



EPS

Escola Politècnica
Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 2002

Títol: Posta a punt, automatització i validació d'una tècnica analítica per a la determinació de crom (VI) en continu mitjançant espectroscòpia d'absorció molecular

Document: ANNEX

Alumne: Ismael Montero Jaquet

Director/Tutor: Núria Fiol

Departament: Eng. Química, Agrària i Tecn. Agroalimentària

Àrea: Enginyeria Química

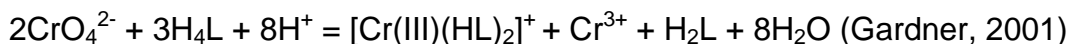
Convocatòria (mes/any): 09/2008

ANNEX

ANNEX 1. Càlcul teòric de la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) que aporta la quantitat estequiomètrica de 1,5-Difenilcarbàcida.	1
ANNEX 2. Dades de l'estudi de la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) òptima.	3
ANNEX 3. Dades de l'estudi del temps de reacció òptim entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida.	6
ANNEX 4. Dades de la calibració de les bombes peristàltiques 1 i 2.	11
ANNEX 5. Resultats experimentals i càlcul de la longitud del tub de reacció.	13
ANNEX 6. Resultats de la calibració per comandar la velocitat de la bomba peristàltica N° 2 des del "SIA".	15
ANNEX 7. Dades i càlculs corresponents al límit de detecció.	16
ANNEX 8. Dades i càlculs corresponents al límit de quantificació.	24
ANNEX 9. Dades i càlculs corresponents a l'interval de linealitat.	28
ANNEX 10. Dades i càlculs corresponents a l'exactitud.	34
ANNEX 11. Dades i càlculs corresponents a la precisió.	38
ANNEX 12. Dades i càlculs corresponents a la sensibilitat.	41
ANNEX 13. Dades experimentals de l'assaig de mesura en continu de mostres de Cr(VI).	49
ANNEX 14. Taules estadístiques.	50

ANNEX 1. Càlcul teòric de la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) que aporta la quantitat estequiomètrica de 1,5-Difenilcarbàcida

La reacció entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida és:



On:

H_4L és la 1,5-Difenilcarbàcida

H_2L és la 1,5-Difenilcarbazona

El volum utilitzat de les dissolucions de Cr(VI) és de 20 mL, per un rang de concentracions entre 0 i 1,50 mg/L. Per tant, el càlcul es fa sobre una concentració de 1,50 mg/L de Cr(VI).

Els mols de Cr(VI) adicionats són:

$$20 \text{ mL} \cdot \frac{1,5 \text{ mg Cr(VI)}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ g Cr(VI)}}{1000 \text{ mg Cr(VI)}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr(VI)}}{52 \text{ g Cr(VI)}} = 5,77 \cdot 10^{-7} \text{ mols Cr(VI)}$$

Els mols estequiomètrics de 1,5-Difenilcarbàcida per reaccionar amb els $5,77 \cdot 10^{-7}$ mols de Cr(VI) són:

$$5,77 \cdot 10^{-7} \text{ mols Cr(VI)} \cdot \frac{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{1 \text{ mol Cr(VI)}} \cdot \frac{3 \text{ mol H}_4\text{L}}{2 \text{ mol CrO}_4^{2-}} = 8,66 \cdot 10^{-7} \text{ mols H}_4\text{L (Dfc)}$$

La concentració molar de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida utilitzada com a reactiu cromogènic és:

$$\frac{0,2 \text{ g Dfc}}{0,5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Dfc}}{242,28 \text{ g Dfc}} = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M Dfc}$$

El volum de dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida que permet addicionar exactament la quantitat estequiomètricament necessària és:

$$\frac{8,66 \cdot 10^{-7} \text{ mols Dfc estequiomètrics}}{\frac{1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mols Dfc}}{1000 \text{ mL}}} = 0,52 \text{ mL Dfc}$$

Aleshores, estequiomètricament, per cada mL de dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida corresponen els següents mL de dissolució de Cr(VI) de concentració igual a 1,50 mg/L:

$$\frac{20 \text{ mL solució Cr(VI)}}{0,52 \text{ mL solució Dfc}} = 38,46$$

ANNEX 2. Dades de l'estudi de la relació Cr(VI)/Dfc (v/v) òptima

A continuació es mostren les absorbàncies corresponents a la mesura dels blancs i dels estàndards de Cr(VI), utilitzats per la determinació de la relació de volums adequada entre el crom (VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida.

El temps de reacció ha estat de 20 minuts.

Les absorbàncies dels estàndards de les següents taules tenen feta la correcció del blanc.

T_a: Instant de temps en que s'addiciona el volum de la dissolució de 1,5-Difenilcarbàcida.

T_L: Instant de temps en que es realitza la lectura.

A la taula 1 és presenten les absorbàncies obtingudes en funció de la concentració de Cr(VI) per la relació Cr(VI)/Dfc = 40/1 (v/v):

Taula 1. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per la relació Cr(VI)/Dfc = 40/1 (v/v).

Cr(VI)/Dfc = 40/1 (v/v)	Conc. Cr(VI) (mg/L)	T _a (min)	T _L (min)	Absorbància
	Blanc	0	20	0,003
	0,15	1	21	0,117
	0,50	2	22	0,364
	1,00	3	23	0,629
	1,50	4	24	0,834

La recta de calibració que relaciona l'absorbància en funció de la concentració, obtinguda per la relació Cr(VI)/Dfc = 40/1 (v/v), ha estat:

$$Y = 0,5266X + 0,0713 \text{ i } R^2 = 0,9874$$

A la taula 2 és presenten les absorbàncies obtingudes en funció de la concentració de Cr(VI) per la relació Cr(VI)/Dfc = 20/1 (v/v):

Taula 2. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per la relació Cr(VI)/Dfc = 20/1 (v/v).

Cr(VI)/Dfc = 20/1 (v/v)	Conc. Cr(VI) (mg/L)	T _a (min)	T _L (min)	Absorbància
	Blanc	0	20	0,003
	0,15	1	21	0,121
	0,50	2	22	0,383
	1,00	3	23	0,718
	1,50	4	24	0,984

La recta de calibració que relaciona l'absorbància en funció de la concentració, obtinguda per la relació Cr(VI)/Dfc = 20/1 (v/v), ha estat:

$$Y = 0,6396X + 0,0478 \text{ i } R^2 = 0,9948$$

A la taula 3 és presenten les absorbàncies obtingudes en funció de la concentració de Cr(VI) per la relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v):

Taula 3. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per la relació Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v).

Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v)	Conc. Cr(VI) (mg/L)	T _a (min)	T _L (min)	A
	Blanc	0	20	0,004
	0,15	1	21	0,121
	0,50	2	22	0,385
	1,00	3	23	0,738
	1,50	4	24	1,067

La recta de calibració que relaciona l'absorbància en funció de la concentració, obtinguda per la relació de Cr(VI)/Dfc = 10/1 (v/v), ha estat:

$$Y = 0,6999X + 0,0266 \text{ i } R^2 = 0,9992$$

A la taula 4 és presenten les absorbàncies obtingudes en funció de la concentració de Cr(VI) per la relació Cr(VI)/Dfc = 5/1 (v/v):

Taula 4. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per la relació Cr(VI)/Dfc = 5/1 (v/v).

Cr(VI)/Dfc = 5/1 (v/v)	Conc. Cr(VI) (mg/L)	T _a (min)	T _L (min)	A
	Blanc	0	20	0,004
	0,15	1	21	0,120
	0,50	2	22	0,384
	1,00	3	23	0,736
	1,50	4	24	1,065

La recta de calibració que relaciona l'absorbància en funció de la concentració, obtinguda per la relació Cr(VI)/Dfc = 5/1 (v/v), ha estat:

$$Y = 0,6990X + 0,0258 \text{ i } R^2 = 0,9992$$

ANNEX 3. Dades de l'estudi del temps de reacció òptim entre el Cr(VI) i la 1,5-Difenilcarbàcida

Els valors d'absorbància dels estàndards mesurats que es mostren a les següents taules tenen feta la correcció del blanc.

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 2 minuts.

Taula 5. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 2 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,003
0,15	0,107
0,50	0,349
1,00	0,671
1,50	0,999

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 2 minuts és:

$$Y = 0,6583X + 0,0131 \text{ i } R^2 = 0,9998$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 3 minuts.

Taula 6. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 3 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,003
0,15	0,112
0,50	0,381
1,00	0,733
1,50	1,052

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 3 minuts és:

$$Y = 0,6953X + 0,0220 \text{ i } R^2 = 0,9985$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 4 minuts.

Taula 7. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 4 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,002
0,15	0,120
0,50	0,382
1,00	0,739
1,50	1,064

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 4 minuts és:

$$Y = 0,6995X + 0,0254 \text{ i } R^2 = 0,9991$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 5 minuts.

Taula 8. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 5 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,002
0,15	0,121
0,50	0,384
1,00	0,740
1,50	1,067

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 5 minuts és:

$$Y = 0,7006X + 0,0263 \text{ i } R^2 = 0,9991$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 7 minuts.

Taula 9. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 7 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,003
0,15	0,121
0,50	0,384
1,00	0,739
1,50	1,066

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 7 minuts és:

$$Y = 0,6997X + 0,0265 \text{ i } R^2 = 0,9991$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 15 minuts.

Taula 10. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 15 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,003
0,15	0,121
0,50	0,383
1,00	0,738
1,50	1,063

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 15 minuts és:

$$Y = 0,6977X + 0,0268 \text{ i } R^2 = 0,9991$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 25 minuts.

Taula 11. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 25 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,003
0,15	0,120
0,50	0,383
1,00	0,736
1,50	1,062

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 25 minuts és:

$$Y = 0,6972X + 0,0262 \text{ i } R^2 = 0,9991$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 35 minuts.

Taula 12. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 35 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,002
0,15	0,120
0,50	0,382
1,00	0,734
1,50	1,060

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 35 minuts és:

$$Y = 0,6958X + 0,0261 \text{ i } R^2 = 0,9992$$

A la següent taula es presenten les absorbàncies corresponents a la mesura del blanc i dels estàndards de Cr(VI) utilitzats, per un temps de reacció de 45 minuts.

Taula 13. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI), per un temps de reacció de 45 minuts.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
Blanc	0,002
0,15	0,120
0,50	0,382
1,00	0,731
1,50	1,049

La recta de regressió que relaciona l'absorbància en funció de la concentració obtinguda per un temps de reacció de 45 minuts és:

$$Y = 0,6876X + 0,0290 \text{ i } R^2 = 0,9988$$

ANNEX 4. Dades de la calibració de les bombes peristàltiques 1 i 2

S'ha mesurat el cabal d'operació a diferents velocitats de la bomba. A partir de les dades experimentals de cabal i velocitat es calcula la recta de regressió que, donat un valor de cabal, permet calcular la velocitat de gir de la bomba.

S'ha fet això per les bombes 1 i 2. Pel càlcul del cabal s'ha considerat que la densitat del líquid, aigua destil·lada en aquest cas, era igual a 1 g/mL.

a) Per la bomba N° 1 i amb un tub d'impulsió de 0,51 mm de diàmetre interior:

Taula 14. Massa de líquid mostra recollit (M), temps empleat per recollir la massa de líquid (t), i cabal (Q) dispensat per la bomba en funció de la velocitat de gir.

Velocitat (r.p.m.)	M (g)	t (s)	Q (mL/h)
0	0	900	0
2	1,015	900	4,06
14	7,021	900	28,084
32	16,401	900	65,604
48	24,754	900	99,016

La recta de calibració que relaciona el cabal dispensat en funció de la velocitat de gir de la bomba N° 1, quan el diàmetre interior del tub d'impulsió és de 0,51 mm:

$$Y = 2,0628X - 0,2543 \text{ i } R^2 = 0,9999$$

La velocitat de la bomba 1 per obtenir el cabal d'operació de 2 mL/h és:

$$X = \frac{2 + 0,2543}{2,0628} = 1,09 \text{ r.p.m.}$$

b) Per la bomba N° 2 i amb un tub d'impulsió de 0,89 mm de diàmetre interior:

Taula 15. Massa de líquid mostra recollit (M), temps empleat per recollir la massa de líquid (t), i cabal (Q) dispensat per la bomba en funció de la velocitat de gir.

Velocitat (r.p.m.)	M (g)	t (s)	Q (mL/h)
0	0	900	0
2	2,472	900	9,888
14	17,506	900	70,024
32	38,774	900	155,096
48	59,089	900	236,356

La recta de calibració que relaciona el cabal dispensat en funció de la velocitat de gir de la bomba N° 2, quan el diàmetre interior del tub d'impulsió és de 0,89 mm:

$$Y = 4,9015X + 0,1636 \text{ i } R^2 = 0,9998$$

La velocitat de la bomba 2 per obtenir el cabal d'operació de 20 mL/h és:

$$X = \frac{20 - 0,1636}{4,9015} = 4,05 \text{ r.p.m.}$$

ANNEX 5. Resultats experimentals i càlcul de la longitud del tub de reacció

S'ha determinat experimentalment i per triplicat, el temps que tarda la barreja reaccionant en recórrer una distància de tub 200 cm, quan el diàmetre interior del tub de PTFE és de 0,80 mm.

Taula 16. Velocitats experimentals parcials, determinades a partir de la mesura del temps necessari per recórrer una distància de tub de 200 cm.

Experiment N°	Temps (s)	Velocitat experimental (cm/s)
1	165	1,212
2	168	1,190
3	167	1,198

Es calcula la velocitat experimental promig:

$$V_{EXP} = \frac{1,212 + 1,190 + 1,198}{3} = 1,2 \text{ cm/s} = 72 \text{ cm/min}$$

Per determinar la longitud del tub de reacció per tenir un temps de residència de la barreja reaccionant en el propi tub de 5 minuts, només cal multiplicar la velocitat experimental promig per aquests 5 minuts:

$$L_{TR} = \frac{72 \text{ cm}}{\text{min}} \cdot 5 \text{ min} = 360 \text{ cm}$$

La longitud teòrica del tub de reacció s'ha calculat de la següent forma:

$$Q \cdot t_R = \frac{\pi \cdot D_i^2}{4} \cdot L_{TR}$$

Sabent que, el diàmetre interior D_i del tub de reacció és de 0,08 cm, que el cabal teòric Q és de 22 mL/h, i si el temps de reacció desitjat és de 5 minuts, aleshores la longitud teòrica del tub de reacció L_{TR} serà:

$$\frac{22 \text{ mL}}{h} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} \cdot 5 \text{ min} = \frac{\pi \cdot (0,08 \text{ cm})^2}{4} \cdot L_{TR}$$

$$L_{TR} (t_R = 5 \text{ min}) = 364,7 \text{ cm}$$

Es calcula la diferència en el temps de reacció, que suposa instal·lar la longitud de tub de reacció calculada teòricament o la calculada experimentalment, en el cas que el temps de reacció és de 5 minuts, (en ambdós casos per aquest càlcul s'ha utilitzat la velocitat experimental promig):

Si la longitud de tub utilitzada és la calculada experimentalment:

$$t_R = \frac{360 \text{ cm}}{72 \text{ cm / min}} = 5 \text{ min}$$

Si la longitud de tub utilitzada és la calculada teòricament:

$$t_R = \frac{364,7 \text{ cm}}{72 \text{ cm / min}} = 5,065 \text{ min}$$

La diferència en el temps de reacció és la resta d'aquests dos valors, que correspon a 0,065 min, o el que és el mateix 3,92 segons.

ANNEX 6. Resultats de la calibració per comandar la velocitat de la bomba peristàltica N° 2 des del “SIA”

La velocitat d'operació de la bomba N° 2 es comanda a través del paràmetre Cabal del programa “SIA”. Els valors de l'opció Cabal del “SIA” no coincideixen amb els valors de r.p.m. de la bomba, però hi mantenen una relació lineal.

Aleshores, per calcular la relació lineal entre el paràmetre Cabal del “SIA” i la velocitat de gir de la bomba N° 2, s'ha anat variant en sentit creixent el valor del paràmetre Cabal del programa “SIA”, des del valor de 0 fins al màxim valor de 45. Per cada valor de Cabal seleccionat li correspon a una velocitat de gir de la bomba peristàltica.

Les dades experimentals que permeten calcular aquesta relació lineal es presenten a la següent taula:

Taula 17. Velocitat de gir de la bomba N° 2 en funció del valor del paràmetre Cabal del programa “SIA”.

Valor del paràmetre del Cabal “SIA”	Velocitat de gir bomba N° 2 (r.p.m.)
0	0
5	1,83
10	3,67
15	5,57
20	7,47
25	9,52
30	11,30
35	13,20
40	15,10
45	16,90

A partir de les dades de la taula 17 s'ha calculat la funció de calibració que permet calcular el valor a introduir en el paràmetre Cabal del “SIA” en funció de la velocitat de gir de la bomba N° 2.

$$\text{Cabal} = 2,644(\text{r.p.m.}) + 0,134; \text{ amb } R^2 = 0,9999$$

Per tant, per ajustar la velocitat de la bomba N° 2 des del “SIA” a 4,05 r.p.m., el valor a introduir en el paràmetre Cabal serà de 10,84.

ANNEX 7. Dades i càlculs corresponents al límit de detecció

a) Límit de detecció de la tècnica manual i discontinua:

Les absorbàncies corresponents als blancs mesurats en discontinu es poden veure a la següent taula:

Taula 18. Absorbàncies dels bancs mesurats, i la desviació estàndard de la senyal del blanc (S_B), per la determinació del límit de detecció de la tècnica discontinua.

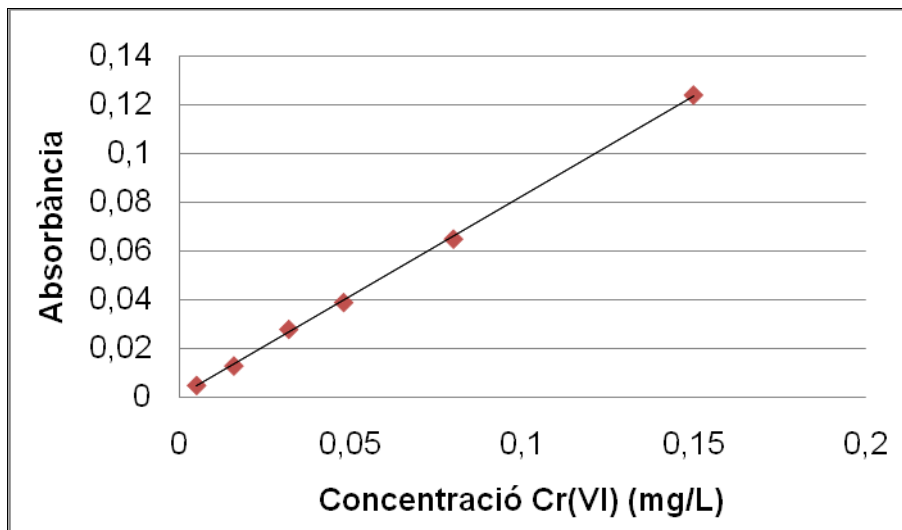
Blancs	Absorbància
1	0,003
2	0,004
3	0,003
4	0,004
5	0,003
6	0,003
7	0,003
8	0,004
S_B	0,00052

Les absorbàncies dels estàndards de Cr(VI) mesurats en discontinu per la recta de calibració de baixes concentracions es presenten a la taula següent:

Taula 19. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI).

Concentració Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,00512	0,005
0,016	0,013
0,032	0,028
0,048	0,039
0,08	0,065
0,15	0,124

Amb les dades de la taula 19, es representa l'absorbància en funció de la concentració de Cr(VI) i es calcula la recta de calibració de baixes concentracions que és, $Y = 0,82044X + 0,00039$ i $R^2 = 0,9996$.



*Gràfica 1. Límit de detecció de la tècnica descontínua.
Recta de calibració de baixes concentracions*

Es calcula el límit de detecció d'acord amb les regles de la IUPAC de 1997, sense tenir en compte els errors de la recta de calibració:

Per 7 graus de llibertat i un nivell de confiança del 95 % el valor de t és de 1,895.

$$S_B = 0,00052$$

$$b = 0,82044 \text{ L/mg}$$

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha, v} \cdot S_B}{b} = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot 0,00052}{0,82044} = 0,0024 \text{ mg / L}$$

Es calcula el límit de detecció d'acord amb les regles de la IUPAC de 1997, que té en compte la influència dels errors associats a la recta de calibració:

Es calculen els valors de la taula següent, necessaris pel càlcul de límit de detecció que té en compte els errors de la recta de calibració:

Taula 20. Dades extretes dels punts de la recta de calibració. X_i és la concentració de cada estàndard de Cr(VI), Y_i és l'absorbància mesurada per cada estàndard, X és la mitjana aritmètica de la concentració dels estàndards, i Y és la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels estàndards.

X_i (mg/L)	Y_i	$(X_i - X)^2$ (mg^2/L^2)	$(Y_i - Y)^2$	X_i^2 (mg^2/L^2)
0,00512	0,005	0,00251	0,00165	0,00003
0,016	0,013	0,00154	0,00107	0,00026
0,032	0,028	0,00054	0,00031	0,00102
0,048	0,039	0,00005	0,00004	0,00230
0,08	0,065	0,00062	0,00037	0,00640
0,15	0,124	0,00899	0,00614	0,02250

Es calculen els valors de S_{xx} , S_{yy} i S_r , ($\sum X_i^2$), ($\sum X_i^2$), a partir de les dades de la taula 20:

$$S_{xx} = \sum (x_i - x)^2 = 0,01424 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - y)^2 = 0,00959$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,00959 - 0,82044^2 \cdot 0,01424}{6 - 2}} = 0,00103$$

$$\sum X_i = 0,10964 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$\sum X_i^2 = 0,03251 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

Es calculen els valors de la desviació estàndard del pendent S_b , i de la desviació estàndard de l'ordenada a l'origen S_a , de la recta de calibració de baixes concentracions:

$$s_b = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{0,00103^2}{0,01424}} = 0,00862 \text{ L/mg}$$

$$s_a = s_r \cdot \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / (\sum x_i^2)}} = 0,00103 \cdot \sqrt{\frac{1}{6 - (0,10964)^2 / (0,03251)}} = 0,00063$$

Es calcula el límit de detecció segons la IUPAC de 1997 que té en compte els errors de la recta de calibració:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha, \nu} \cdot \left[s_b^2 + s_a^2 + (a/b)^2 s_b^2 \right]^{1/2}}{b}$$

$$L_D = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot \left[0,00052^2 + (0,00063)^2 + (0,00039/0,82044)^2 \cdot (0,00862)^2 \right]^{1/2}}{0,82044}$$

$$L_D = 0,0038 \text{ mg / L}$$

b) Límit de detecció de la tècnica contínua:

Les absorbàncies corresponents als blancs mesurats en continu es poden veure a la següent taula:

Taula 21. Absorbàncies dels bancs mesurats, i la desviació estàndard de la senyal del blanc (S_B) per la determinació del límit de detecció de la tècnica contínua.

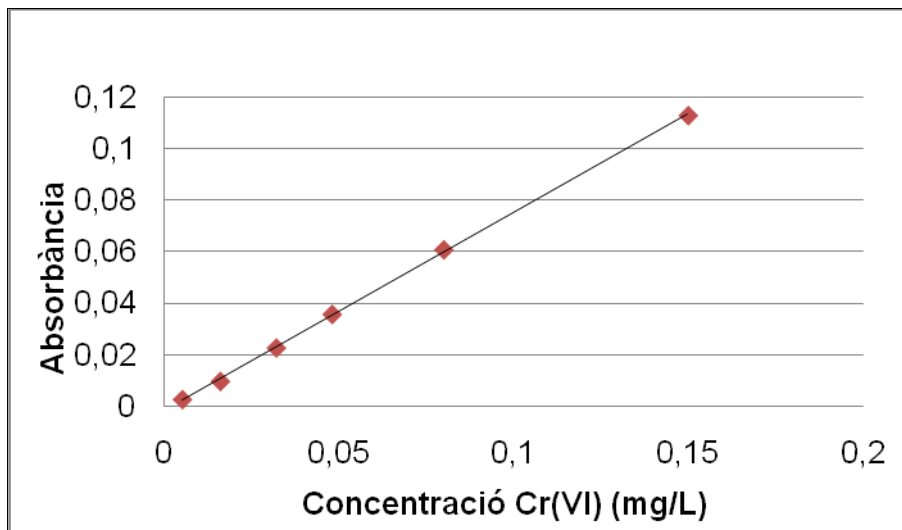
Blanc	Absorbància
1	0,0002
2	0
3	0
4	0,0001
5	0
6	-0,0004
7	0
8	0,0006
S_B	0,00028

Les absorbàncies dels estàndards de Cr(VI) mesurats en continu per la recta de calibració de baixes concentracions es presenten a la taula següent:

Taula 22. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI).

Concentració Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,00512	0,003
0,016	0,010
0,032	0,023
0,048	0,036
0,08	0,061
0,15	0,113

Amb les dades de la taula 22, es representa l'absorbància en funció de la concentració de Cr(VI) i es calcula la recta de calibració de baixes concentracions que és, $Y = 0,76516X - 0,00123$ i $R^2 = 0,9997$.



*Gràfica 2. Límit de detecció de la tècnica contínua.
Recta de calibració de baixes concentracions*

Es calcula el límit de detecció d'acord amb les regles de la IUPAC de 1997, que no té en compte els errors associats a la recta de calibració:

Per 7 graus de llibertat i un nivell de confiança del 95 % el valor de t és de 1,895.

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha, v} \cdot s_B}{b} = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot 0,00028}{0,76516} = 0,0014 \text{ mg / L}$$

Es calcula el límit de detecció d'acord amb les regles de la IUPAC de 1997, que té en compte la influència dels errors associats a la recta de calibració:

Es calculen els valors de la taula següent, necessaris pel càlcul de límit de detecció que té en compte els errors de la recta de calibració:

Taula 23. Dades extretes dels punts de la recta de calibració. X_i és la concentració de cada estàndard de Cr(VI), Y_i és l'absorbància mesurada per cada estàndard, X és la mitjana aritmètica de la concentració dels estàndards, i Y és la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels estàndards.

X_i (mg/L)	Y_i	$(X_i - X)^2$ (mg ² /L ²)	$(Y_i - Y)^2$	X_i^2 (mg ² /L ²)
0,00512	0,003	0,00251	0,00144	0,00003
0,016	0,010	0,00154	0,00096	0,00026
0,032	0,023	0,00054	0,00032	0,00102
0,048	0,036	0,00005	0,00003	0,00230
0,08	0,061	0,00062	0,00040	0,00640
0,15	0,113	0,00899	0,00518	0,02250

Es calculen els valors de S_{xx} , S_{yy} i S_r , ($\sum X_i^2$), ($\sum X_i$), a partir de les dades de la taula 23:

$$S_{xx} = \sum (x_i - x)^2 = 0,01424 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - y)^2 = 0,00834$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,00834 - 0,76516^2 \cdot 0,01424}{6 - 2}} = 0,00083$$

$$\sum X_i = 0,10964 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$\sum X_i^2 = 0,03251 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

Es calculen els valors de la desviació estàndard del pendent S_b , i de la desviació estàndard de l'ordenada a l'origen S_a , de la recta de calibració:

$$s_b = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{0,00083^2}{0,01424}} = 0,00699 \text{ L/mg}$$

$$s_a = s_r \cdot \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / (\sum x_i^2)}} = 0,00083 \sqrt{\frac{1}{6 - (0,10964)^2 / (0,03251)}} = 0,00051$$

Es calcula el límit de detecció segons la IUPAC de 1997 que té en compte els errors de la recta de calibració:

$$L_D = \frac{2t_{1-\alpha, \nu} \cdot \left[\left[\frac{s_b^2}{b} + s_a^2 + (a/b)^2 \cdot s_b^2 \right] \right]^{1/2}}{b}$$

$$L_D = \frac{2 \cdot 1,895 \cdot \left[\left[\frac{(0,00028)^2}{0,76516} + (0,00051)^2 + (0,00123/0,76516)^2 \cdot (0,00699)^2 \right] \right]^{1/2}}{0,76516}$$

$$L_D = 0,0029 \text{ mg / L}$$

ANNEX 8. Dades i càlculs corresponents al límit de quantificació

a) Límit de quantificació de la tècnica manual i discontinua:

Les absorbàncies obtingudes per cadascun dels replicats han estat les següents:

Taula 24. Absorbàncies mesurades per cadascun dels replicats en funció de la concentració de Cr(VI).

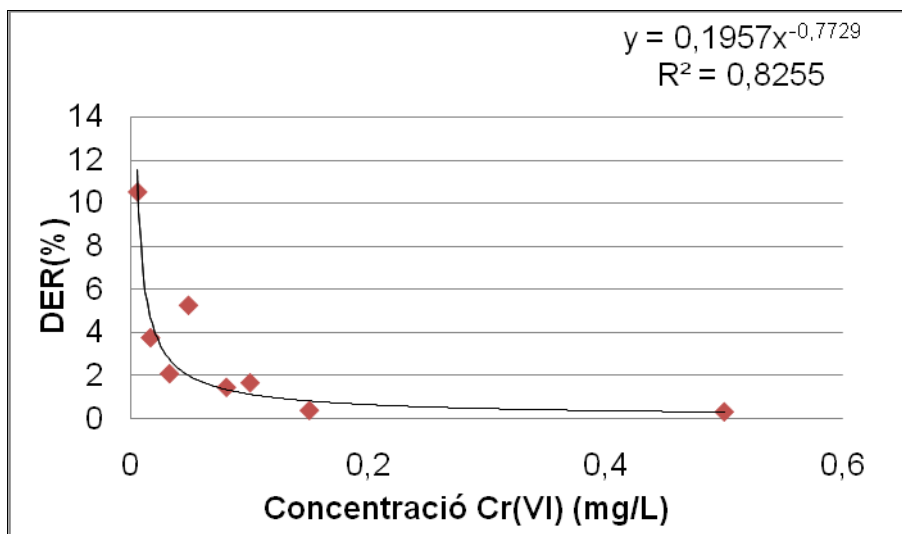
Conc. Cr (VI) (mg/L)	Absorbància			
	Replicat 1	Replicat 2	Replicat 3	Replicat 4
0,00512	0,005	0,005	0,004	0,005
0,016	0,014	0,013	0,013	0,013
0,032	0,028	0,027	0,028	0,027
0,048	0,042	0,040	0,039	0,037
0,08	0,066	0,066	0,064	0,065
0,10	0,085	0,084	0,082	0,085
0,15	0,124	0,125	0,124	0,124
0,50	0,384	0,383	0,384	0,386

A la taula següent, per cada estàndard mesurat s'ha calculat; la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels replicats, la desviació estàndard de la senyal dels replicats, i la desviació estàndard relativa percentual en funció de la concentració.

Taula 25. Absorbància promig dels replicats mesurats, desviació estàndard de la senyal d'absorbància (S_s), i desviació estàndard relativa percentual (DER %) en funció de la concentració de Cr(VI).

Conc. Cr (VI) (mg/L)	Absorbància promig	S_s	DER(%)
0,00512	0,0048	0,0005	10,53
0,016	0,0133	0,0005	3,77
0,032	0,0275	0,0006	2,10
0,048	0,0395	0,0021	5,27
0,08	0,0653	0,0010	1,47
0,10	0,0840	0,0014	1,68
0,15	0,1243	0,0005	0,40
0,50	0,3843	0,0013	0,33

A partir de les dades de la taula 25, es representa la DER % en funció de la concentració de Cr(VI).



Gràfica 3. Desviació estàndard relativa percentual en funció de la concentració de Cr(VI).

La relació entre la DER % i la concentració de Cr(VI) s'ajusta a un model potencial. L'equació d'aquesta relació per la determinació del límit de quantificació de la tècnica discontinua ha estat:

$$Y = 0,1957X^{-0,7729} ; R^2 = 0,8255$$

El límit de quantificació, és la concentració per la qual el mètode té una desviació estàndard relativa igual a 10.

Quant en Y la DER(%) és igual a 10, el valor de X serà el límit de quantificació:

$$L_Q = X = \left(\frac{10}{0,1957} \right)^{\left(\frac{1}{-0,7729} \right)} = 0,0062 \text{ mg / L}$$

b) Límit de quantificació de la tècnica contínua:

Les absorbàncies obtingudes per cadascun dels replicats han estat les següents:

Taula 26. Absorbàncies mesurades per cadascun dels replicats en funció de la concentració de Cr(VI).

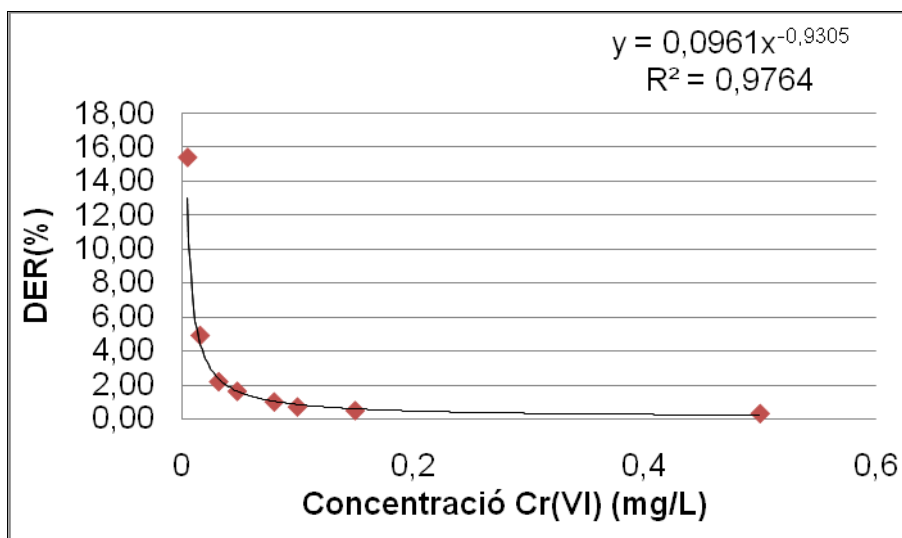
Conc. Cr (VI) (mg/L)	Absorbància			
	Replicat 1	Replicat 2	Replicat 3	Replicat 4
0,00512	0,004	0,003	0,003	0,003
0,016	0,010	0,010	0,011	0,010
0,032	0,023	0,023	0,024	0,023
0,048	0,036	0,036	0,037	0,037
0,08	0,061	0,060	0,061	0,060
0,10	0,076	0,076	0,075	0,076
0,15	0,113	0,112	0,113	0,113
0,50	0,358	0,360	0,359	0,360

A la taula següent, per cada estàndard mesurat s'ha calculat; la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels replicats, la desviació estàndard de la senyal dels replicats i la desviació estàndard relativa en funció de la concentració.

Taula 27. Absorbància promig dels replicats mesurats, desviació estàndard de la senyal d'absorbància (S_s), i desviació estàndard relativa percentual (DER %) en funció de la concentració de Cr(VI).

Conc. Cr (VI) (mg/L)	Absorbància promig	S_s	DER(%)
0,00512	0,0033	0,0005	15,38
0,016	0,0103	0,0005	4,88
0,032	0,0233	0,0005	2,15
0,048	0,0365	0,0006	1,58
0,08	0,0605	0,0006	0,95
0,10	0,0758	0,0005	0,66
0,15	0,1128	0,0005	0,44
0,50	0,3593	0,0010	0,27

A partir de les dades de la taula 27, es representa la DER % en funció de la concentració de Cr(VI).



Gràfica 4. Desviació estàndard relativa percentual en funció de la concentració de Cr(VI).

La relació entre la DER % i la concentració de Cr(VI) s'ajusta a un model potencial. L'equació d'aquesta relació per la determinació del límit de quantificació de la tècnica contínua ha estat:

$$Y = 0,0961X^{-0,9305} \text{ i } R^2 = 0,9764$$

El límit de quantificació, és la concentració per la qual el mètode té una desviació estàndard relativa igual a 10.

Quant en Y la DER(%) és igual a 10, el valor de X serà el límit de quantificació:

$$L_Q = X = \left(\frac{10}{0,0961} \right)^{\left(\frac{1}{-0,9305} \right)} = 0,0068 \text{ mg / L}$$

ANNEX 9. Dades i càlculs corresponents a l'interval de linealitat

a) Interval de linealitat de la tècnica manual i discontinua:

A la taula següent es presenten les concentracions dels estàndards utilitzats i les seves absorbàncies mesurades:

Taula 28. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI).

Concentració Cr(VI) (mg/L)	Absorbàncies
0,016	0,014
0,032	0,027
0,08	0,064
0,15	0,122
0,50	0,384
0,80	0,600
1,00	0,737
1,20	0,869
1,35	0,970
1,50	1,063

Es calcula una recta de calibració fent servir les dades dels tres primers estàndards de la taula 28. La recta de calibració utilitzada per avaluar la linealitat de la tècnica discontinua és:

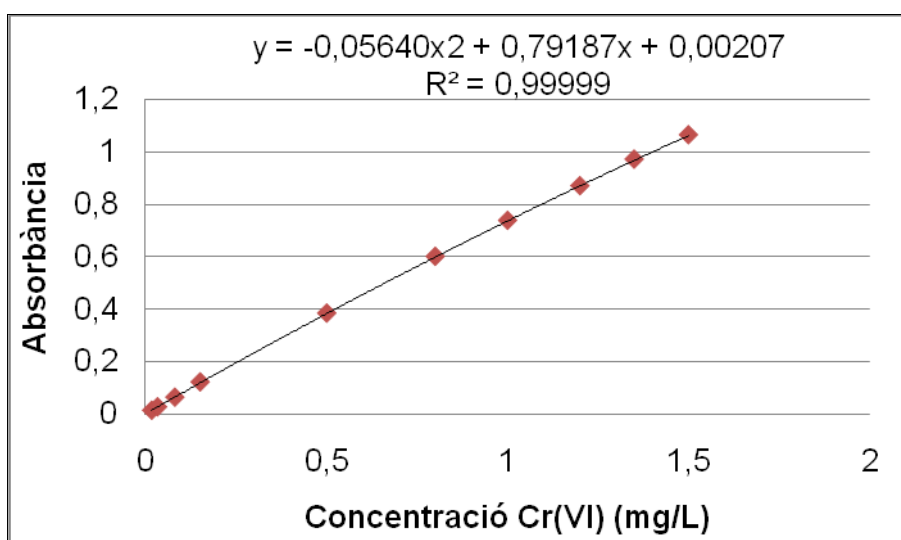
$$Y = 0,77885X + 0,00177 \text{ i } R^2 = 0,9999.$$

A la taula 29 es presenten els resultats i els càlculs necessaris per la determinació de l'extrem superior de l'interval de linealitat de la tècnica discontinua:

Taula 29. Per cada concentració d'estàndard de Cr(VI); l'absorbància mesurada (Y), l'absorbància que s'obté en substituir la concentració en la recta de calibració (Y1), la diferència entre aquestes dues senyals d'absorbància (Y1-Y), i el percentatge que representa aquesta diferència respecte de la senyal mesurada (D%).

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Y	Y1	Y1-Y	D (%)
0,016	0,014	0,0142	0,0002	1,65
0,032	0,027	0,0267	0,0003	1,14
0,08	0,064	0,0641	0,0001	0,12
0,15	0,122	0,1186	0,0034	2,79
0,50	0,384	0,3912	0,0072	1,87
0,80	0,600	0,6248	0,0248	4,14
1,00	0,737	0,7806	0,0436	5,92
1,20	0,869	0,9364	0,0674	7,75
1,35	0,970	1,0532	0,0832	8,58
1,50	1,063	1,1700	0,1070	10,07

A partir de les dades de la taula 29, es representa l'absorbància mesurada en funció de la concentració de Cr(VI), i es calcula la funció de calibració del mètode en discontinu segons una funció polinòmica de segon ordre, en el rang de concentracions de 0,016 a 1,50 mg/L de Cr(VI).



Gràfica 5. Funció de calibració de segon ordre per les determinacions en discontinu

A la taula següent s'avalua la correspondència entre la senyal mesurada i la senyal predita per la funció de calibració de segon ordre.

Taula 30. Per cada concentració d'estàndard de Cr(VI); l'absorbància mesurada (Y), l'absorbància que s'obté en substituir la concentració en la funció de calibració de segon ordre (Y1), la diferència entre aquestes dues senyals d'absorbància (Y1-Y), i el percentatge que representa aquesta diferència respecte de la senyal mesurada (D%).

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Y	Y1	Y1-Y	D (%)
0,016	0,014	0,0147	0,0007	5,18
0,032	0,027	0,0274	0,0004	1,30
0,08	0,064	0,0651	0,0011	1,65
0,15	0,122	0,1196	0,0024	1,98
0,50	0,384	0,3839	0,0001	0,02
0,80	0,600	0,5995	0,0005	0,09
1,00	0,737	0,7375	0,0005	0,07
1,20	0,869	0,8711	0,0021	0,24
1,35	0,970	0,9683	0,0017	0,17
1,50	1,063	1,0630	0,00002	0,002

b) Interval de linealitat de la tècnica contínua:

A la taula següent es presenten les concentracions dels estàndards utilitzats i les seves absorbàncies mesurades:

Taula 31. Absorbàncies dels estàndards en funció de la concentració de Cr(VI).

Concentració Cr(VI) (mg/L)	Absorbàncies
0,016	0,011
0,032	0,024
0,08	0,060
0,15	0,113
0,50	0,362
0,80	0,569
1,00	0,690
1,20	0,824
1,35	0,911
1,50	0,988

Es calcula una recta de calibració fent servir les dades dels tres primers estàndards de la taula 31. La recta de calibració utilitzada per avaluar la linealitat de la tècnica contínua és:

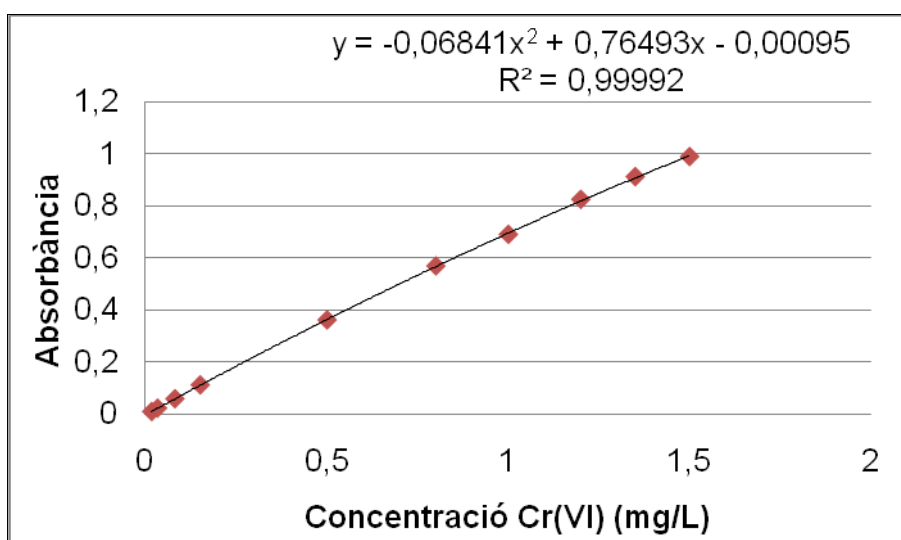
$$Y = 0,76202X - 0,00085 \text{ i } R^2 = 0,9997.$$

A la taula 32 es presenten els resultats i els càlculs necessaris per la determinació de l'extrem superior de l'interval de linealitat de la tècnica contínua:

Taula 32. Per cada concentració d'estàndard de Cr(VI); l'absorbància mesurada (Y), l'absorbància que s'obté en substituir la concentració en la recta de calibració (Y1), la diferència entre aquestes dues senyals d'absorbància (Y1-Y), i el percentatge que representa aquesta diferència respecte de la senyal mesurada (D%).

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Y	Y1	Y1-Y	D (%)
0,016	0,011	0,0113	0,0003	2,73
0,032	0,024	0,0235	0,0005	2,08
0,08	0,060	0,0601	0,0001	0,17
0,15	0,113	0,1135	0,0005	0,44
0,50	0,362	0,3802	0,0182	5,02
0,80	0,569	0,6088	0,0398	6,99
1,00	0,690	0,7612	0,0712	10,32
1,20	0,824	0,9136	0,0896	10,87
1,35	0,911	1,0279	0,1169	12,83
1,50	0,988	1,1422	0,1542	15,61

A partir de les dades de la taula 32, es representa l'absorbància mesurada en funció de la concentració de Cr(VI), i es calcula la funció de calibració del mètode en continu segons una funció polinòmica de segon ordre, en el rang de concentracions de 0,016 a 1,50 mg/L de Cr(VI).



Gràfica 6. Funció de calibració de segon ordre per les determinacions en continu

A la taula següent s'avalua la correspondència entre la senyal mesurada i la senyal predita per la funció de calibració de segon ordre.

Taula 33. Per cada concentració d'estàndard de Cr(VI); l'absorbància mesurada (Y), l'absorbància que s'obté en substituir la concentració en la funció de calibració de segon ordre (Y1), la diferència entre aquestes dues senyals d'absorbància (Y1-Y), i el percentatge que representa aquesta diferència respecte de la senyal mesurada (D%).

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Y	Y1	Y1-Y	D (%)
0,016	0,011	0,0113	0,0003	2,47
0,032	0,024	0,0235	0,0005	2,26
0,08	0,06	0,0598	0,0002	0,32
0,15	0,113	0,1123	0,0007	0,66
0,50	0,362	0,3644	0,0024	0,67
0,80	0,569	0,5672	0,0018	0,31
1,00	0,690	0,6956	0,0056	0,81
1,20	0,824	0,8185	0,0055	0,67
1,35	0,911	0,9070	0,0040	0,44
1,50	0,988	0,9925	0,0045	0,46

ANNEX 10. Dades i càlculs corresponents a l'exactitud

S'ha avaluat l'exactitud per la determinació de mostres de concentració igual a 1 mg/L de Cr(VI).

a) Exactitud de la tècnica manual i discontinua:

A la taula següent hi ha les dades necessàries pel càlcul de la funció de calibració:

Taula 34. Concentració i absorbàncies dels estàndards de Cr(VI) utilitzats pel càlcul de la funció de calibració en la determinació de l'exactitud en discontinu.

Concentració Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,016	0,014
0,032	0,027
0,048	0,039
0,08	0,064
0,15	0,122
0,50	0,384
0,80	0,600
1,00	0,737
1,20	0,869
1,35	0,970
1,50	1,063

A partir de les dades de la taula 34, és calcula la funció de calibració per la determinació de les mostres en discontinu:

$$Y = -0,056643X^2 + 0,792365X + 0,001847 \text{ i } R^2 = 0,99999$$

La següent taula presenta les absorbàncies de les mostres mesurades per la determinació de l'exactitud, i el càlcul de la seva concentració a partir de la funció de calibració:

Taula 35. Absorbàncies de les mostres de concentració igual a 1 mg/L de Cr(VI), i la seva concentració determinada mitjançant la funció de calibració.

mostres de Conc. 1 mg/L Cr(VI)	Absorbància	Conc. Cr(VI) (mg/L)
1	0,740	1,0036
2	0,739	1,0021
3	0,736	0,9977
4	0,740	1,0036
5	0,735	0,9962
6	0,742	1,0065
7	0,745	1,0110
8	0,737	0,9992

A partir de les dades de la taula 35 s'han fet els següents càlculs:

La desviació estàndard de la concentració de les mostres és $S = 0,0048$ mg/L.

La mitjana aritmètica de les concentracions és de 1,0025 mg/L.

L'error és la diferència entre 1,0025 mg/L i 1 mg/L, essent de 0,0025 mg/L.

L'exactitud serà de $1 \pm 0,0025$ mg/L.

El valor crític de l'estadístic t, per $\alpha = 0,025$ i 7 graus de llibertat és 2,365

El valor calculat de l'estadístic t, és:

$$t_{CAL} = |1,0025 - 1,0000| \cdot \sqrt{8} / 0,0048 = 1,473$$

b) Exactitud de la tècnica contínua:

La taula següent mostra les dades necessàries pel càlcul de la funció de calibració:

Taula 36. Concentració i absorbàncies dels estàndards de Cr(VI) utilitzats pel càlcul de la funció de calibració en la determinació de l'exactitud en continu.

Concentració Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,016	0,011
0,032	0,024
0,048	0,037
0,08	0,060
0,15	0,113
0,50	0,362
0,80	0,569
1,00	0,690
1,20	0,824
1,35	0,911
1,50	0,988

A partir de les dades de la taula 36, es calcula la funció de calibració per la determinació de les mostres en continu:

$$Y = - 0,06805X^2 + 0,764207X - 0,000627 \text{ i } R^2 = 0,99993$$

La següent taula presenta les absorbàncies de les mostres mesurades per la determinació de l'exactitud, i el càlcul de la seva concentració a partir de la funció de calibració:

Taula 37. Absorbàncies de les mostres de concentració igual a 1 mg/L de Cr(VI), i la seva concentració determinada mitjançant la funció de calibració.

mostres de Conc. 1 mg/L Cr(VI)	Absorbància	Conc. Cr(VI) (mg/L)
1	0,695	0,9992
2	0,688	0,9880
3	0,690	0,9912
4	0,689	0,9896
5	0,690	0,9912
6	0,690	0,9912
7	0,690	0,9912
8	0,694	0,9976

A partir de les dades de la taula 37 s'han fet els següents càlculs:

La desviació estàndard de la concentració de les mostres és $S = 0,0039$ mg/L

La mitjana aritmètica de les concentracions és de $0,9924$ mg/L.

L'error és la diferència entre $0,9924$ mg/L i 1 mg/L, essent de $0,0076$ mg/L.

L'exactitud serà de $1 \pm 0,0076$ mg/L

El valor crític de l'estadístic t, per $\alpha = 0,025$ i 7 graus de llibertat és $2,365$

El valor calculat de l'estadístic t, és:

$$t_{CAL} = |0,9924 - 1,0000| \cdot \sqrt{8} / 0,0039 = 5,512$$

ANNEX 11. Dades i càlculs corresponents a la precisió

a) Precisió de la tècnica discontinua:

La funció de calibració utilitzada per les determinacions ha estat:

$$Y = -0,056643X^2 + 0,792365X + 0,001847 \text{ i } R^2 = 0,99999$$

La taula 38 presenta les absorbàncies dels replicats mesurats en discontinu:

Taula 38. Absorbàncies de les mesures dels replicats, i desviació estàndard de la senyal d'absorbància (S_s) a les concentracions de 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI).

Replicat N ^o	Absorbància	
	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L
1	0,032	0,868
2	0,032	0,871
3	0,033	0,867
4	0,031	0,868
5	0,031	0,869
6	0,032	0,869
7	0,031	0,871
8	0,032	0,873
S_s	0,00071	0,0020

A la següent taula hi ha calculades les concentracions determinades per cadascun dels replicats mesurats:

Taula 39. Concentració determinada per cadascun dels replicats mesurats, i desviació estàndard de la concentració dels replicats (S).

Replicat N ^o	Conc. Cr(VI) determinada (mg/L)	
	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L
1	0,0382	1,1953
2	0,0382	1,1998
3	0,0394	1,1937
4	0,0369	1,1953
5	0,0369	1,1968
6	0,0382	1,1968
7	0,0369	1,1998
8	0,0382	1,2029
S (mg/L)	0,0009	0,0030

b) Precisió de la tècnica contínua:

La funció de calibració utilitzada per les determinacions ha estat:

$$Y = -0,06805X^2 + 0,764207X - 0,000627 \text{ i } R^2 = 0,99993$$

Les absorbàncies obtingudes als dos nivells de concentració assajats es presenten a la següent taula:

Taula 40. Absorbàncies de les mesures dels replicats, i desviació estàndard de la senyal d'absorbància (S_s) a les concentracions de 0,04 i 1,20 mg/L de Cr(VI).

Replicat N ^o	Absorbància	
	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L
1	0,029	0,809
2	0,028	0,809
3	0,028	0,808
4	0,029	0,807
5	0,029	0,809
6	0,028	0,805
7	0,029	0,808
8	0,028	0,807
S_s	0,00053	0,00139

A la següent taula hi ha calculades les concentracions determinades per cadascun dels replicats mesurats:

Taula 41. Concentració determinada per cadascun dels replicats mesurats, i desviació estàndard de la concentració dels replicats (S).

Replicat N ^o	Conc. Cr(VI) determinada (mg/L)	
	a 0,04 mg/L	a 1,20 mg/L
1	0,0389	1,1843
2	0,0376	1,1843
3	0,0376	1,1827
4	0,0389	1,1810
5	0,0389	1,1843
6	0,0376	1,1777
7	0,0389	1,1827
8	0,0376	1,1810
S (mg/L)	0,0007	0,0023

Els valors de l'estadístic F de Fisher s'han determinat de la següent forma:

Essent en ambdós casos el nombre de mesures replicades 8, i per tant, $v_1 = 7$ graus de llibertat del numerador i $v_2 = 7$ graus de llibertat del denominador, i per $\alpha = 0,05$, el valor crític de l'estadístic F és 3,79.

Els valors experimentals de la F de Fisher per la precisió a 0,04 mg/L i a 1,20 mg/L de Cr(VI), respectivament, s'han calculat de la forma següent:

$$F_{\text{EXP}} = S_1^2 / S_2^2 = (0,0009)^2 / (0,0007)^2 = 1,65$$

$$F_{\text{EXP}} = S_1^2 / S_2^2 = (0,0030)^2 / (0,0023)^2 = 1,70$$

Es col·loca sempre la variància major en el numerador, $S_1^2 > S_2^2$.

ANNEX 12. Dades i càlculs corresponents a la sensibilitat

A continuació es poden veure els resultats de les mesures i els càlculs per la determinació de la sensibilitat analítica i la sensibilitat normalitzada de les tècniques analítiques discontinua i contínua.

a) Sensibilitat de la tècnica discontinua:

1. Sensibilitat de la tècnica discontinua a la zona lineal:

Les absorbàncies dels estàndards mesurats pel càlcul de la recta de calibració han estat:

Taula 42. Concentracions i absorbàncies corresponents als estàndards pel càlcul de la recta de calibració de la zona lineal.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,016	0,014
0,032	0,027
0,048	0,039
0,08	0,064
0,15	0,122

La recta de calibració calculada per la zona lineal o de baixes concentracions és:

$$Y = 0,80479X + 0,00073 \text{ i } R^2 = 0,9997$$

El pendent b de la recta de calibració és 0,80479 L/mg.

La desviació estàndard de la senyal d'absorbància S_s corresponent a la mesura de 8 replicats de concentració igual a 0,04 mg/L de Cr(VI) és de 0,00071, (veure la taula 38 de l'ANNEX 11).

Es calculen els valors de la taula següent, necessaris pel càlcul de la desviació estàndard del pendent S_b a la zona lineal:

Taula 43. Dades extretes dels punts de la recta de calibració. X_i és la concentració de cada estàndard de Cr(VI), Y_i és l'absorbància mesurada per cada estàndard, X és la mitjana aritmètica de la concentració dels estàndards, i Y és la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels estàndards.

X_i (mg/L)	Y_i	$(X_i - X)^2$ (mg ² /L ²)	$(Y_i - Y)^2$
0,016	0,014	0,00242	0,00154
0,032	0,027	0,00110	0,00069
0,048	0,039	0,00030	0,00020
0,08	0,064	0,00022	0,00012
0,15	0,122	0,00719	0,00473

Es calculen els valors de S_{xx} , S_{yy} i S_r , a partir de les dades de la taula 43:

$$S_{xx} = \sum(x_i - x)^2 = 0,01123 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S_{yy} = \sum(y_i - y)^2 = 0,00727$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,00727 - 0,80479^2 \cdot 0,01123}{5 - 2}} = 0,00083$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{0,00083^2}{0,01123}} = 0,00781 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat analítica γ és:

$$\gamma = \frac{b}{S_s} = \frac{0,80479}{0,00071} = 1133,5 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat normalitzada Φ és:

$$\Phi = \frac{b}{S_b} = \frac{0,80479}{0,00781} = 103$$

2. Sensibilitat de la tècnica discontinua a la zona no lineal:

Les absorbàncies dels estàndards mesurats pel càlcul de la recta de calibració han estat:

Taula 44. Concentracions i absorbàncies corresponents als estàndards pel càlcul de la recta de calibració de la zona no lineal de la tècnica.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,50	0,384
0,80	0,600
1,00	0,737
1,20	0,869
1,35	0,970
1,50	1,063

La recta de calibració calculada per la zona no lineal o d'elevades concentracions és:

$$Y = 0,67899X + 0,05191 \text{ i } R^2 = 0,9994$$

El pendent b de la recta de calibració és 0,67899.

La desviació de la senyal d'absorbància S_s corresponent a la mesura de 8 replicats de concentració igual a 1,20 mg/L de Cr(VI) és de 0,002, (veure taula 38 de l'ANNEX 11)

Es calculen els valors de la taula següent, necessaris pel càlcul de la desviació estàndard del pendent S_b a la zona no lineal:

Taula 45. Dades extretes dels punts de la recta de calibració. X_i és la concentració de cada estàndard de Cr(VI), Y_i és l'absorbància mesurada per cada estàndard, X és la mitjana aritmètica de la concentració dels estàndards, i Y és la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels estàndards.

X_i (mg/L)	Y_i	$(X_i - X)^2$ (mg^2/L^2)	$(Y_i - Y)^2$
0,50	0,384	0,31174	0,14938
0,80	0,600	0,06674	0,02907
1,00	0,737	0,00340	0,00112
1,20	0,869	0,02007	0,00970
1,35	0,970	0,08507	0,03980
1,50	1,063	0,19507	0,08556

Es calculen els valors de S_{xx} , S_{yy} i S_r , a partir de les dades de la taula 45:

$$S_{xx} = \sum(x_i - \bar{x})^2 = 0,68208 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S_{yy} = \sum(y_i - \bar{y})^2 = 0,31463$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,31463 - 0,67899^2 \cdot 0,68208}{6 - 2}} = 0,00660$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{0,00660^2}{0,68208}} = 0,00799 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat analítica γ és:

$$\gamma = \frac{b}{S_s} = \frac{0,67899}{0,002} = 339,5 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat normalitzada Φ és:

$$\Phi = \frac{b}{S_b} = \frac{0,67899}{0,00799} = 85$$

b) Sensibilitat de la tècnica contínua:

1. Sensibilitat de la tècnica contínua a la zona lineal:

Les absorbàncies dels estàndards mesurats pel càlcul de la recta de calibració han estat:

Taula 46. Concentracions i absorbàncies corresponents als estàndards pel càlcul de la recta de calibració de la zona lineal de la tècnica.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,016	0,011
0,032	0,024
0,048	0,037
0,08	0,060
0,15	0,113

La recta de calibració calculada per la zona lineal o de baixes concentracions és:

$$Y = 0,75663X - 0,00033 \text{ i } R^2 = 0,9997$$

El pendent b de la recta de calibració és 0,75663.

La desviació estàndard de la senyal d'absorbància S_s corresponent a la mesura de 8 replicats de concentració igual a 0,04 mg/L de Cr(VI) és de 0,00053, (veure la taula 40 de l'ANNEX 11).

Es calculen els valors de la taula següent, necessaris pel càlcul de la desviació estàndard del pendent S_b a la zona lineal:

Taula 47. Dades extretes dels punts de la recta de calibració. X_i és la concentració de cada estàndard de Cr(VI), Y_i és l'absorbància mesurada per cada estàndard, X és la mitjana aritmètica de la concentració dels estàndards, i Y és la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels estàndards.

X_i (mg/L)	Y_i	$(X_i - X)^2$ (mg^2/L^2)	$(Y_i - Y)^2$
0,016	0,011	0,00242	0,00144
0,032	0,024	0,00110	0,00063
0,048	0,037	0,00030	0,00014
0,08	0,060	0,00022	0,00012
0,15	0,113	0,00719	0,00410

Es calculen els valors de S_{xx} , S_{yy} i S_r , a partir de les dades de la taula 47:

$$S_{xx} = \sum(x_i - \bar{x})^2 = 0,01123 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S_{yy} = \sum(y_i - \bar{y})^2 = 0,00643$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,00643 - 0,75663^2 \cdot 0,01123}{5 - 2}} = 0,00074$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{0,00074^2}{0,01123}} = 0,00697 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat analítica γ és:

$$\gamma = \frac{b}{S_s} = \frac{0,75663}{0,00053} = 1427,6 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat normalitzada Φ és:

$$\Phi = \frac{b}{S_b} = \frac{0,75663}{0,00697} = 108,6$$

2. Sensibilitat de la tècnica contínua a la zona no lineal:

Les absorbàncies dels estàndards mesurats pel càlcul de la recta de calibració han estat:

Taula 48. Concentracions i absorbàncies corresponents als estàndards pel càlcul de la recta de calibració de la zona no lineal de la tècnica.

Conc. Cr(VI) (mg/L)	Absorbància
0,50	0,362
0,80	0,569
1,00	0,690
1,20	0,824
1,35	0,911
1,50	0,988

La recta de calibració calculada per la zona no lineal o d'elevades concentracions:

$$Y = 0,62962X + 0,05766 \text{ i } R^2 = 0,9981$$

El pendent b de la recta de calibració és 0,62962.

La desviació de la senyal d'absorbància S_s corresponent a la mesura de 8 replicats de concentració igual a 1,20 mg/L de Cr(VI) és de 0,00139, (veure taula 40 de l'ANNEX 11).

Es calculen els valors de la taula següent, necessaris pel càlcul de la desviació estàndard del pendent S_b a la zona no lineal:

Taula 49. Dades extretes dels punts de la recta de calibració. X_i és la concentració de cada estàndard de Cr(VI), Y_i és l'absorbància mesurada per cada estàndard, X és la mitjana aritmètica de la concentració dels estàndards, i Y és la mitjana aritmètica de les absorbàncies dels estàndards.

X_i (mg/L)	Y_i	$(X_i - X)^2$ (mg ² /L ²)	$(Y_i - Y)^2$
0,50	0,362	0,31174	0,13104
0,80	0,569	0,06674	0,02403
1,00	0,690	0,00340	0,00116
1,20	0,824	0,02007	0,01000
1,35	0,911	0,08507	0,03497
1,50	0,988	0,19507	0,06970

Es calculen els valors de S_{xx} , S_{yy} i S_r , a partir de les dades de la taula 49:

$$S_{xx} = \Sigma(x_i - x)^2 = 0,68208 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S_{yy} = \Sigma(y_i - y)^2 = 0,27089$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,27089 - 0,62962^2 \cdot 0,68208}{6 - 2}} = 0,01115$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{0,01115^2}{0,68208}} = 0,01351 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat analítica γ és:

$$\gamma = \frac{b}{S_s} = \frac{0,62962}{0,00139} = 453 \text{ L/mg}$$

La sensibilitat normalitzada Φ és:

$$\Phi = \frac{b}{S_b} = \frac{0,62962}{0,01351} = 46,6$$

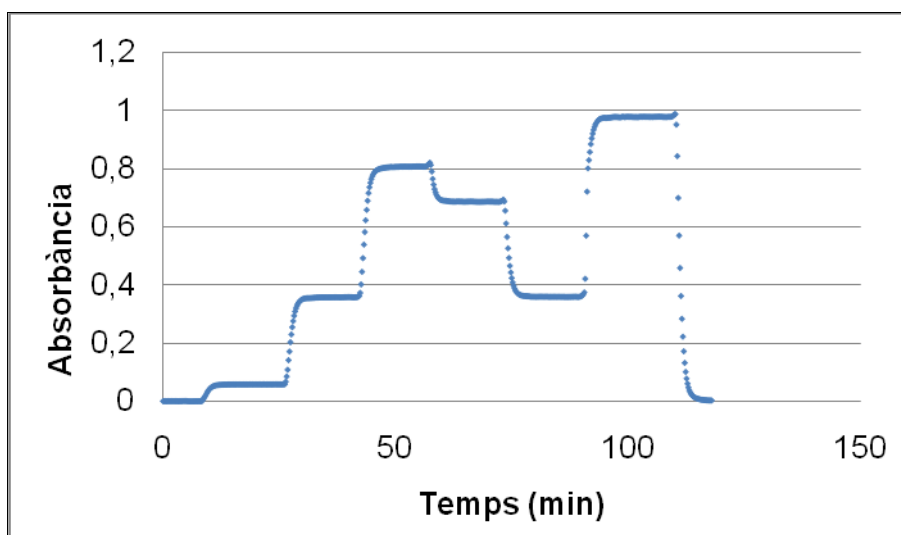
ANNEX 13. Dades experimentals de l'assaig de mesura en continu de mostres de Cr(VI)

A la següent taula, per cada mostra de Cr(VI) mesurada es poden veure l'instant d'injecció, la durada de la injecció, i l'absorbància mesurada corresponent a un temps abans de mesura de 16,20 minuts.

Taula 50. L'instant de la injecció, la durada de la injecció, i l'absorbància mesurada per un temps abans de mesura de 16,20 minuts, per cadascuna de les mostres mesurades en continu.

Mostres Cr(VI) (mg/L)	Instant injecció (min)	Durada injecció (min)	Absorbància
0,016	0	18	0,058
0,08	18	16	0,357
0,50	34	15	0,805
1,00	49	16	0,685
0,50	65	17	0,359
1,50	82	20	0,975

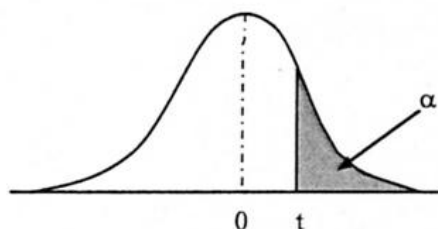
La següent gràfica mostra l'evolució de l'absorbància en funció del temps per la mesura en continu de diverses mostres de Cr(VI):



Gràfica 7. Absorbància en funció del temps de les mostres de Cr(VI) mesurades en continu.

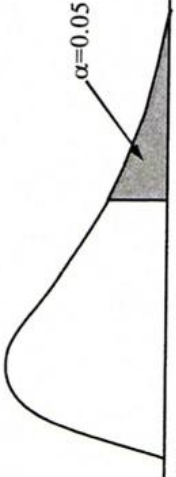
ANNEX 14. Taules estadístiques

Funció de distribució **t** de **STUDENT**. Valors de t_α amb ν graus de llibertat



ν	$\alpha = 0.10$	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.025$	$\alpha = 0.01$	$\alpha = 0.005$
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660
120	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617
∞	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576

Funció de distribució **F de FISHER**. Valors de $F_{0,05}$



		Graus de llibertat del numerador ν_1																				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞		
Graus de llibertat del denominador ν_2	1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	45.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3		
	2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50		
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53			
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63			
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36			
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67			
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23			
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93			
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71			
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54			
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40			
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30			
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21			
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13			
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07			
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.51	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01			
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96			
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92			
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88			
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84			
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81			
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78			
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76			
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73			
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71			
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69			
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67			
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65			
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64			
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62			
40	4.06	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51			
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39			
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.49	1.43	1.35	1.25			
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00			

NOTA: $F_{0,95;p, q} = 1/F_{0,05;q, p}$

Funció de distribució **F de FISHER**. Valors de $F_{0,025}$

