato sódico, especificando los niveles del 99 y 95% de confianza.

La figura 19 nos representa los valores de los residuos del volumen neto frente a la dosis de sulfato sódico.

La figura 20 nos representa los valores de los residuos del volumen neto frente a los valores predichos por la recta de regresión de estos volúmenes.

La figura 21 nos representa los intervalos de las medias de los residuos de los volúmenes netos frente a la dosis de sulfato sódico.

Tabla 176

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

n° deter.	dosi micromol	Volumen blancos	Volumen dosis	Volumen corregido
1	116,16	0,10	20,75	20,65
2		0,15	20,95	20,80
3		0,10	20,65	20,55
4		0,05	20,60	20,55
1	11,616	0,15	2,60	2,45
2		0,20	2,65	2,45
3		0,15	2,85	2,70
4		0,20	2,58	2,60
1	92,928	0,10	17,75	17,65
2		0,20	17,70	17,50
3		0,15	17,65	17,50
4		0,05	17,40	17,35
1	23,232	0,05	4,30	4,25
2		0,10	4,25	4,15
3		0,05	4,20	4,15
4		0,10	4,40	4,30
1	69,696	0,10	14,15	14,05
2		0,20	14,35	14,15
3		0,15	14,10	13,95
4		0,10	13,95	13,85
1	46,464	0,15	9,35	9,20
2		0,10	9,40	9,30
3		0,20	9,25	9,05
4		0,10	9,30	9,20

Tabla 177

Estadísticos de los blancos y test de hipótesis cero.

n° obser.	Media	Varianza	Des. típica
24	0,200	0,149	0,306
Para un nivel de significación del 95% la media del volumen blancos se encuentran entre: 0,037..... 0,363			
Para un nivel de confianza del 95% el intervalo de la varianza del volumen de los blancos poblacionales será: 0,090..... 0,294			
Hipótesis 0 (H0) que la media = 0 Hipótesis 1 (H1) que la media \neq 0 alfa = 0,05 t = 2,53 Area = 0,018 Se rechaza la H0			

Tabla 178

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

Variable dependiente: Volumen neto de cloruro de bario

Variable independiente: dosis de sulfato en micromols

Parámetro	Valor estimado	Error estandar	T	Probabilidad
O. origen	0,620	0,231	2,68	0,015
Pendiente	0,179	$3,28 \cdot 10^{-3}$	54,53	0

Coefficiente de correlación: 0,996

R-Cuadrado: 99,27%

Error estandar de la estimación: 0,60

Tabla 179

Análisis de variancia de la regresión.

Parámetro	Suma de cuadr.	gr. liber.	Cuadr. medio	F	Proba
Modelo	1049	1	1049	2973	0,00
Error	7,76	22	0,35	----	----

Tabla 180

Análisis de la varianza de los residuos de los volúmenes de cloruro de bario netos frente a las dosis de sulfato.

Intervalo de confianza del 95%

Causa de la variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob
Entre grupos	7,53	5	1,51	117,56	0,000
Dentro grupos	0,231	18	$12,8 \cdot 10^{-3}$		

Tabla 181

Medias de los residuos del volumen neto de cloruro de bario frente a la dosis de sulfato.

dosis micromols	n° medidas	Error media	Error estandar	Intervalo de las medias 95% de confianza	
11,616	4	-0,15	0,0612	-0,26	-0,03
23,232	4	-0,56	0,0375	-0,68	-0,44
46,464	4	0,26	0,0515	0,14	0,38
69,696	4	0,92	0,0645	0,80	1,05
92,928	4	0,27	0,0612	0,15	0,39
116,16	4	-0,75	0,0591	-0,86	-0,63

Tabla 182

Límites de las variables de la regresión del volumen neto de cloruro de bario frente a la dosis de sulfato añadida en micromols.

Intervalo de la o. origen 95% de confianza	Intervalo de la pendiente 95% de confianza
1,016.....0,224	$1,85 \cdot 10^{-1}$ $1,73 \cdot 10^{-1}$

Figura 18

Regression of volreactiv on dsulfat

373

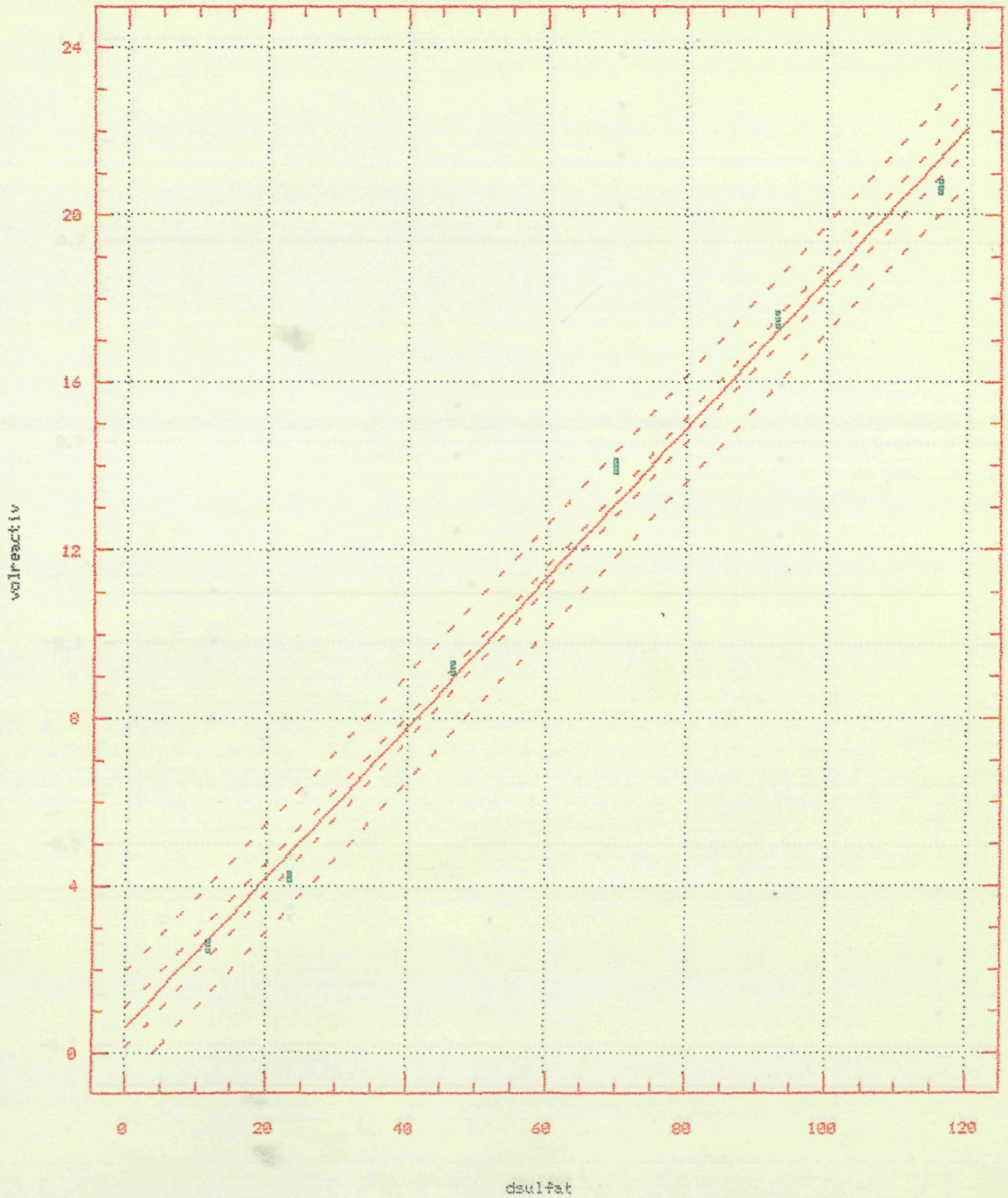


Figura 19

Regression of volreactiv

374

on dsulfat

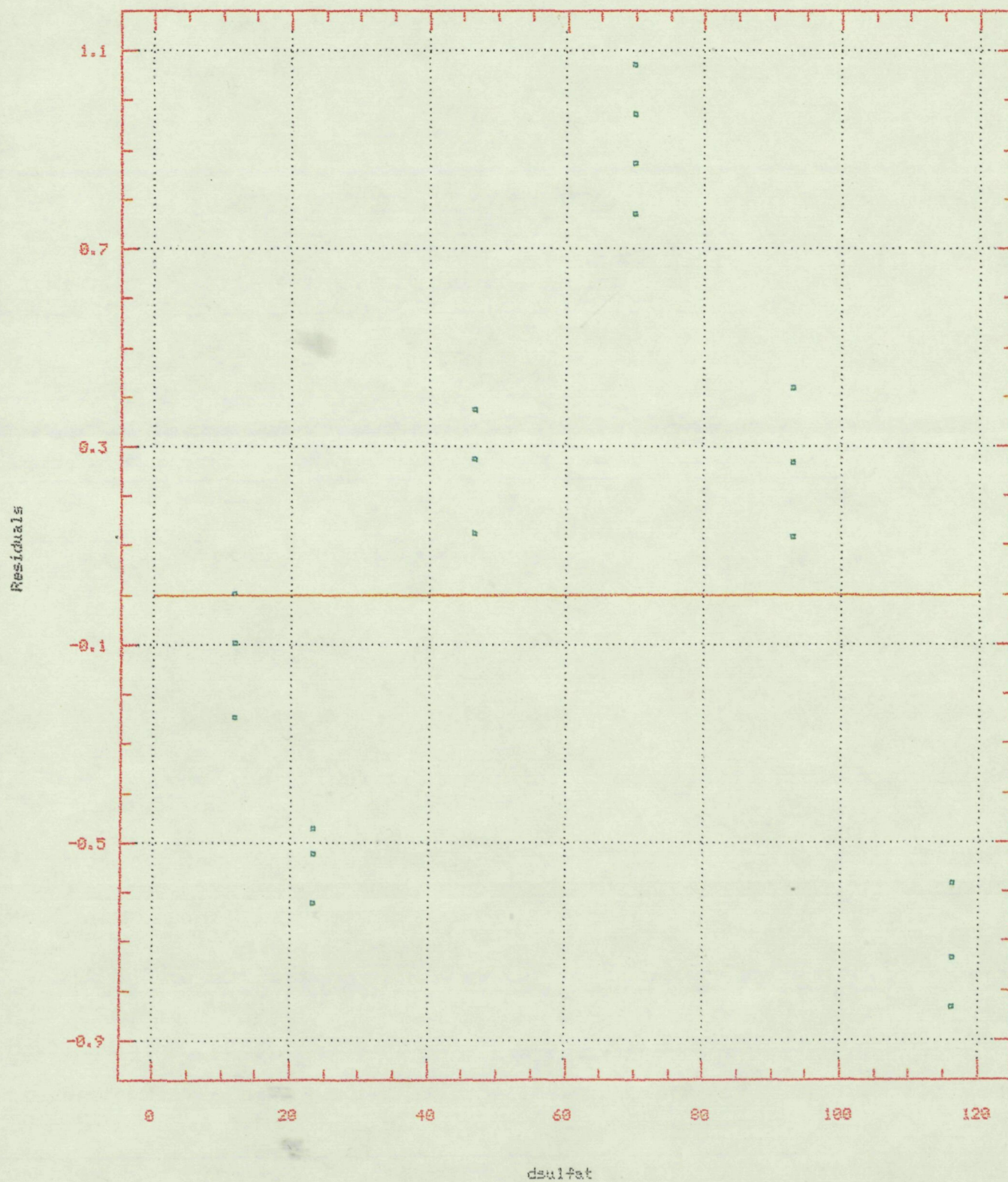


Figura 20

Residual Plot for redvolreac

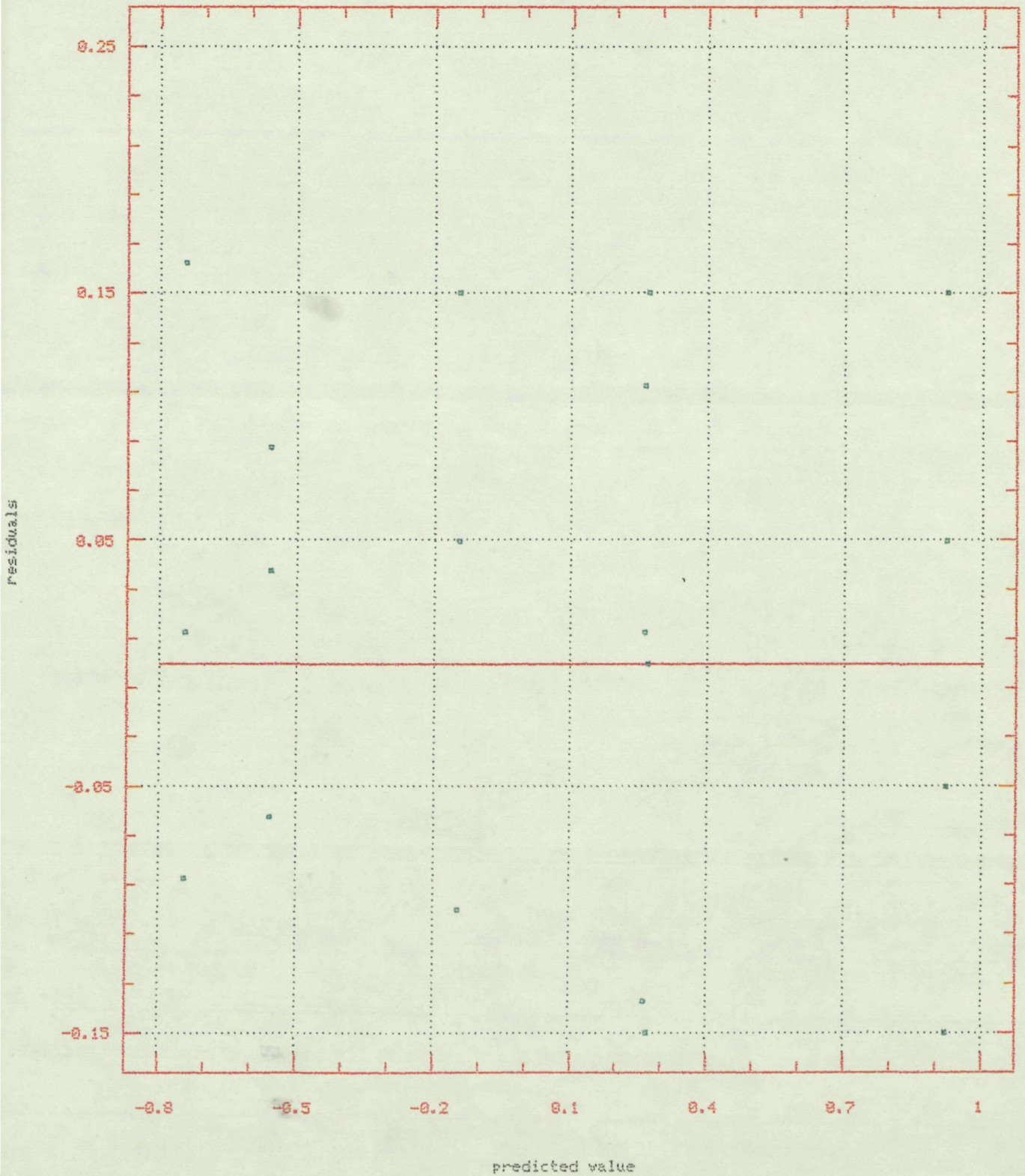
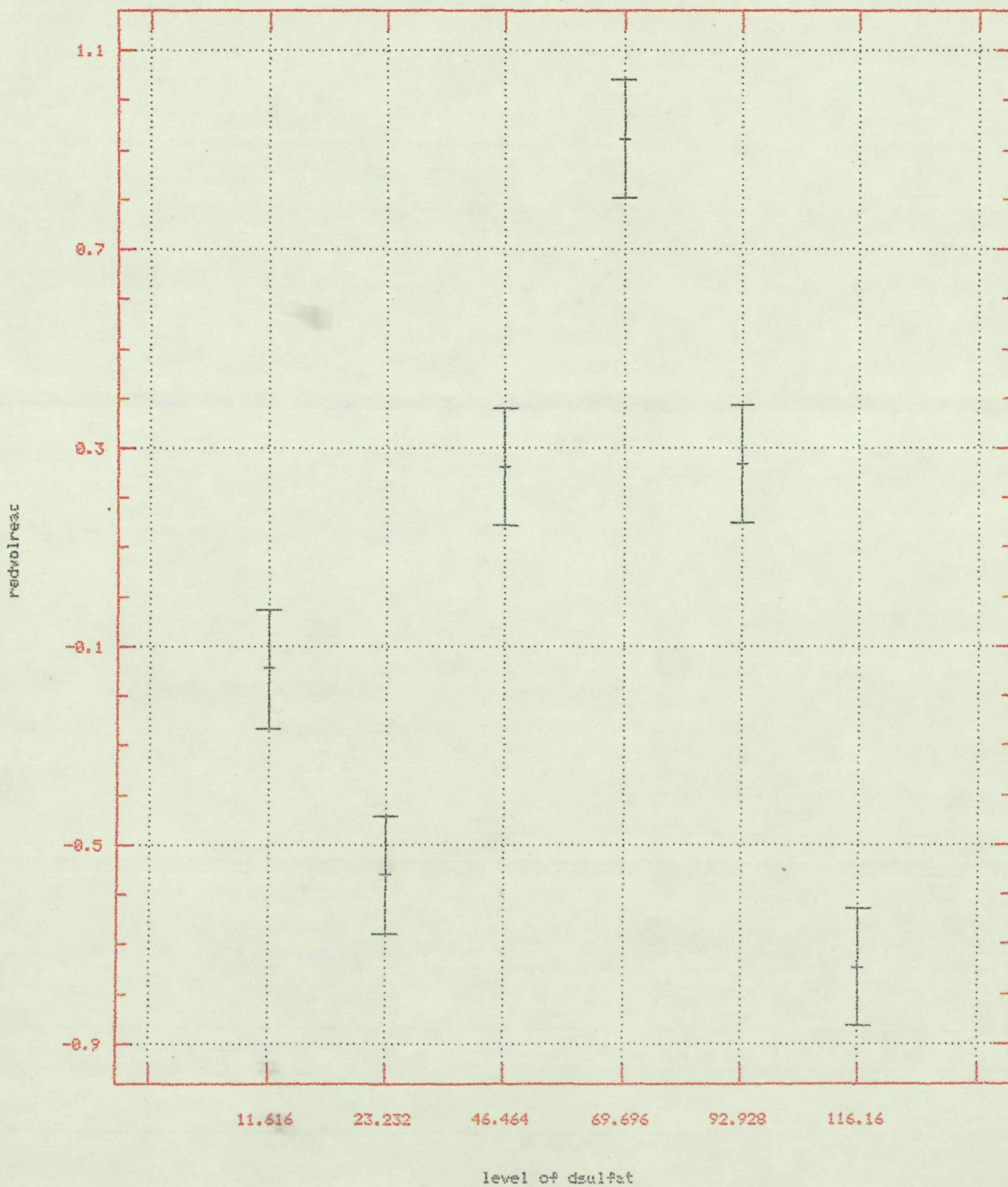


Figura 21

95 Percent Confidence

376

Intervals for Factor Means



8.3.5 Comparación con el método empleado en la tesis

Si se comparan los resultados de la determinación de sulfatos utilizando el método nefelométrico o el método propuesto en esta tesis, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

a) La variabilidad de los blancos es bastante mayor que la variabilidad de blancos del método propuesto en la tesis. Para un nivel de confianza del 95% se puede observar en la tabla 182 que el valor de la ordenada en el origen es de 1 ml que correspondería a 0,49 mg/l de sulfato, frente a los 0,21 mg/l que correspondería al procedimiento estudiado en la tesis. Podemos pues decir que para un nivel de confianza del 95% el límite de detección del método estudiado en la tesis, es mejor que en el método volumétrico.

b) En el análisis de la varianza de los residuos del volumen, el cuadrado medio dentro de los grupos del método volumétrico es muy superior al cuadrado medio dentro de los grupos para el método estudiado en la tesis, así mismo el cuadrado medio entre grupo, también es muy superior al de la tesis, esto implica que los residuos dependen del nivel de la dosis de

sulfato.

c) La linealidad del procedimiento también es inferior en este método volumétrico que el método del cromato.

d) El intervalo de las medias para el 95% de significación es mayor en el método volumétrico que en el estudiado en esta tesis, lo cual indica una mayor precisión en el método del cromato.

e) En cuanto al procedimiento la necesidad de hacer el tratamiento con la resina Dowex durante 1 hora, así como la necesidad de filtración y el hecho de que los blancos tengan una desviación típica mucho mayor en este método volumétrico que en el método estudiado lo que implica la necesidad de blancos para restar el volumen y también ver el color final, lo hace quizá más largo para la determinación de series de sulfato en extractos acuosos de papel.

De todo lo dicho anteriormente se deduce que aún sin el estudio de

interferencias la determinación de sulfatos por el método del cromato frente a la determinación por el método volumétrico, es inherentemente más exacta y precisa, con tiempos de análisis prácticamente parecidos en el caso de analizar una sola muestra, siendo más favorable el método del cromato para el análisis de una serie de muestras.

9. CONCLUSIONES DE LA DETERMINACION DE SULFATOS EN EXTRACTOS ACUOSOS DE PAPEL, EMPLEANDO LA METODOLOGIA DESCRITA.

La determinación de sulfatos en los extractos acuosos de papel por el método del cromato, presenta las siguientes ventajas frente a los otros métodos de determinación de sulfatos.

Frente al método gravimétrico.

.- En algunos papeles el contenido de sulfatos es bajo y sería necesario utilizar un volumen excesivamente grande de muestra acuosa, lo que produciría una reducción de la sensibilidad del procedimiento al intentar separar una pequeña cantidad de precipitado desde un volumen tan grande, con los inconvenientes de manipulación y tiempo que esto

comporta.

.- Los tiempos de análisis para una o dos muestras son similares y para un número mayor de muestras los tiempos disminuyen notablemente con el método del cromato.

Frente al método nefelométrico.

.- Las características de precisión y exactitud son mejores por el método del cromato.

.- Los tiempos de lectura y reposo del método del cromato, son menos estrictos que los prescritos en el método nefelométrico.

.- Los tiempos de análisis del método del cromato son algo más largos que en el nefelométrico, no obstante para un número elevado de muestras la diferencia de tiempo es insignificante.

Frente al método volumétrico.

.- Las características de precisión y exactitud son mucho mejores en el método del cromato.

.- La variabilidad de los blancos es mucho menor en el método del cromato.

.- Los tiempos de análisis son parecidos para cualquier número de muestras.

.- Es necesario un analista experimentado para que la precisión del método volumétrico sea buena.

Podemos pues decir, que la determinación de sulfatos en extractos acuosos de papel, utilizando el método del cromato es el mejor procedimiento comparándolo con los otros tres métodos más utilizados de determinación, siempre que sea necesario disponer de una buena precisión y exactitud. El

que más se acerca con respecto a la precisión y exactitud es el nefelométrico.

Las condiciones de precisión y exactitud del método del cromato en la determinación de sulfatos en extractos acuosos de papel son las siguientes:

- .- Los blancos son pequeños y estables.
- .- El límite inferior de la absorbancia es lo suficientemente grande para no confundirse con los blancos.
- .- No se observa ninguna desviación ni tendencia de los residuos.
- .- Las absorbancias netas y brutas son poblaciones de igual media e igual varianza. No es necesario la corrección de los blancos.
- .- El coeficiente de correlación de la regresión, indica que se superan los requisitos de linealidad impuestos por la ley de Beer.

.- El análisis de varianza de la regresión, indica que el error experimental más cualquier contribución de la posible falta de ajuste del modelo es muy pequeño, tanto para las absorbancias netas como brutas.

.- La variación dentro de los grupos de los valores replicados es muy baja, lo cual implica que se consigue una elevada precisión en el procedimiento.

.- No se producen interferencias de los iones disueltos en el extracto acuoso.

Como consecuencia de todo lo anteriormente expuesto, concluimos que el método del cromato para la determinación de sulfatos en los extractos acuosos del papel, es entre los distintos procedimientos de determinación de sulfatos, el que más garantías de precisión y exactitud presenta, así como tiempos de análisis inferiores con respecto a dos de los métodos y solo algo superiores para un número pequeño de muestras respecto al método

nefelométrico. No se producen interferencias de los iones disueltos en los extractos acuosos.

Se podría proponer este método para la determinación de sulfatos en los extractos acuosos del papel

10.BIBLIOGRAFIA

- (1).- Kolthoff, J.M.; Sandell, E.B.; Meehan, E.J. y Bruckenstein "Quantitative Chemical Analysis" 4 th Ed. Macmillan. London 1969.
- (2).- Kato, T.; Nomizo, Y. y Shinra, K. Nippon Kagaku Kaishi. 1955.
- (3).- Ferrús, R.; Pagés, P. Revista ETSEIT. 1980.
- (4).- Ferrús, R.; Egea, R.; Boada, E. y Castellvi, M. Revista ETSEIT. 1981.
- (5).- Ferrús, R.; Egea, R. y Castellvi, M. Revista ETSEIT. 1982.
- (6).- Draper, N.R. and H. Swith. "Appied Regression Analysis". Wiley, New York. 1981.
- (7).- D. Peña. "Estadística y Métodos" Vol. 2, Alianza Universal. Madrid. 1987.
- (8).- Box, G.E.P.; Hunter, W.G. and Stuart, J. "Estadística p a r a Investigadores". Reverté S.A. Barcelona 1988.
- (9).- Bajpai, A.C.; Calus, I.M.; Fairley, J.A. "Métodos estadísticos para estudiantes de Ingenieria y Ciencias". Limusa. Mexico 1981.
- (10).- Davies, O.L.; Goldsmith, P.L. "Statisticals Methods in Research and

Production". 4 th.ed. Longman. London 1980.

(11).- Davies, O.L. "The Design and Analysis of Industrial Experimenters" 2nd ed. Longman. London 1979.

(12).- Fisher, R.A.; Yates, F. "Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research" 6th ed. Longman. Harlow 1982.

(13).- Statgraphics Statistical Graphics System. Educational Institution Editial. Versión 2.1 1986.

(14).- Ref. (1) Cap. 61.

(15).- Charlot, G. "Dosages Colorimétriques des éléments minéraux". 2éme ed. Masso. Paris 1961.

(16).- Tony, S.Y.; King, E.L. J.Am. Chem. Soc. 1953

(17).- Bermejo, F. "Química analítica general, cuantitativa e instrumental". 5ª ed. Santiago de Compostela 1974.

(18).- Skoog, D.A.; West, D.M. "Análisis Instrumental" 2ª ed. McGraw-Hill. 1990.

(19).- Skoog, D.A.; West, D.M. "Fundamentos de Química Analítica". 2ª ed. Reverté 1988.

- (20).- Pickering, W.F. "Química Analítica Moderna". Reverte 1976.
- (21).- Ewing, G.W. "Métodos Instrumentales de Análisis Químico"
McGraw-Hill. 1978.
- (22).- Pino, F.; Perez, D. "Análisis de elementos traza por espectroscopia de absorción molecular UV-Visible". Publicaciones de la Universidad de Sevilla y Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Cordoba. 1983.
- (23).- Estadística aplicada al análisis. Asignatura de Doctorado. ETSEIT.
- (24).- Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. y Hernandez, J. "Química Analítica cualitativa". Paraninfo 1983.
- (25).- Arribas, S. "Análisis Cualitativo inorgánico. Sin el empleo del ácido Sulfhídrico". 3ª ed. Oviedo 1983.
- (26).- Rodier, J. "Análisis de las aguas" Omega S.A. 1981.
- (27).- Ximenez, L. "Espectrofotometría de Absorción Atómica". Publicaciones Analíticas. Madrid 1982.
- (28).- Cante, J.E. "Atomic Absorption Spectrometry". Elsevier Scientific Pub. Corp. Amsterdam 1982.
- (29).- Association of Official Analytical Chemist. "Official Methods of

Analysis". 14^a ed. Virginia 1984.

(30).- ASTM. Annual Book of Astm Standards. American Society for Testing and Materials. Philadelphia 1980.

(31).- Sans,R; Garcia, J. y Puig, M.D. "Prácticas de Análisis".Servicio de Publicaciones de la Universidad Autónoma de Barcelona 1977.

(32).- Sans, R; Garcia, J. y Puig, M.D. "Modificación del método de la brucina para la determinación del ión nitrato en aguas potables". Tecnologia del Agua. Barcelona. 1986.

(33).- Crespi, M. y Huertas, J. " Determinación simplificada de la DQO por el método del dicromato". Tecnologia del Agua. Barcelona 1984.

(34).- Departament of the Environment/National Water Cuncil. "Sulphate in Waters, Effluents an Solids". H.M. Stationery Office. London 1980.

