

1. Resum

En aquest projecte s'ha posat a punt un mètode d'anàlisi d'As mitjançant fluorescència atòmica. S'han utilitzat mostres sintètiques per a l'obtenció de tots els resultats.

Abans de procedir a les etapes d'anàlisi s'ha fet una posada a punt de l'aparell, per comprovar el seu correcte funcionament.

En una primera etapa s'han fet anàlisis utilitzant els patrons sintètics d'As (III), trobant rectes de calibratge, límits de detecció, precisió i exactitud i caducitats dels productes.

En una segona etapa s'han fet proves utilitzant l'altre patró sintètic de As (V), obtenint una comparativa entre els resultats obtinguts amb l'As (III) i amb l'As (V).

En la tercera i última etapa s'han realitzat proves addicionals com la contaminació d'As en el blanc de fons, experiments sobre la matriu de la mostra, utilitzant ambdós patrons d'As sintètic, i un últim experiment amb unes barreges d'As (III) amb As (V).

Paral·lelament s'han enviat mostres sintètiques preparades a un laboratori extern per analitzar-les mitjançant el mètode ICP-MS i comparar els resultats del mètode de fluorescència amb aquest altre.

Com a conclusió s'ha extret que és un mètode molt vàlid per a l'anàlisi d'As, amb uns nivells de precisió, exactitud i sensibilitat notables, amb una productivitat molt elevada. També s'ha extret com a conclusió que les mostres han de contenir un alt percentatge de blanc en la matriu per tal de ser analitzables, fixat a un 80 %, el que comporta una dilució prèvia de les mostres.

Finalment s'ha fet un estudi de l'impacte ambiental que té el projecte i un estudi econòmic que inclou el cost d'anàlisi.

Posada a punt d'un mètode d'anàlisi d'arsènic en llixiviats de minerals i sòls mitjançant fluorescència atòmica



2. Índex

1. Resum	1
2. Índex	3
3. Glossari	6
4. Introducció	8
4.1. Introducció històrica	8
4.2. Especiació de l'As	9
4.3. Generació d'hidrurs.....	10
4.4. Detecció.....	11
4.4.1. Emissor	11
4.4.2. Atomitzador	12
4.4.3. Selector de longitud d'ona	12
4.4.4. Detector	13
4.5. Paràmetres analítics	14
4.5.1. Límit de detecció	14
4.5.2. Límit de quantificació	15
4.5.3. Interval de linealitat	16
4.5.4. Sensibilitat	18
4.5.5. Repetibilitat.....	19
4.5.6. Reproductibilitat	19
4.5.7. Exactitud.....	19
5. Objectius.....	20
6. Materials i mètodes	21
6.1. Reactius i patrons	21
6.1.1. Reactius	21
6.1.2. Patrons (Solucions A)	21
6.2. Obtenció de les dissolucions	21
6.2.1. Solució 1	21
6.2.2 Solució 2	21
6.2.3. Blanc	22
6.2.4. Patrons mare	22
6.2.5. Patrons diluïts.....	22
6.3. Aparells.....	23
6.4. Material fungible	25

7. Procediment experimental.....	26
7.1. Procediment general.....	26
7.2. Procediment per a cada experiment.....	27
7.2.1. Rectes de calibratge amb As (III).....	27
7.2.2. Límits de detecció i quantificació amb As (III).....	29
7.2.3. Precisió i exactitud amb tripletes d'As (III).....	29
7.2.4. Caducitat dels productes amb As (III).....	29
7.2.5. Efecte matriu (fons) amb As (III) i As (V).....	30
7.2.6. Contaminació d'As del fons.....	30
7.2.7. Comparativa de tripletes As (III) vs As (V).....	31
7.2.8. Prova de les barreges d'As (III) i As (V).....	31
7.2.9. Comparativa amb ICP-MS amb As (III) i As (V).....	32
8. Resultats.....	33
8.1. Rectes de calibratge amb As (III).....	33
8.2. Límits de detecció i quantificació amb As (III).....	34
8.3. Interval de linealitat amb As (III).....	35
8.4. Precisió i exactitud amb tripletes d'As (III).....	36
8.4.1. Presentació de les dades.....	36
8.4.2. Caducitat dels productes amb As (III).....	37
8.4.3. Tractament de les tripletes intradia.....	38
8.4.4. Tractament de les tripletes interdia.....	40
8.5. Efecte matriu (fons) amb As (III) i As (V).....	43
8.6. Contaminació d'As del fons.....	45
8.7. Comparativa de tripletes As(III) vs As (V).....	45
8.8. Prova de les barreges d'As (III) i As (V).....	48
8.9. Comparativa amb ICP-MS amb As (III) i As (V).....	49
8.10. Productivitat.....	50
9. Impacte ambiental.....	51
9.1. Contribució del projecte al medi ambient.....	51
9.2. Generació de residus.....	51
10. Mesures de seguretat, prevenció i salut al laboratori.....	52
11. Apartat econòmic.....	53
11.1. Diagrama de Gantt amb tasques fetes.....	53
11.2. Pressupost del projecte.....	53

11.2.1. Reactius	53
11.2.2. Material fungible	54
11.2.3. Aparell	54
11.2.4. Personal.....	54
11.2.5. Cost total del projecte	55
11.3. Cost d'anàlisi	55
12. Conclusions	56
13. Agraïments	57
14. Bibliografia	58
14.1. Referències bibliogràfiques	58
14.1. Bibliografia complementària.....	58
15. Annex.....	59
15.1. Rectes de calibratge amb As (III)	59
15.2. Límits de detecció i quantificació amb As (III).....	61
15.3. Precisió i exactitud amb tripletes d'As (III).....	63
15.4. Caducitat dels productes amb As (III)	69
15.5. Efecte matriu (fons) amb As (III) i As (V)	72
15.6. Comparativa de tripletes As(III) vs As (V)	77

3. Glossari

- AAS: Atomic Absorption Spectroscopy (espectroscòpia per absorció atòmica). És un mètode de química analítica basat en l'atomització i absorció d'energia de l'analit en ser excitat.
- AES: Atomic Emission Spectroscopy (espectroscòpia per emissió atòmica). És un mètode d'anàlisi química que utilitza la intensitat de la llum emesa per una flama, plasma, arc o espurna en una longitud d'ona específica per determinar la quantitat d'un element en una mostra. La longitud d'ona de la línia espectral atòmica dona la identitat de l'element, mentre que la intensitat de la llum emesa és proporcional al nombre d'àtoms de l'element.
- AFS: Atomic Fluorescence Spectroscopy (espectroscòpia per fluorescència atòmica). És un tipus d'espectroscòpia que analitza la fluorescència d'una mostra en ser excitada per una font de radiació. És la tècnica que utilitza l'aparell de PSA.
- Aigua desionitzada: és aigua on s'ha eliminat els ions a partir d'un sistema de purificació d'aigua fabricat per Millipore Corporation. Milli-Q se serveix de filtres de resina i desionització.
- ANOVA: Es tracta d'un test estadístic que analitza les variàncies de les mostres amb la hipòtesi nul·la de que les mitjanes de totes les mostres són iguals.
- BDHCL: Boosted Discharge Hollow-Cathode Lamp (làmpada de rajos catòdics). És una làmpada que s'utilitza com a font d'excitació. Consisteix en un tub de vidre que conté un càtode, un ànode i un gas amortidor (generalment un gas noble). Un voltatge gran entre l'ànode i el càtode fa que el gas amortidor s'ionitzi, creant un plasma. És la font d'excitació que utilitza l'aparell de PSA.
- Dispersiu/no dispersiu: Un medi dispersiu és un medi en el que l'índex de refracció varia segons la freqüència de la ona (tots els medis excepte el buit ho son). La velocitat amb la que les ones es propaguen en un medi depèn de les característiques del medi. Quan la velocitat de propagació de les ones és la mateixa per a totes les freqüències es diu que el medi és no dispersiu.
- DL: Detection Limit (límit de detecció). El límit de detecció ve donat per la mesura més petita que pot ser detectada amb una certesa raonable per un procediment analític.
- EDL: Electrodeless Discharge Lamp (làmpada de descàrrega sense elèctrodes). És una làmpada de descàrrega de gas utilitzada en espectroscòpia com a font d'excitació.

- HPLC: High-Performance Liquid Chromatography (cromatografia líquida d'alt rendiment). És una tècnica utilitzada en química analítica per separar, identificar i quantificar cada component en una mescla.
- ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament). És una tècnica d'anàlisi inorgànica que és capaç de determinar i quantificar la majoria dels elements de la taula periòdica amb uns límits de detecció molt baixos.
- LIF: Laser-Induced Fluorescence (fluorescència amb làser induït). És un mètode d'excitació utilitzat en espectroscòpia que utilitza un làser com a font d'excitació.
- PMT: Photomultiplier Tube (tub fotomultiplicador). Són detectors extremadament sensibles de la llum ultraviolada, visible, i els rangs infraroig propers de l'espectre electromagnètic. Es compon d'un conjunt d'elèctrodes anomenats dínodes, que permeten multiplicar fins a 100 milions de vegades el corrent produït per la llum incident. És el detector que utilitza l'aparell de PSA.
- ppb: Parts per billion (part per bilió en el sistema americà, que equival a mil milions). Es refereix a la quantitat d'unitats de l'analit que s'analitza que hi ha per cada mil milions d'unitats del conjunt, en aquest projecte és equivalent a parlar de $\mu\text{g/l}$ en una dissolució en aigua.
- ppm: Parts per mllion (part per milió). Es refereix a la quantitat d'unitats de l'analit que s'analitza que hi ha per cada milió d'unitats del conjunt, en aquest projecte és equivalent a parlar de mg/l en una dissolució en aigua.
- QL: Quantification Limit (límit de quantificació). El límit de detecció ve donat per la mesura més petita que pot ser quantificada amb una certesa raonable per un procediment analític.
- Test F: Es tracta d'un test estadístic en el qual la hipòtesi nul·la és que no hi ha diferències entre les variàncies de les mostres.
- Test t: Es tracta d'un test estadístic en el qual la hipòtesi nul·la és que no hi ha diferències entre les mitjanes de les mostres.

4. Introducció

L'espectroscòpia és una ciència que estudia les interaccions entre la radiació i la matèria. Els mètodes d'espectroscòpia es basen en l'anàlisi de la llum i altres formes de radiació electromagnètica i són els més utilitzats en química analítica.

La espectroscòpia de fluorescència atòmica (AFS) és un dels mètodes més sensibles i selectius dels mètodes de d'anàlisi per espectroscòpia atòmica. S'utilitza per a la determinació de diferents elements contaminants del medi ambient, com el mercuri i elements amb els que es poden formar hidrurs (As, Se, Bi, Sb, Te, Ge, Sn i Pb).

El projecte es basarà en preparar un mètode per l'anàlisi d'arsènic en llixiviats. L'arsènic present en les mostres s'ha de tractar per tal de transformar-lo en l'hidrur arsina (AsH_3).

Per a això s'utilitzarà un mètode de generació d'hidrurs (mitjançant el qual les espècies d'As són reduïdes a As (III) i transformades a arsina) i un detector de fluorescència atòmica (AFS), per a la detecció de l'arsènic (arsina). L'avantatge de la volatilització com un hidrur gasós radica en la separació i l'enriquiment de l'analit i per tant, en una reducció o fins i tot l'eliminació completa d'interferències. Concretament es realitzarà mitjançant l'aparell Millennium Excalibur, (PSA).

4.1. Introducció històrica

Des de que Holak⁽¹⁾ en 1969 va aplicar per primera vegada la generació d'hidrurs per a la determinació d'arsènic utilitzant AAS, s'han publicat un gran nombre de treballs descrivint modificacions i optimitzacions de la tècnica. Encara que les principals investigacions es van dur a terme utilitzant AAS, molts elements també s'han estudiat utilitzant generació d'hidrurs seguit per la detecció amb AFS. Tsujii y Kuga⁽²⁾ en 1974 van ser els primers en descriure la generació d'hidrurs amb AFS no dispersiu (amb un DL de 2 ng per l'anàlisi d'arsènic). Thompson⁽³⁾ en 1975 va ser el primer en aplicar un sistema AFS dispersiu per a la determinació d'arsènic, seleni, antimoni i tel·luri després de la generació d'hidrurs.

L'arsènic va ser el primer element que es va determinar mitjançant la tècnica AFS. Azad⁽⁴⁾ descriu un procediment per a la determinació d'arsènic en "sòl digerit" en el qual estava generada l'arsina amb NaBH_4 , va passar per una flama d'argó-hidrogen i un senyal de fluorescència atòmica, excitat per una EDL modulada, i mesurat utilitzant AFS no dispersiu. La majoria dels treballs publicats utilitzat en el passat una EDL com la font d'excitació perquè aquest tipus de llum ofereix unes intenses i estretes línies. No obstant això, la EDL és sovint impredecible i requereix control de temperatura acurat per aconseguir bona estabilitat. Una BDHCL sembla ser una fiable font d'excitació d'alta intensitat i aquest tipus de llum ha estat utilitzat en instruments comercials d'AFS. Corns⁽³⁾ descriu un sistema AFS de generació d'hidrurs amb flux continu completament automatitzat per la determinació d'elements que formen hidrurs, principalment arsènic i seleni. Es va utilitzar una flama d'argó-hidrogen com l'atomitzador i un BDHCL com a font d'excitació. L'hidrogen per la flama era químicament

generada com un subproducte de la reducció del NaBH_4 . Les longituds d'ona de fluorescència d'interès van ser seleccionades utilitzant un filtre d'interferència. Un PMT va ser utilitzat com el detector.

4.2. Especiació de l'As

Fins a l'any 2000 s'havien trobat al voltant d'una dotzena de compostos d'arsènic en mostres ambientals. Els nombrosos estudis sobre la toxicitat i la biogeoquímica de l'arsènic representen clarament la importància de l'especiació química d'aquest element. Per determinar aquestes diferents formes d'arsènic en mostres ambientals s'ha d'utilitzar una tècnica poderosa de separació, com ara HPLC.

La generació d'hidrurs seguit per purga i trampa AFS també es pot utilitzar per a la especiació d'arsènic que formen hidrurs, com ara arsenit, arsenat, DMAA i MMAA (compostos metilats d'As). S'ha d'utilitzar un procés de generació d'hidrurs a pH selectiu.

Aquest procediment comprèn dos passos. En primer lloc, arsenit es redueix a AsH_3 amb NaBH_4 a pH 6.

El producte s'extreu de la solució i es recull amb una trampa refredada en nitrogen líquid. Es deixa llavors que la trampa s'escalfi a temperatura ambient i l'arsina s'allibera en el sistema AFS per a la detecció. En segon lloc, l'arsenat, DMAA, i MMAA en la solució de mostra es redueixen a les arsines corresponents a pH 1, seguit de la purga i la detecció amb AFS.

A partir d'estudis teòrics d'especiació es pot conèixer també les formes més comunes de l'As (Figura 4.1).

$$[\text{AsO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 5.00 \mu\text{M}$$

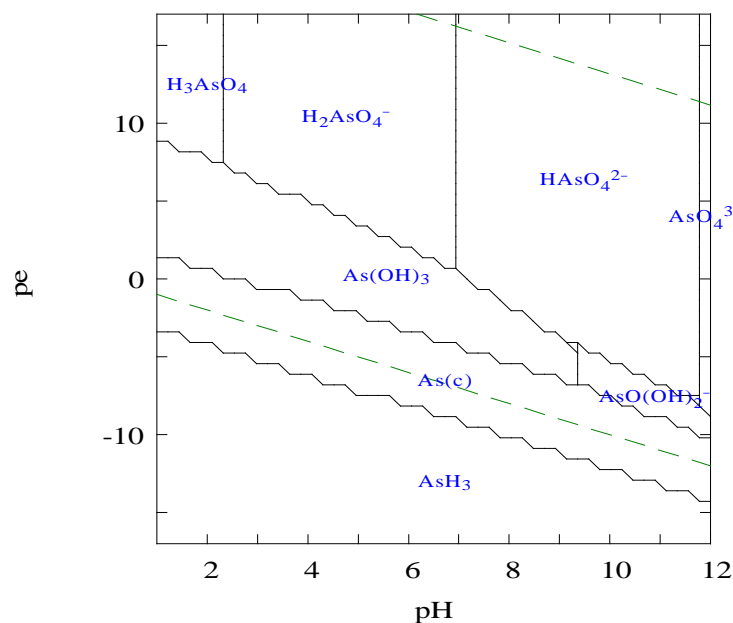


Figura 4.1. Diagrama d'especiació de l'arsènic

Com es pot veure en el diagrama d'especiació, per tal d'obtenir l'arsina a partir de qualsevol espècie d'arsènic s'ha de fer primer una reducció de tot l'arsènic (V) present en la mostra a arsènic (III). En el mètode analític que es desenvolupa, la primera reducció es fa utilitzant àcid ascòrbic, seguit d'una reducció del potencial, mitjançant el tetrahidroborat de sodi, tot això en un medi àcid, aconseguit afegint àcid clorhídric.

Encara que diverses reaccions de metall-àcid (per exemple Zn- HCl) s'han utilitzat com un medi de produir hidrurs (Mètode Marsh), el NaBH_4 s'utilitza actualment en exclusiva. Mitjançant l'ús de NaBH_4 como el reductor, la tècnica és fàcil d'automatitzar, ja que només es treballa amb solucions, assolint-se un alt rendiment de la mostra.

L' arsenit es redueix a AsH_3 amb NaBH_4 a pH 6 seguint la següent reacció (4.1).



4.3. Generació d'hidrurs

El tractament esmenat abans consisteix en diluir la mostra en aigua, juntament amb àcid clorhídric i una dissolució de iodur de potassi i àcid ascòrbic (Solució 2). A continuació es bombegen una dissolució de tetrahidroborat de sodi amb hidròxid de sodi (Solució 1) i la solució preparada anteriorment amb la mostra cap a l'aparell. Aquestes dues dissolucions arriben a un nus on es mesclen abans d'arribar a l'aparell. A continuació es mostra el muntatge experimental⁽⁵⁾ (Figura 4.2).

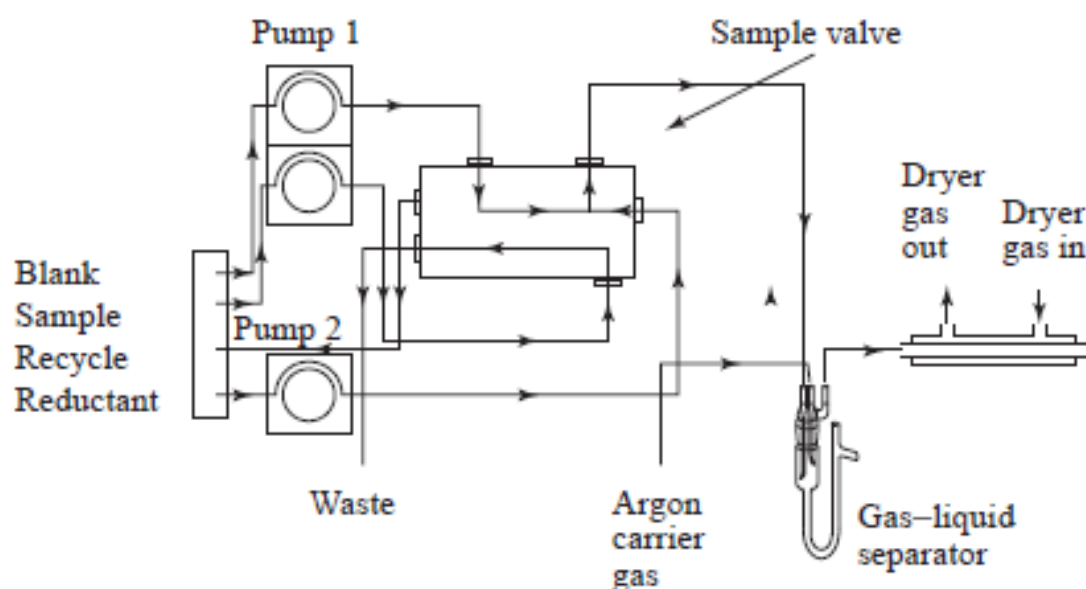


Figura 4.2. Muntatge experimental per a la creació d'arsina

En el muntatge la Solució 1 es nombra com "Reductant". També es pot veure una vàlvula (senyalada amb una fletxa) que deixa passar la dissolució de la mostra o el blanc, que es mesclarà amb la Solució 1. Després del nus es veu com la mescla va a parar a un separador gas-

líquid. L'argó arrossega l'arsina sortint per d'alt i s'envia a l'aparell passant abans per un refredador.

Una vegada que l'arsina (AsH_3) s'ha format i conduït fora de la solució, pot ser alliberada directament amb un gas inert com l'argó fins l'atomitzador, en el que és excitat per una font fluorescent i es mesura mitjançant un detector com el PMT. L'hidrur produït pot ser recollit primer en una trampa refredada en nitrogen líquid abans d'escalfar-lo fins a vaporitzar-lo per fer la mesura. La configuració d'aquest disseny és similar a la utilitzada en la purga i sistema de trampes per a la determinació de mercuri.

4.4. Detecció

El detector AFS consta d'una làmpada emissora, un atomitzador, un selector de longitud d'ona, un detector i un lector (Figura 4.3).

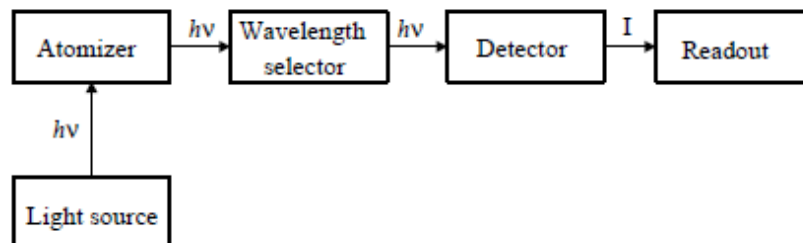


Figura 4.3. Diagrama esquemàtic de l'aparell

4.4.1. Emissor

L'emissor (Light source) que utilitza l'aparell de PSA és una làmpada de rajos catòdics, BDHCL (Figura 4.4). La làmpada consisteix en un ànode muntat darrere d'un càtode cilíndric. Entre l'ànode i el càtode es produeix una primera descàrrega on s'exciten els àtoms d'interès. Després es produeix una segona descàrrega o impuls entre l'emissor d'electrons i l'ànode, que passa a través del núvol d'àtoms de la descàrrega primària. L'ús de l'emissor d'electrons d'alta eficiència permet el funcionament de la descàrrega secundària, que minimitza l'error en la lectura.

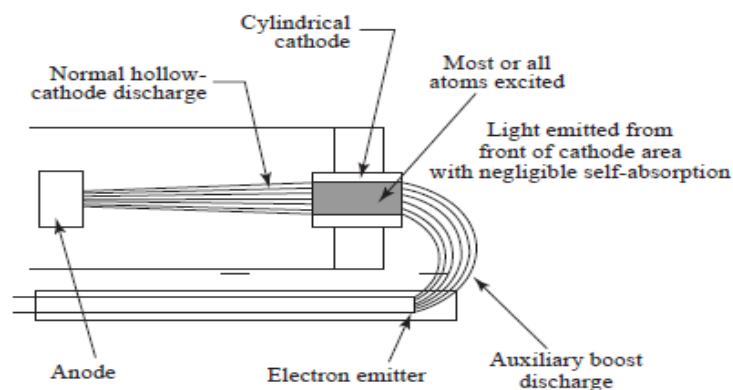
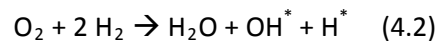


Figura 4.4. Diagrama esquemàtic del BDHCL

Com a font emissora s'ha utilitzat històricament una EDL, però era imprevisible i requeria un control de la temperatura acurat per aconseguir una bona estabilitat. Per això es van començar a utilitzar les BDHCL, que semblaven ser una fiable font d'excitació d'alta intensitat i aquest tipus de làmpades han estat utilitzades en instruments comercials d'AFS.

4.4.2. Atomitzador

Encara que de vegades s'ha utilitzat un atomitzador electrotèrmic, l'atomitzador de flama de difusió d'argó-hidrogen es l'opció habitual degut al baix fons de radiació, fàcil descomposició d'hidrurs en una flama de baixa temperatura, i el baix efecte de refredament en la flama d'argó. L'atomització es duu a terme degut als radicals lliures (OH^* i H^*) produïts en la zona de reacció primària de la flama d'acord amb la reacció següent (4.2).



On l'oxigen prové de l'aire i l'hidrogen de la generació d'hidrurs.

L'atomitzador que utilitza l'aparell de PSA utilitza l'argó generalment com a gas portador i l'hidrogen (generat en la formació d'arsina) s'utilitza com a gas combustible. La temperatura de la flama d'argó-hidrogen-aire oscil·la des de 280 fins a 850 °C, depenent de la regió de flama seleccionada. Aquest atomitzador s'utilitza molt per l'anàlisi d'elements mitjançant la formació d'hidrurs. La difusió de la flama emet molt poca radiació de fons sobre la regió de longitud d'onda d'interès, i els compostos d'hidrurs són fàcils de descompondre en una flama a baixa temperatura. Corns⁽³⁾ ha investigat recentment quatre tipus diferents d'atomitzadors de flama de difusió per l'anàlisi d'arsènic mitjançant la generació d'hidrurs amb la tècnica de fluorescència atòmica. Es van obtenir senyals de fluorescència atòmica només en presència de flames d'argó-hidrogen. L'atomització a temperatura baixa (aproximadament 800 °C) no es deu a la descomposició tèrmica, sinó als radicals lliures en la flama.

L'atomitzador més utilitzat és el de flama d'acetilè en una atmosfera inerta. Sense utilitzar el gas inert, la flama d'acetilè exhibeix alta emissió de fons degut als radicals presents en la zona de reacció secundària (OH , C_2 , CH , CN) que resulta en límits de detecció pobres. Per impedir la influència de l'atmosfera circumdant en els gasos de la flama, la zona de reacció secundària pot ser desplaçada lluny de la zona de reacció primària, estenent així la regió de zona interconal, que es la part més utilitzada de la flama per a la espectroscòpia. La separació de la zona de reacció secundària pot efectuar-se utilitzant els gasos inerts nitrogen o argó.

4.4.3. Selector de longitud d'ona

Com qualsevol altra tècnica, l'AFS sofreix interferències. No obstant, la sensibilitat del sistema AFS permet la dilució de la mostra de manera que les interferències es redueixen significativament. La interferència espectral no és un problema pel mètode AFS perquè l'analit passa per l'atomitzador com un hidrur gasos, mentre que la resta roman en el recipient de reacció. Actualment en la majoria de detectors de AFS no dispersius utilitzats, s'instal·la un filtre d'interferències entre l'atomitzador i el PMT, per reduir el fons de la flama i de les emissions de la font d'excitació. El fons de la flama també es pot minimitzar escollint cabals adequats dels gasos.

La senzillesa dels espectres de fluorescència atòmica fa que l'aïllament i la detecció de la fluorescència atòmica sigui més fàcil que en altres tècniques de espectrometria atòmica, tals com AAS y AES. Com a selectors de longitud d'ona s'utilitzen monocromadors i filtres d'interferències. Els requisits per a la selecció de longitud d'ona depèn de la font de llum utilitzada. Els monocromadors de baixa dispersió o sistemes no dispersius poden ser utilitzats amb fonts convencionals (HCL o EDL) o excitació làser. Els instruments no dispersius són simples, barats i fàcilment adaptables a anàlisis multi-elementals. També tenen un alt rendiment d'energia i per tant una alta sensibilitat. En canvi, per adonar-se d'aquests avantatges, és necessari que la sortida de la font estigui lliure de contaminants procedents d'altres elements i sense radiació de fons significativa. En la majoria dels instruments, s'utilitza un filtre situat entre la font i el detector per eliminar el fons de radiació.

L'aparell de PSA utilitza un filtre multi-reflectància per aconseguir l'aïllament de la longitud d'ona d'interès i la reducció de les interferències provinents de les emissions de la flama. Aquests filtres transmeten radiació en la banda de l'espectre desitjat i eliminen la radiació que queda fora d'aquesta banda mitjançant interferència destructiva.

4.4.4. Detector

La radiació de fluorescència es detecta generalment amb un tub fotomultiplicador, PMT, com en molts altres espectròmetres. Els PMTs són molt sensibles a UV i la radiació visible i té una resposta extremadament ràpida.

L'aparell de PSA utilitza un PMT. Els PMT consten de un fotocàtode semicilíndric i uns elèctrodes anomenats dínodes. Els electrons que s'emeten des del càtode són accelerats cap al primer dínode on, al impactar contra la superfície del dínode es creen més electrons, anomenats electrons secundaris que, a la vegada, són accelerats cap al segon dínode. Entre el càtode i el dínode i entre dínodes hi ha una diferència de potencial de entre 90 i 100 volts. Després de repetir el procés en cadascun dels dínodes, per cada fotó incident s'originen entre 10^5 i 10^7 electrons. Finalment aquests electrons es recullen en un ànode, que proporciona una corrent que s'amplifica electrònicament i es pot mesurar.

4.5. Paràmetres analítics

El registre obtingut en l'anàlisi d'arsènic es presenta a continuació (Figura 4.5).

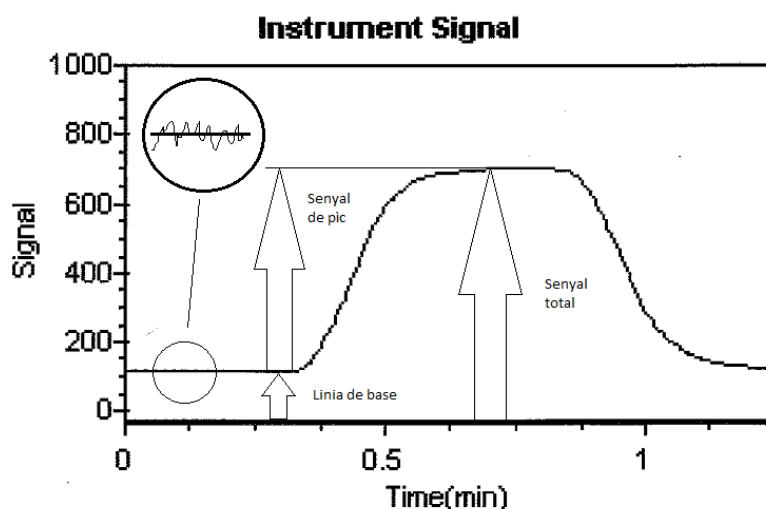


Figura 4.5. Gràfic de la resposta de l'aparell

La línia de base que apareix al gràfic correspon a la resposta de l'aparell al blanc, fins que entra la mostra a l'aparell i s'aprecia una pujada en el senyal, que arriba a un pic, i després torna a entrar el blanc i retorna al valor inicial. L'aparell ens retorna el valor del senyal de pic i no del senyal total, per tant, el valor de la línia de base no té cap influència en els resultats.

També es mostra un zoom sobre la línia de base que mostra el soroll del blanc de fons, que més endavant s'analitzarà.

Els càlculs dels paràmetres analítics⁽⁶⁻⁷⁾ següents s'efectuen sobre aquest senyal de pic.

4.5.1. Límit de detecció

Es defineix com la quantitat mínima mesurable amb una certesa estadística raonable. S'utilitzen 2 mètodes diferents per al càlcul.

· Mètode 1: A partir de la recta de calibratge (Figura 4.6).

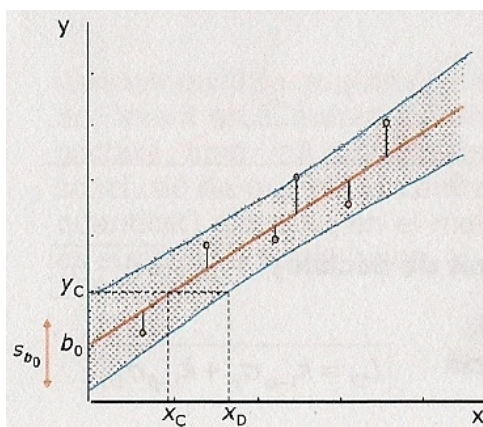


Figura 4.6. Recta de calibratge obtinguda amb els punts senyalats

Primer es calcula y_C mitjançant la següent equació (4.3).

$$y_C = b_0 + k_D s_{b_0} \quad (4.3)$$

On k_D és un coeficient que depèn del paràmetre α , que defineix la probabilitat d'error (cua de la normal). Per a un valor de $\alpha = 0,0014 \rightarrow k_D = 3$ i s_{b_0} és la desviació de l'ordenada en l'origen (b_0).

I amb aquest valor es troba el límit de detecció (DL) (4.4).

$$DL = x_C = \frac{y_C - b_0}{b_1} = \frac{3s_{b_0}}{b_1} \quad (4.4)$$

On b_1 és el pendent de la recta de calibratge obtinguda.

· Mètode 2: Clàssicament es realitzaven repetides mesures del senyal d'un blanc, que segueixen una distribució normal, i es calculava la mitjana (y_{bl}) i la desviació estàndard (s_{bl}). Es definia llavors el límit de detecció del senyal de detecció (y_D) mitjançant la fórmula (4.5):

$$y_D = y_{bl} + k_D s_{bl} \quad (4.5)$$

Finalment es calculava el límit de detecció (DL) amb la següent equació (4.6):

$$DL = x_D = \frac{3s_{bl}}{b_1} \quad (4.6)$$

On b_1 és el pendent de la recta de calibratge.

Tots aquests paràmetres es poden veure en el següent gràfic (Figura 4.7).

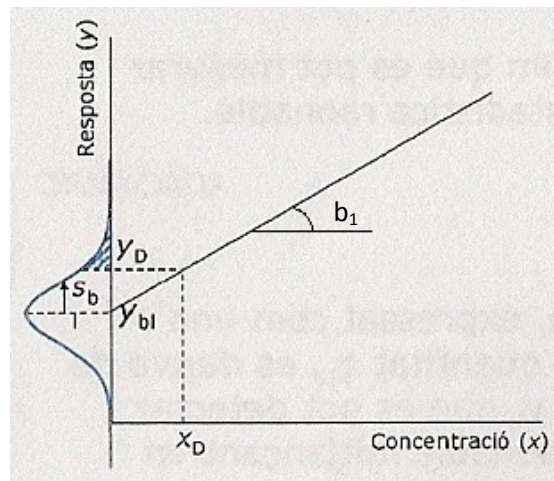


Figura 4.7. Gràfic concentració-resposta

4.5.2. Límit de quantificació

És un paràmetre de qualitat que indica la capacitat d'un procediment de mesura químic de quantificar adequadament la concentració de l'analit. Com per al càlcul del DL, s'utilitzen 2 mètodes diferents.

· Mètode 1: A partir de la recta de calibratge.

Utilitza les mateixes equacions que per al DL amb la diferència que per al QL s'utilitza una $k_Q=10$ (4.7-4.8).

$$y_C = b_0 + k_Q s_{b_0} \quad (4.7)$$

$$QL = x_C = \frac{y_C - b_0}{b_1} = \frac{10 s_{b_0}}{b_1} \quad (4.8)$$

· Mètode 2: A partir de repetides mesures del senyal d'un blanc.

Utilitza les mateixes equacions que per al DL amb la diferència que per al QL s'utilitza una $k_Q=10$ (4.9-4.10).

$$y_D = y_{bl} + k_Q s_{bl} \quad (4.9)$$

$$QL = x_D = \frac{10 s_{bl}}{b_1} \quad (4.10)$$

Els límits de quantificació es poden definir també a partir d'una determinada precisió i exactitud del senyal.

4.5.3. Interval de linealitat

Es defineix com l'interval de concentracions de l'analit en el qual el mètode analític proporciona una resposta proporcional a la concentració de l'analit.

Així, a partir de mesures de mostres amb diferent concentració de l'analit, es poden aproximar els resultats a una recta en el gràfic resposta-concentració (Figura 4.8).

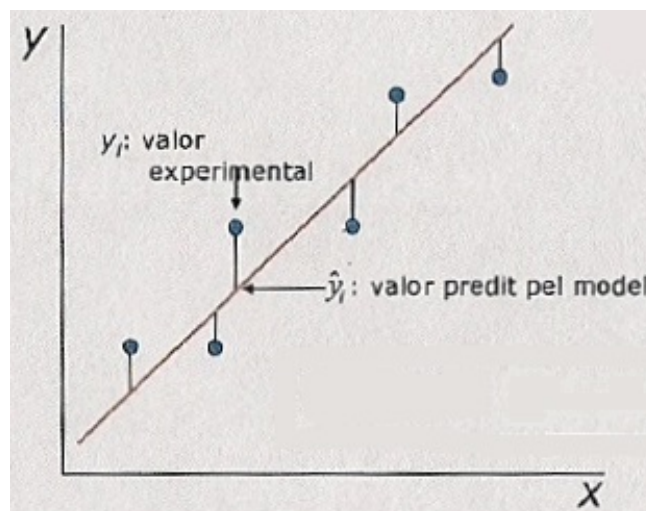


Figura 4.8. Recta de calibratge obtinguda amb els punts representats en el gràfic concentració-resposta

En el gràfic (Fig. 8) es pot veure com les dades recollides no estan sobre la recta de calibratge. La diferència entre el valor experimental (y_i) i el valor predit pel model (\hat{y}_i) es defineix com a residual (e_i) (4.11).

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (4.11)$$

La recta de calibratge s'obté de la següent forma (4.12):

$$y = b_0 + b_1x + e \quad (4.12)$$

On e és l'ordenada en l'origen i la pendent de la recta de calibratge.

Els paràmetres d'ajust s'obtenen mitjançant el mètode de mínims quadrats (OLS) consisteix en minimitzar l'error amb el següent criteri (4.13).

$$\min \sum_i e_i^2 \quad (4.13)$$

Per a validar el model de la recta de calibratge s'utilitza el gràfic de residuals (Figura 4.9).

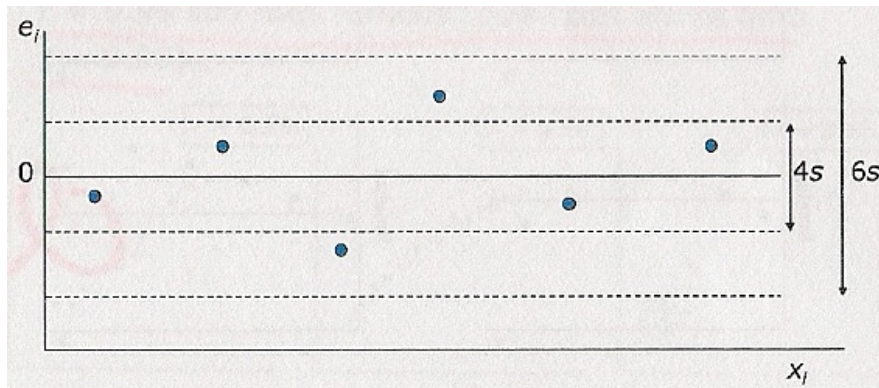


Figura 4.9. Gràfic de residuals

Per a que el model sigui vàlid s'ha d'observar que:

1. El nombre de residuals positius és aproximadament igual al de negatius.
2. Els residuals estiguin distribuïts aleatòriament.
3. Els residuals tenen aproximadament el mateix valor absolut.
4. Els residuals no mostren tendències (Figura 4.10).

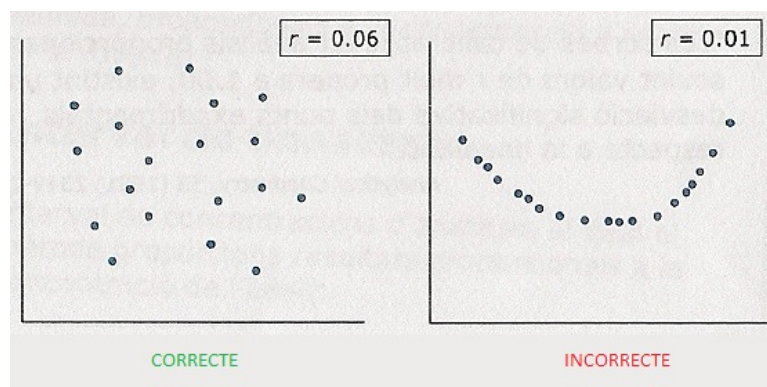


Figura 4.10. Gràfics de residuals sense i amb tendència respectivament

Per determinar la qualitat de la regressió s'utilitza el coeficient de correlació (r). Aquest coeficient determina la relació entre dues variables i es calcula de la següent forma (4.14).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.14)$$

On $-1 \leq r \leq 1$.

Si els punts del model de calibratge segueixen una recta, llavors $r \approx 1$ (o -1). Un coeficient de correlació elevat no implica necessàriament un bon ajust de les dades (Figura 4.11), s'ha de contrastar amb els residuals per acabar de validar el model.

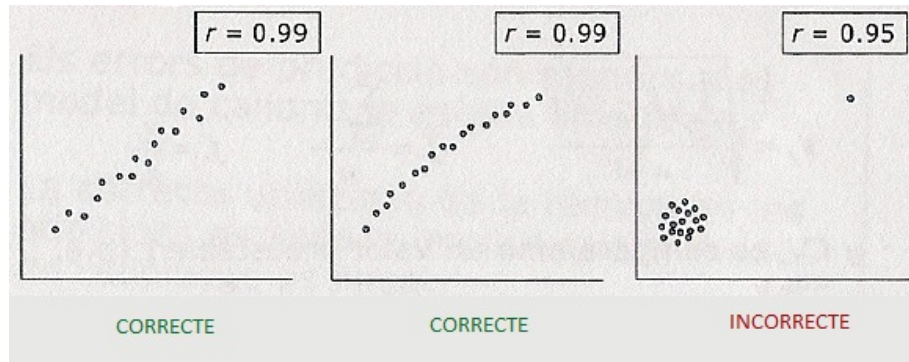


Figura 4.11. Coeficients de correlació obtinguts amb els punts del gràfic

Existeixen altres comprovadors de la linealitat com el coeficient de variació dels factors de resposta (CV_f) que es calcula en percentatge amb la següent expressió (4.15).

$$CV_f (\%) = \frac{S_f}{\bar{f}} \cdot 100 \quad (4.15)$$

On:

$$S_f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f_i - \bar{f})^2}{n-1}} \quad (4.16)$$

$$\bar{f} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i}{n} \quad (4.17)$$

$$f_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.18)$$

Aquest coeficient es compara amb un valor preestablert (per exemple del 5%).

4.5.4. Sensibilitat

El concepte de sensibilitat (S) ho va definir IUPAC⁽⁸⁾ com el canvi en la resposta d'un instrument de mesura dividit per el corresponent canvi en l'estímul (4.20).

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} \approx b_1 \quad (4.20)$$

A continuació es mostra un gràfic on es pot apreciar el concepte i es veu com es pot aproximar al valor de la pendent de la recta de calibratge (Figura 4.12).

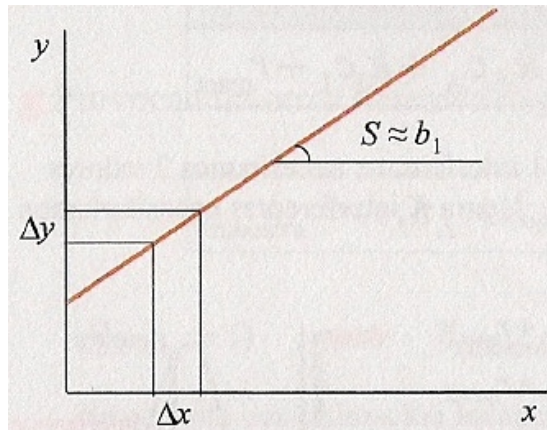


Figura 4.12. Gràfic concentració-resposta

4.5.5. Repetibilitat

IUPAC⁽⁸⁾ ho defineix com el grau de concordança entre els resultats independentment obtinguts amb el mateix mètode, el mateix material i en les mateixes condicions: el mateix analista, mateix aparell, mateix laboratori i en el mateix dia (Valors intradia).

La mesura de la repetibilitat és la desviació estàndard de les mesures obtingudes nombrat amb el terme de "repetibilitat".

4.5.6. Reproductibilitat

IUPAC⁽⁸⁾ defineix reproductibilitat com el grau de concordança entre els resultats independents obtinguts amb el mateix mètode de presa de mostra, però en condicions diferents: diferents operadors, diversos aparells, diferents laboratoris i/o en dies diferents (Valors interdia).

La mesura de la reproductibilitat és la desviació estàndard de les mesures obtingudes nombrat amb el terme de "reproductibilitat".

4.5.7. Exactitud

Es defineix exactitud com la diferència entre el valor obtingut d'una mostra i el valor real. En aquest projecte s'agafa com a valor real la mitjana del senyal de les mostres. Es calcula en percentatge amb la següent expressió (4.19).

$$E(\%) = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Valor mitjà}}{\text{Valor mitjà}} \cdot 100 \quad (4.19)$$

5. Objectius

Els objectius d'aquest projecte es centren en obtenir els diferents paràmetres de l'aparell Millennium Excalibur (límit de detecció, límit de quantificació, interval de linealitat, etc.) per avaluar la determinació de la concentració d'arsènic en mostres de lixiviats a partir de patrons d'arsènic.

A més es farà un estudi secundari avaluant aspectes com la matriu de les mostres sobre el senyal, variant el fons d'aquesta matriu.

6. Materials i mètodes

A continuació es llisten els reactius, patrons, aparells i material de laboratori que han estat necessaris per a la realització del projecte.

6.1. Reactius i patrons

6.1.1. Reactius

- Aigua desionitzada Milli-Q (H₂O).
- Àcid clorhídric per anàlisi, ACS, ISO (concentració màxima d'arsènic de 0,000001%) al 37% en massa (HCl). Scharlau⁽⁹⁾.
- Àcid clorhídric per anàlisi de traces (concentració màxima d'arsènic de 0,5 ppb) al 37% en massa (HCl). Scharlau.
- Hidròxid de sodi puríssim (NaOH). Scharlau.
- Tetrahidroborat de sodi (concentració màxima d'arsènic de 0,05 mg/kg) (NaBH₄). Fluka⁽¹⁰⁾.
- Àcid ascòrbic per anàlisi, ACS, ISO (C₆H₈O₆). Scharlau.
- Iodur de potassi per anàlisi, ACS, ISO (concentració màxima d'arsènic de 0,00001%) (KI). Scharlau.
- Argó (Ar).

6.1.2. Patrons (Solucions A)

- A1: Solució patró de 1.000 mg/l d'arsènic III (As₂O₃ en HNO₃ 2%). Scharlau.
- A2: Solució patró de 1.000 mg/l d'arsènic V (As₂O₅ en H₂O). Fluka.

6.2. Obtenció de les dissolucions

6.2.1. Solució 1

Dissoldre 7 g de tetrahidroborat de sodi en 500 ml d'aigua utilitzant una sabatilla. Afegir 4 g d'hidròxid de sodi i diluir fins a 1.000 ml amb aigua. Preparar diàriament i no tapar.

6.2.2 Solució 2

Dissoldre 25 g de iodur de potassi i 5 g d'àcid ascòrbic en aproximadament 40 ml d'aigua. Diluir fins a 50 ml amb aigua. Preparar diàriament.

6.2.3. Blanc

Normal: Preparar una solució de 1 l amb 300 ml d'àcid clorhídric per anàlisi ACS ISO, 20 ml de la Solució 2 i enrasar als 1.000 ml amb aigua. Al estar preparat amb la Solució 2 se suposa la mateixa caducitat d'1 dia.

Ultrapur: Preparar una solució de 1 l amb 300 ml d'àcid clorhídric per anàlisi de traces, 20 ml de la Solució 2 i enrasar als 1.000 ml amb aigua. Al estar preparat amb la Solució 2 se suposa la mateixa caducitat d'1 dia.

6.2.4. Patrons mare

Patrò mare de 10 ppm: Diluir 1 ml de la Solució A en 100 ml amb blanc. Preparar setmanalment.

Patrò mare de 1 ppm: Diluir 10 ml del patrò mare de 10 ppm en 100 ml amb blanc. La caducitat d'aquest patrò no és coneguda, estarà compresa entre la setmana del patrò de 10 ppm i el dia dels patrons diluïts.

6.2.5. Patrons diluïts

Dilucions del patrò mare. Diluir amb blanc. Preparar diàriament.

Per a la realització del projecte s'ha elaborat el següent arbre de dilució (Figura 6.1).

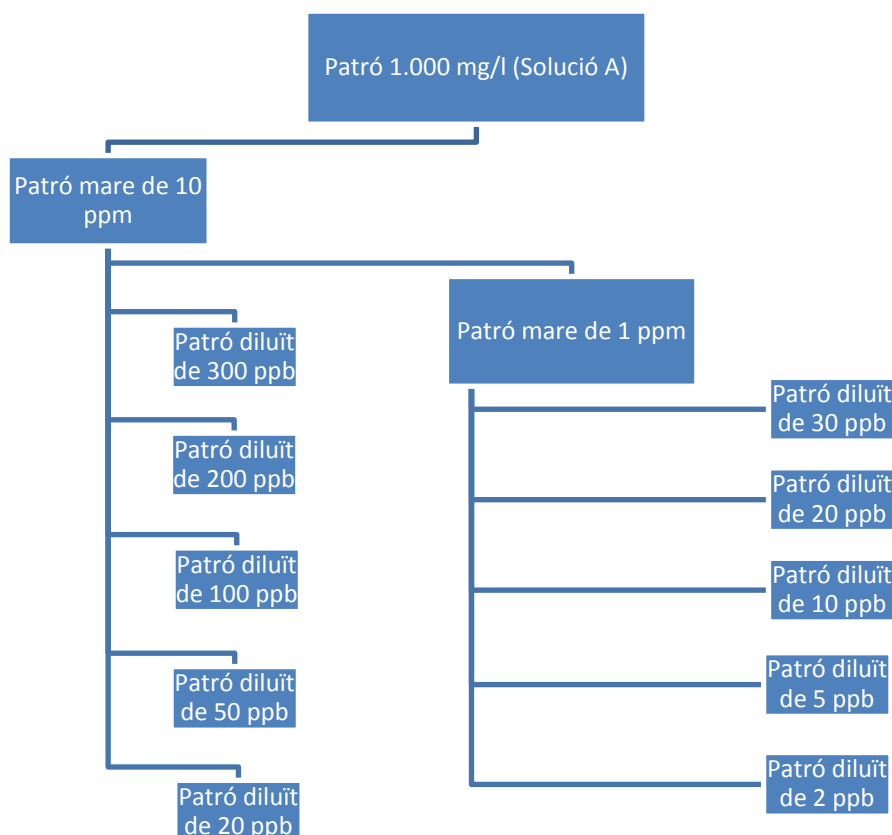


Figura 6.1. Arbre de dilució dels patrons d'As (III) i (V)

6.3. Aparells

- Aparell de fluorescència atòmica (Millennium Excalibur, PSA) (Figura 6.2) i esquema amb tots els elements⁰ (Figura 6.3).



Figura 6.2. Aparell Millennium Excalibur

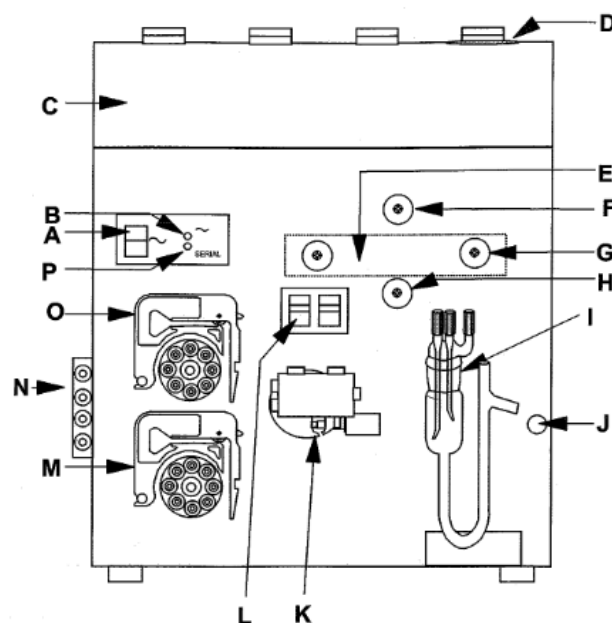


Figura 6.3. Esquema de l'aparell Millennium Excalibur

Taula 6.1. Elements de l'esquema 6.3

	Element	Descripció
A	Botó d'encesa	Permet l'encesa i apagada de l'aparell
B	LED indicatiu d'encesa	Aquest LED s'encén quan l'aparell està endollat a la corrent i encès amb l'element A
C	Tapa superior	Permet l'accés als instruments òptics de l'aparell
D	Sortida d'aire	Port de sortida del residu del gas de mostra analitzat
E	Sortida del sistema assecador	Port de sortida del sistema assecador
F	Entrada de la mostra	Port d'entrada de la mostra al detector
G	Entrada del sistema assecador	Port d'entrada de la mostra al sistema assecador
H	Sortida del gas portador	Port de sortida del gas portador que es connecta al GLS
I	GLS	Separador Gas/Líquid tipus ME
J	Canal de residus	Canal que travessa la carcassa de l'aparell i porta els residus líquids a la part posterior de l'aparell per a la seva recollida
K	Vàlvula de mostreig	Vàlvula que permet el pas de la mostra o el blanc cap al GLS. Quan està en posició de mostreig recicla el blanc i envia la mostra al GLS. Quan no està en posició de mostreig envia la mostra al canal de residus i el blanc al GLS
L	Connexions de la vàlvula de mostreig	Connexions elèctriques per la vàlvula de mostreig. La polaritat no importa
M	Bomba peristàtica 2	Bomba peristàtica de velocitat variable utilitzada per bombejar el reductant (Solució 1)
N	Col·lector de líquids	Serveix per a la connexió dels reactius i la mostra
O	Bomba peristàtica 1	Bomba peristàtica de velocitat variable utilitzada per bombejar el blanc i la mostra
P	Serial	LED que al encendre's indica un error en l'aparell

- Bomba peristàtica (Minipuls 3, Gilson) (Figura 6.4).



Figura 6.4. Muntatge final incorporant la bomba peristàtica

- Bomba de buit (N 820.3 FT.18, KNF) i muntatge de filtració.
- Micropipeta (04E56480, Transferpette).
- Balança analítica (PRACTUM513-1S, Sartorius).
- Aparell ICP-MS (Fundació CTM de Manresa).

6.4. Material fungible

- Tubs per les bombes de diàmetre intern de 0,8 mm per als utilitzats en l'aparell Millennium Excalibur i de 1,65 mm en la bomba peristàtica Gilson.
- Membranes de filtració de 0,45 μm de nylon.
- Pipeta Pasteur.
- Espàtula.
- Matràs aforat de 50, 100, 250, 500, 1.000 i 2.000 ml.
- Vas de precipitats.
- Sabatilla pesada.
- Guants de plàstic.
- Puntetes de pipetes.

7. Procediment experimental

7.1. Procediment general

Sempre es prepararan les dissolucions en el mateix ordre per tal d'optimitzar el temps:

1. Preparar 0,5 litres de la Solució 1 i deixar filtrant al buit (6.2.1).
2. Preparar la Solució 2 (6.2.2).
3. Preparar 2 litres de blanc normal (6.2.3).
4. Preparar els patrons mare (6.2.4).
5. Preparar els patrons diluïts (6.2.5).

A l'hora d'utilitzar l'aparell es farà també sempre el mateix procediment, on els elements que es nombren es poden veure en l'apartat 6.3 (Figura 6.2):

1. Es col·loquen els tubs en les bombes i es fixen amb les pinces.
2. Es deixa passar aigua durant 5 minuts pels 3 canals per comprovar que les bombes i els tubs funcionen bé.
3. Es col·loquen els canals en les seves respectives dissolucions (2 en el blanc, 1 en la Solució 1 i el de mostra es deixa en aigua).
4. Obrir el gas (fins a la pressió de 2,5 bar a l'entrada de l'aparell).
5. Activar les bombes. La bomba peristàtica 1 de l'aparell (Taula 6.1) amb el tub de color verd proporciona un cabal de 9 ml/min. La bomba peristàtica 2 de l'aparell (Taula 6.1) està espatllada i s'ha utilitzat una bomba peristàtica externa per tal de suplir-la, amb un cabal de aproximadament 4,5 ml/min, cabal que havia de subministrar la bomba que falla.
6. Quan es comencen a veure bombolles d'hidrogen en el separador gas-líquid encendre la flama (amb un encenedor per un forat en la part superior de l'aparell).
7. Preparar la seqüència i el mètode en el software mentre s'estabilitza la flama (mínim 5 minuts). Al principi de cada seqüència es passen 2 blancs amb l'opció autozero activat, en la finestra del mètode, per tal de fixar la línia de base del blanc de cada dia. Per treballar en el rang alt (0–400 ppb), el mètode s'ha de fixar un temps d'injecció (o d'anàlisi) de 5 segons i en el rang intermedi (0–40 ppb) de 15 segons, tal com indica el manual⁽¹¹⁾ (Taula 7.1).

Taula 7.2. Temps d'anàlisi per a cada rang

Rang	Rang de concentracions	Temps de retard	Temps d'injecció (anàlisi)	Temps de memòria
1 (alt)	0 - 400 ppb	10	5	40
10 (intermedi)	0 - 40 ppb	10	15	40
100	0 - 4 ppb	10	30	40
1000	0 - 0,2 ppb	10	30	40

Donat que el cabal de mostra és de 9 ml/min, s'analitzen uns volums de mostra de 0,75 ml en el rang alt i de 2,25 ml en el rang intermedi. La resta de rangs no s'estudiaran en aquest projecte.

Un cop executada la seqüència no es pot canviar el mètode, per tant, per desactivar l'autozero o canviar el rang, s'ha de deixar una fila en blanc dins de la seqüència on es vol canviar el mètode. Un cop s'ha canviat el mètode, s'elimina la fila en blanc i es torna a executar la seqüència.

8. Executar la seqüència.
9. Introduir el canal en la mostra quan aparegui l'avís en la pantalla i retirar quan acabi el temps de mostreig (s'escolta com la vàlvula s'obre i es tanca).
10. Posar el canal de mostra en aigua fins el següent mostreig.
11. Repetir les etapes 9 i 10 amb la següent mostra.
12. Al finalitzar l'anàlisi posar tots els canals en aigua durant 5 minuts (per netejar).
13. Afluixar la pinça i treure els tubs de les bombes.

7.2. Procediment per a cada experiment

A continuació es descriuen els experiments duts a terme per avaluar la qualitat dels anàlisis d'arsènic. S'ha comparat l'anàlisi de mostres sintètiques d'As (III) i As (V) sobre les que s'han realitzat els següents assaigs.

7.2.1. Rectes de calibratge amb As (III)

Donat que es treballarà amb l'aparell en dos rangs diferents, un rang alt i un intermedi, s'han realitzat dos arbres de dilució seguint el procediment general. El primer es realitza partint del patró mare de 10 ppm, obtenint uns patrons de concentració 300, 200, 100, 50 i 20 ppb, amb els quals s'obté la recta de calibratge del rang alt. El segon es construeix partint del patró mare de 1 ppm, obtenint uns patrons de concentració 30, 20, 10, 5 i 2 ppb, amb els quals s'obté la recta de calibratge del rang intermedi.

La seqüència es fixa igualment per als dos mètodes. Es selecciona l'opció "Nou calibratge" i s'introdueixen les concentracions dels patrons en ordre ascendent de concentracions (per evitar contaminar les menys concentrades amb les més concentrades) incloent com a primer patró el blanc amb concentració 0 (un total de 6 patrons), fent 2 repeticions per a cada patró.

A continuació es mostren unes captures de pantalla de la preparació de la recta de calibratge del rang intermedi i alt (Figures 7.1-7.2) i de la seqüència completa (Figura 7.3).

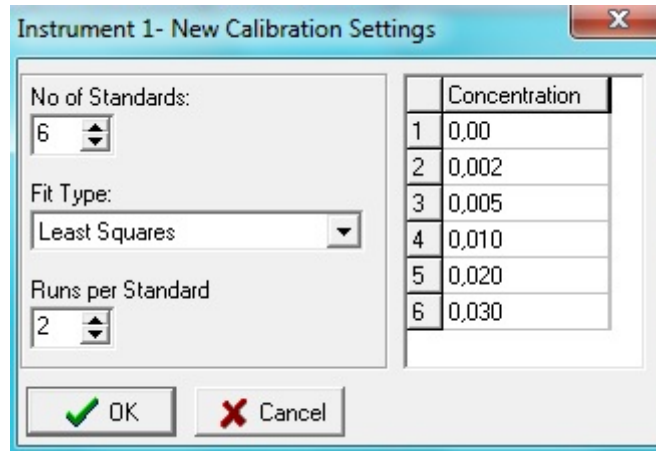


Figura 7.1. Configuració de la recta de calibratge del rang intermedi

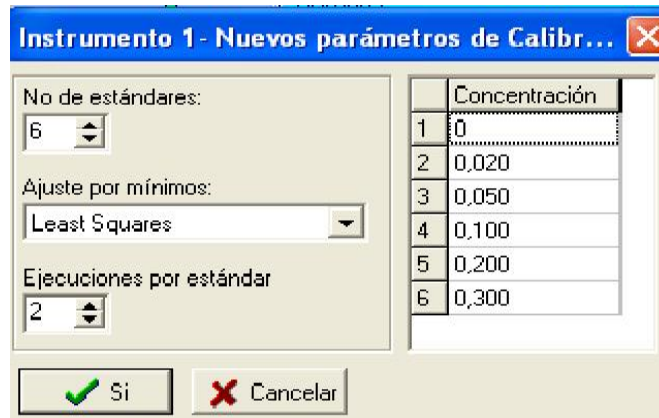


Figura 7.2. Configuració de la recta de calibratge del rang alt

Secuencia	Resultados	STOP	X	File	Print	Zoom	Help	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Analizado	Posición	Ejecuciones	Escribir	Nombre /Conc	ID/Acción	Masa / Min											
1	M	2	Blank Sub	Blanco	Autozero												
2																	
3	M	2	Cal	0	New Cal												
4	M	2	Cal	0,002													
5	M	2	Cal	0,005													
6	M	2	Cal	0,010													
7	M	2	Cal	0,020													
8	M	2	Cal	0,030													
9	▶																
10	M	2	Cal	0	New Cal												
11	M	2	Cal	0,020													
12	M	2	Cal	0,050													
13	M	2	Cal	0,100													
14	M	2	Cal	0,200													
15	M	2	Cal	0,300													
16																	

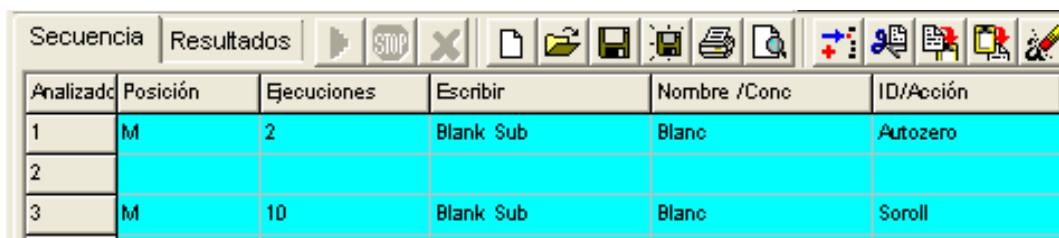
Figura 7.3. Seqüència d'obtenció de les rectes de calibratge

Per configurar les rectes de calibratge (Figures 7.1-7.2) s'utilitza l'eina encerclada en aquesta última imatge (Figura 7.3).

7.2.2. Límits de detecció i quantificació amb As (III)

S'han utilitzat dos mètodes. El primer utilitza les rectes de calibratge que s'obtingran segons l'apartat anterior. El segon mètode utilitza el soroll. Per poder aplicar el mètode del soroll, s'ha analitzat el blanc 10 cops per determinar la seva variabilitat.

A continuació es mostra una captura de la seqüència (Figura 7.4).



Analizado	Posición	Ejecuciones	Escribir	Nombre /Conc	ID/Acción
1	M	2	Blank Sub	Blanc	Autozero
2					
3	M	10	Blank Sub	Blanc	Soroll

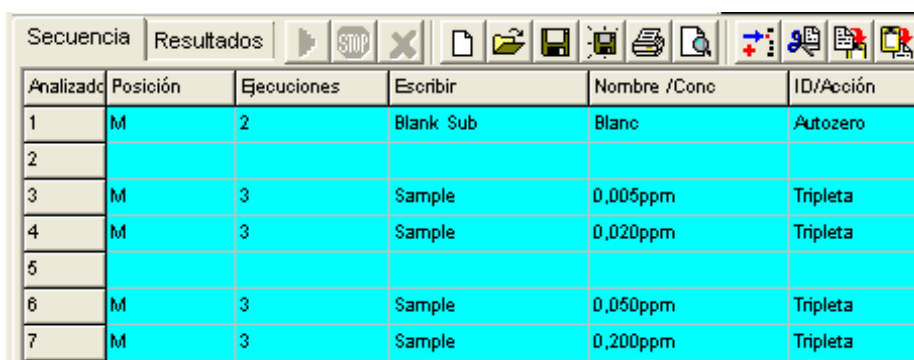
Figura 7.4. Seqüència d'anàlisi de blanc

Amb resultats màxims de concentracions de l'apartat de rectes calibratge i els límits de detecció es pot obtenir l'interval de linealitat.

7.2.3. Precisió i exactitud amb tripletes d'As (III)

Per saber si l'aparell és precís i exacte, es fan anàlisis de tripletes en dies diferents dels patrons de 5 i 20 ppb del rang baix i de 50 i 200 ppb del rang alt seguint el procediment general.

A continuació es mostra una captura de la seqüència (Figura 7.5).



Analizado	Posición	Ejecuciones	Escribir	Nombre /Conc	ID/Acción
1	M	2	Blank Sub	Blanc	Autozero
2					
3	M	3	Sample	0,005ppm	Tripleta
4	M	3	Sample	0,020ppm	Tripleta
5					
6	M	3	Sample	0,050ppm	Tripleta
7	M	3	Sample	0,200ppm	Tripleta

Figura 7.5. Seqüència d'anàlisi de tripletes

7.2.4. Caducitat dels productes amb As (III)

Per a estudiar la caducitat dels productes teòrics especificats en l'apartat 6.2 s'han realitzat diferents proves:

- P1: En la primera prova es van utilitzar el blanc (que conté la Solució 2) i la Solució 1 preparats dos dies abans enlloc de 24 h que és valor de caducitat de referència. Així comprovem simultàniament la caducitat dels dos reactius.

· P2: En la segona prova es va utilitzar el patró mare de 10 ppm passats 4 (no caducat) i 8 dies. Així es comprova si als 4 dies no ha caducat i el límit de caducitat d'una setmana.

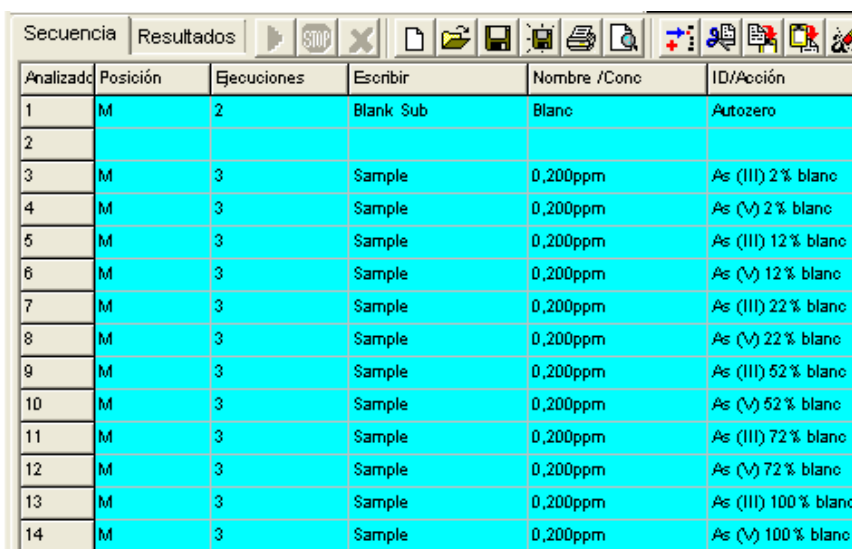
· P3: En la tercera prova, per calcular la caducitat del patró mare de 1 ppm, es va utilitzar el patró preparat 4 dies abans, i no el preparat el mateix dia. Així es comprova si el patró mare de 1 ppm té una caducitat més duradora que els patrons diluïts.

7.2.5. Efecte matriu (fons) amb As (III) i As (V)

Per a esbrinar l'efecte que té la matriu de les dissolucions, enrasades amb el blanc de fons com a procediment general, s'ha realitzat una prova enrasant patrons diluïts de la mateixa concentració d'As amb diferents proporcions de blanc i aigua. Es va realitzar l'experiment amb els dos patrons d'As, amb un 0,5%, 1%, 5%, 10% i 100% de blanc en la dissolució dels patrons de 50 ppb d'As (III) i amb un 2%, 12%, 22%, 52% i 100% de blanc en la dissolució dels patrons de 200 ppb d'As (V), fent dos anàlisis per a cadascuna de les mostres. S'utilitzen uns fons amb més blanc i els patrons diluïts més concentrats amb l'As (V) ja que es preveu que tindrà un major efecte, ja que l'As (V) s'ha de reduir a As (III) per a produir l'arsina.

S'ha realitzat una segona prova enrasant patrons diluïts de la mateixa concentració amb diferents proporcions de blanc i àcid clorhídric (amb la mateixa proporció que el blanc, però sense KI ni àcid ascòrbic). Es va realitzar l'experiment amb els dos patrons d'As, amb un 2%, 12%, 22%, 52%, 72% i 100% de blanc en la dissolució dels patrons de 200 ppb d'As (III) i As (V), fent tres anàlisis per a cadascuna de les mostres.

A continuació es mostra una captura d'aquesta última seqüència (Figura 7.6).



Anàlitzad	Posición	Ejecuciones	Escribir	Nombre /Conc	ID/Acción
1	M	2	Blank Sub	Blanc	Autozero
2					
3	M	3	Sample	0,200ppm	As (III) 2% blanc
4	M	3	Sample	0,200ppm	As (V) 2% blanc
5	M	3	Sample	0,200ppm	As (III) 12% blanc
6	M	3	Sample	0,200ppm	As (V) 12% blanc
7	M	3	Sample	0,200ppm	As (III) 22% blanc
8	M	3	Sample	0,200ppm	As (V) 22% blanc
9	M	3	Sample	0,200ppm	As (III) 52% blanc
10	M	3	Sample	0,200ppm	As (V) 52% blanc
11	M	3	Sample	0,200ppm	As (III) 72% blanc
12	M	3	Sample	0,200ppm	As (V) 72% blanc
13	M	3	Sample	0,200ppm	As (III) 100% blanc
14	M	3	Sample	0,200ppm	As (V) 100% blanc

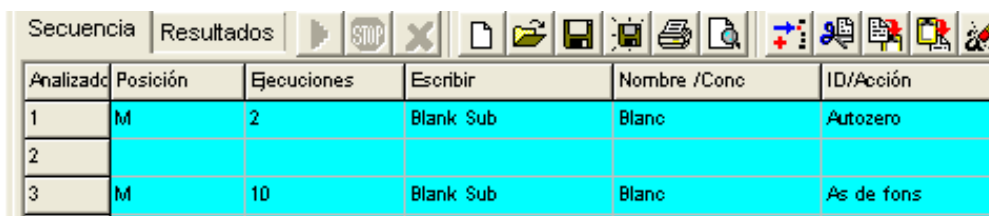
Figura 7.6. Seqüència d'anàlisi del fons

7.2.6. Contaminació d'As del fons

El blanc normal que s'utilitza com a fons es prepara amb l'àcid clorhídric per anàlisi ACS ISO, que conté un màxim de 0,000001% en massa d'As en dissolució, que equivaldria aproximadament a una concentració <4 ppb d'As en el fons del blanc.

En el cas d'un blanc ultrapur es partiria d'HCl amb un màxim de 0,5 ppb, que donaria una concentració <0,15 ppb en d'As en el fons del blanc. Per a estudiar si aquesta concentració es significativa, es passaran mostres del blanc normal, passant per l'aparell el blanc ultrapur, en comptes del blanc normal com especifica el procediment general, per comparar la diferència entre els dos blancs.

A continuació es mostra una captura de la seqüència (Figura 7.7).



Analizado	Posición	Ejecuciones	Escribir	Nombre /Conc	ID/Acción
1	M	2	Blank Sub	Blanc	Autozero
2					
3	M	10	Blank Sub	Blanc	As de fons

Figura 7.7. Seqüència d'anàlisi del blanc normal sobre el blanc ultrapur

7.2.7. Comparativa de tripletes As (III) vs As (V)

Per tal de comprovar que el mètode funciona igual de bé amb l'As (V) que amb el (III), es realitzaran anàlisis simultanis de tripletes de 5, 20, 50 i 200 ppb dels dos patrons. Es prepararan els patrons diluïts d'As (V) i (III) d'igual forma que s'ha explicat en el procediment general.

A continuació es mostra una captura de la seqüència (Figura 7.8).



Analizado	Posición	Ejecuciones	Escribir	Nombre /Conc	ID/Acción
1	M	2	Blank Sub	Blanc	Autozero
2					
3	M	3	Sample	0,005ppm	Tripleta As (III)
4	M	3	Sample	0,005ppm	Tripleta As (V)
5	M	3	Sample	0,020ppm	Tripleta As (III)
6	M	3	Sample	0,020ppm	Tripleta As (V)
7					
8	M	3	Sample	0,050ppm	Tripleta As (III)
9	M	3	Sample	0,050ppm	Tripleta As (V)
10	M	3	Sample	0,200ppm	Tripleta As (III)
11	M	3	Sample	0,200ppm	Tripleta As (V)

Figura 7.8. Seqüència d'anàlisi de tripletes aparellades d'As (III) i As (V)

7.2.8. Prova de les barreges d'As (III) i As (V)

Per a comprovar que la tècnica funciona es van passar dos patrons diluïts de 150 ppb, preparats amb 100 ppb d'As (V) i 50 ppb d'As (III) i viceversa. Els patrons es van preparar a partir dels patrons mare de 10 ppm, diluint 1 i 0,5 ml respectivament en 100 ml de dissolució, enrasada amb blanc com diu el procediment general.

A continuació es mostra una captura de la seqüència (Figura 7.9).



Analizado	Posición	Ejecuciones	Escribir	Nombre /Conc	ID/Acción
1	M	2	Blank Sub	Blanc	Autozero
2					
3	M	2	Cal	0	New Cal
4	M	2	Cal	0,020	
5	M	2	Cal	0,050	
6	M	2	Cal	0,100	
7	M	2	Cal	0,200	
8	M	2	Cal	0,300	
9	M	3	Sample	0,150ppm	0,100(III)+0,050(V)
10	M	3	Sample	0,150ppm	0,100(V)+0,050(III)

Figura 7.9. Seqüència d'anàlisi de les barreges d'As (III) i As (V) amb calibratge previ

7.2.9. Comparativa amb ICP-MS amb As (III) i As (V)

Durant la realització dels experiments, s'han enviat algunes mostres sintètiques a Manresa per analitzar-les utilitzant el mètode ICP-MS, amb la finalitat de contrastar les dades obtingudes amb l'aparell de fluorescència. Així es pot saber l'exactitud de l'aparell. En aquest experiments es van comparar també les barreges d'As (III) i As (V) de l'apartat anterior.

8. Resultats

8.1. Rectes de calibratge amb As (III)

S'han obtingut quatre rectes de regressió, dues per a cada rang (Figures 8.1-8.2), i s'ha construït una taula amb les pendents i ordenades en l'origen per comparar-les (Taula 8.1).

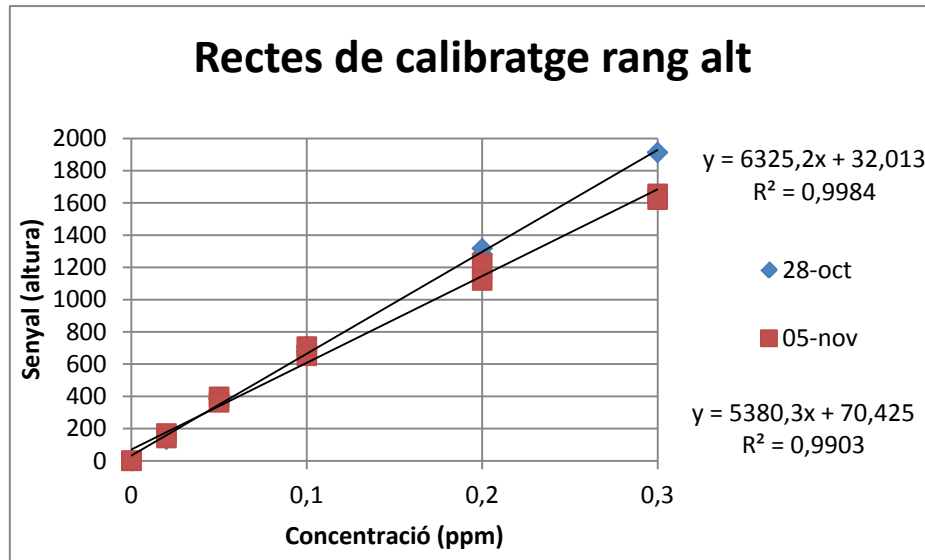


Figura 8.1. Rectes de regressió en el rang alt

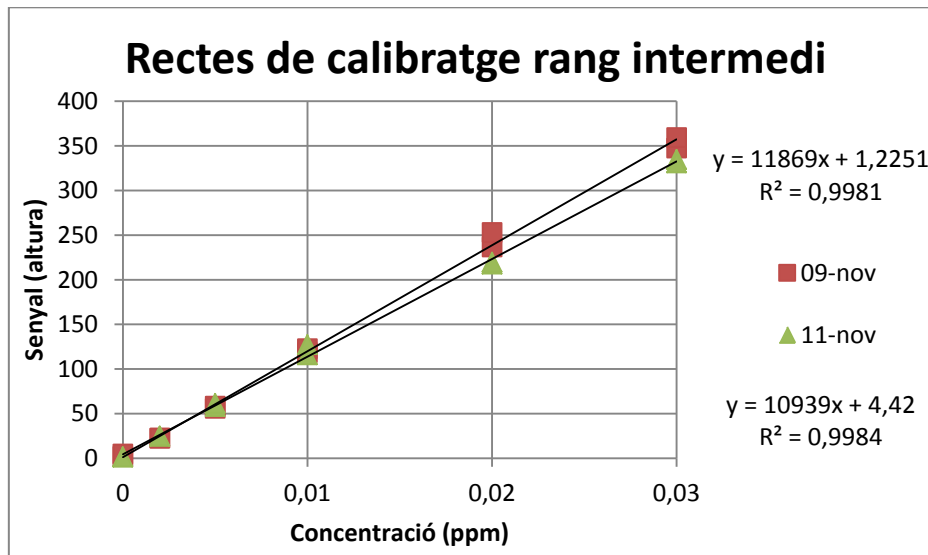


Figura 8.2. Rectes de regressió en el rang intermedi

Taula 8.1. Recull de dades sobre les rectes de calibratge

Recta calibratge	Pendent	Desv. Pendent	Ordenada	Desv. Ordenada	R ²
Alt (28-oct)	6325	80,5	32	12,4	0,9984
Alt (5-nov)	5380	168,5	70,4	26	0,9903
Intermedi (9-nov)	11869	165,5	1,23	2,55	0,9981
Intermedi (11-nov)	10939	140	4,42	2,16	0,9984

Totes les rectes tenen un ajust força bo ($R^2 > 0,99$), però les pendents i les ordenades en l'origen de les dues rectes en cada rang són diferents. Això pot ser degut a una preparació lleugerament diferent dels reactius, unes condicions ambientals diferents, etc. Degut a això no podem considerar una recta de calibratge que es pugui utilitzar per a tots els anàlisis qualsevol dia. S'hauran de preparar els patrons per obtenir les rectes de calibratge cada dia, abans de l'anàlisi de les mostres.

L'aparell satura quan el senyal (altura) és superior a 2.000. Per aquest motiu només s'han realitzat rectes amb patrons amb concentració màxima de 300 ppb, que gairebé arriba a aquest límit.

A més, es pot dir que és un mètode força sensible, ja que el canvi d'1 ppb en la concentració comporta un augment del senyal de resposta (altura) de l'ordre de 6 unitats en el rang alt i d'11 unitats en el rang intermedi.

8.2. Límits de detecció i quantificació amb As (III)

Es calculen els límits de detecció i quantificació amb dos mètodes (Taula 8.2). El primer mètode utilitza la recta de calibratge, o més precisament l'ordenada en l'origen i la seva desviació. El segon mètode és el del soroll, que consisteix en passar 10 mostres de blanc i analitzar la mitjana del senyal i la seva desviació.

Taula 8.3. LD i LQ obtinguts

Rang	Desv. Est. Blanc (altura)	Desv. Est. Ordenada (altura)	Pendent	LD Soroll (ppb)	LD Recta (ppb)	LD Recta (ng)	LQ Soroll (ppb)	LQ Recta (ppb)
Alt	0,21	12,4	6325	0,1	5,9	4,4	0,3	19,6
Intermedi	0,37	3,47	10980	0,1	0,9	2	0,3	3,2

Es veu com al treballar en el rang alt s'obtenen pitjors resultats dels límits de detecció i quantificació amb el mètode de la recta, ja que la recta es calibra amb concentracions altes que fan que l'ordenada en l'origen tingui major dispersió.

També es pot observar com els límits de detecció i quantificació obtinguts amb el mètode del soroll no depenen del rang. Encara que el temps d'injecció en el rang intermedi és superior, obtenint senyals més elevades, la pendent de la recta de calibratge també és superior en aquest rang i contraresta aquest efecte.

S'han calculat també els límits de detecció en massa, obtenint uns valors de 4,4 i 2 ng per als rangs alt i intermedi respectivament. El valor de DL del rang intermedi coincideix amb el trobat per Tsujii y Kuga en 1974, citat en l'apartat 4.1.

Donat que a concentracions baixes s'utilitzarà el rang baix, es pot concloure que els límits de detecció i quantificació són els calculats en el rang intermedi.

8.3. Interval de linealitat amb As (III)

A partir dels valors de LQ mitjançant el mètode de les rectes (ja que les mostres és quantificaran utilitzant la recta de calibratge, a més de ser el mètode més restrictiu), s'ha determinat un interval de linealitat per a cada rang (Taula 8.3).

Taula 8.4. Interval de linealitat

Rang	Límit Inferior (ppb)	Límit Superior (ppb)
Alt	19,6	300
Intermedi	3,2	30

Els límits superiors dels intervals de cada rang són deguts al senyal (altura) màxim al que satura l'aparell. En el rang alt la concentració de 300 ppb és molt propera al límit de la saturació, per tant, es considera la concentració màxima quantificable. Per al rang intermedi s'ha considerat com a límit superior els 30 ppb, ja que s'ha utilitzat el mateix arbre de dilucions que amb el rang alt i concentracions més elevades ja es podrien quantificar utilitzant el rang alt.

Amb aquestes dades s'assegura que poder analitzar mostres en un rang complet de 3,2 a 300 ppb.

8.4. Precisió i exactitud amb tripletes d'As (III)

8.4.1. Presentació de les dades

Per tal de comprovar que el mètode es precís, s'analitzen tripletes de dues concentracions en cada rang (200 i 50 ppb en el rang alt i 20 i 5 ppb en el rang intermedi) durant diferents dies per observar les diferències entre els senyals. Els resultats obtinguts es mostren en els següents gràfics (Figures 8.3-8.6).

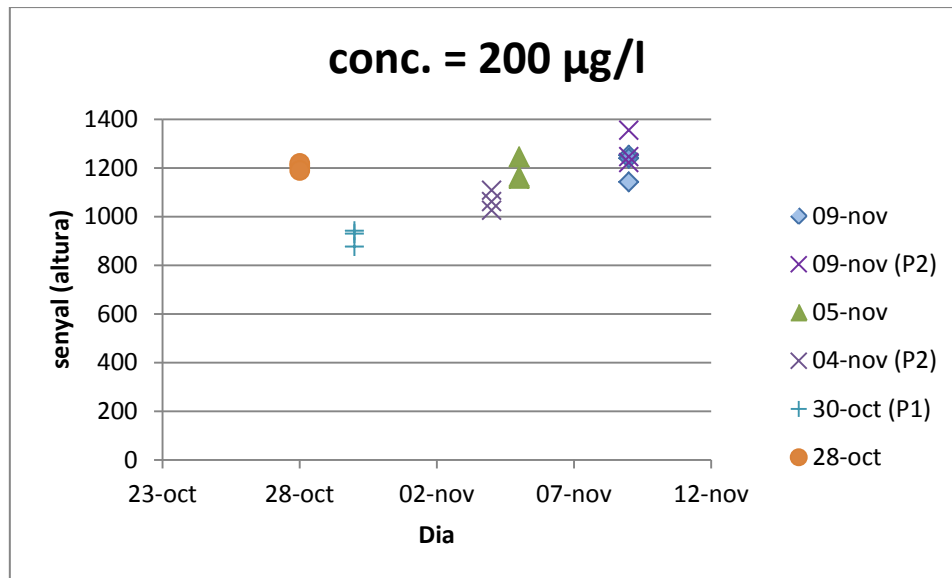


Figura 8.3. Tripletes 200 ppb

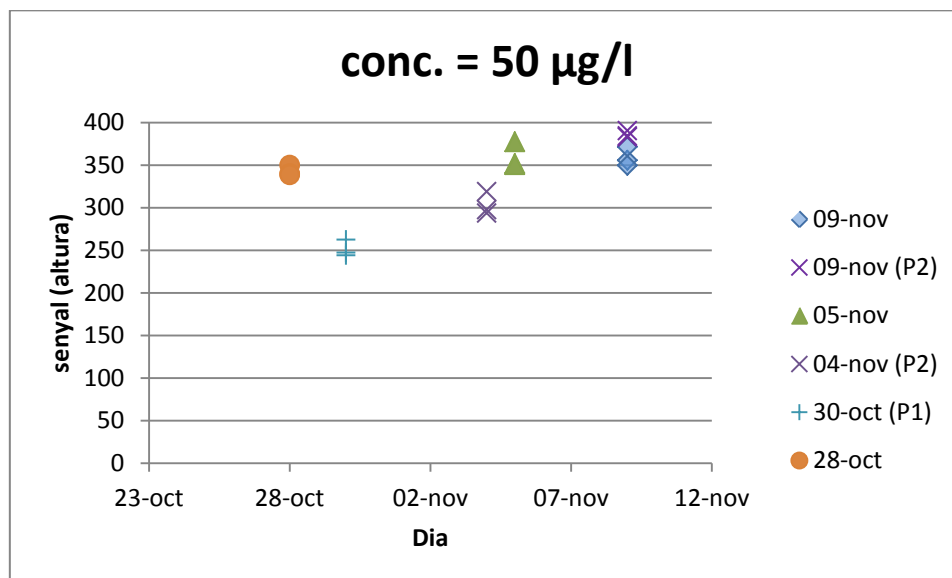


Figura 8.4. Tripletes 50 ppb

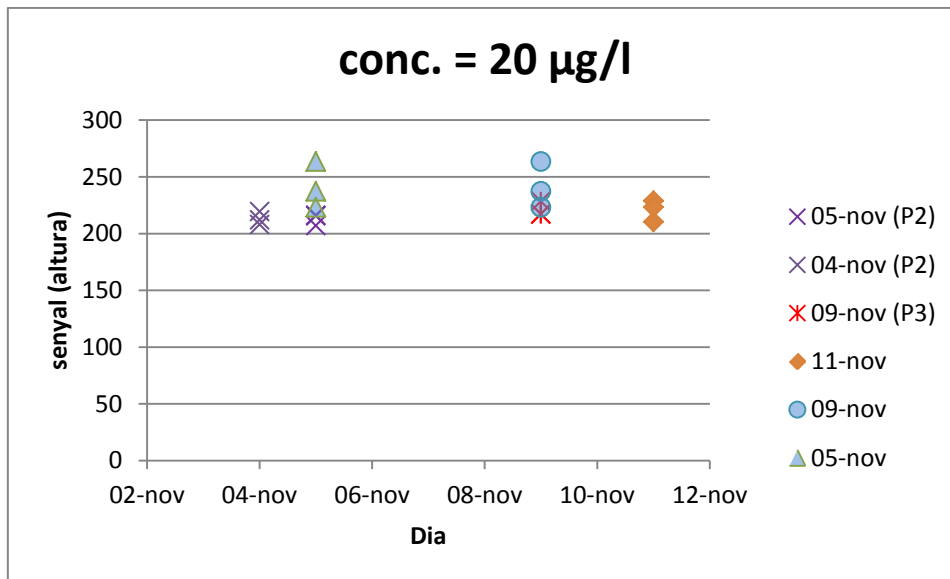


Figura 8.5. Tripletes 20 ppb

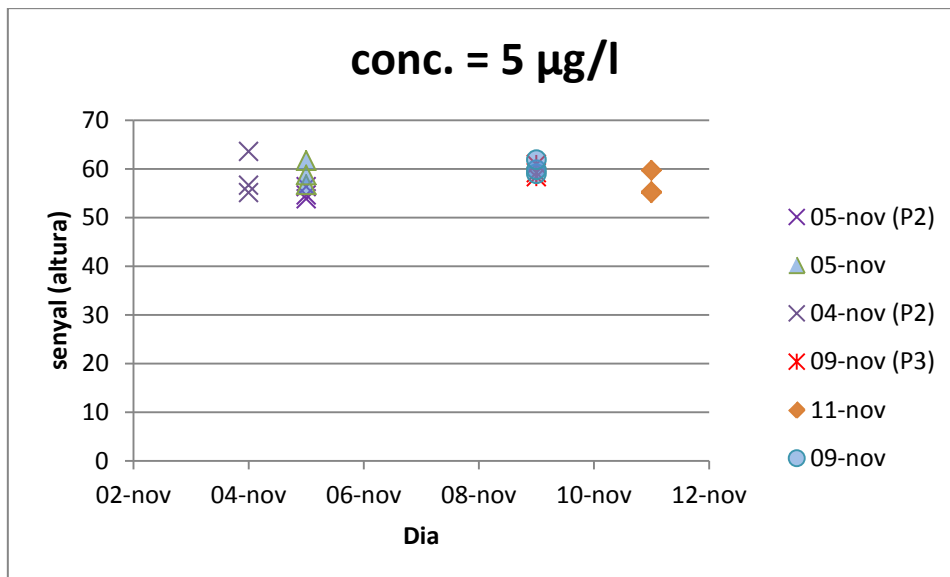


Figura 8.6. Tripletes 5 ppb

Els marcadors que no estan plens (+, x i aspes) són tripletes amb les quals s'han realitzat els experiments de caducitat P1, P2 i P3 respectivament, explicades en l'apartat 7.2.5. En el següent apartat es treballa aquest concepte de caducitat dels productes.

8.4.2. Caducitat dels productes amb As (III)

En les següents proves, addicionalment a un anàlisi visual sobre els gràfics (Figures 8.3-8.6), s'ha realitzat un anàlisi estadístic consistent en fer un test F, per comprovar si les mostres tenen la mateixa variància, i a continuació un test t per comprovar si les mostres tenen la mateixa mitjana. Si el test t surt negatiu es pot concloure que la mostra de la prova és diferent a la resta i es considera que el producte en qüestió estava caducat.

La prova de caducitat 1 (P1) es va fer només en el rang alt i correspon a les creus (+). Es pot apreciar visualment com el senyal del 30-oct ha baixat dràsticament (Figures 8.3-8.4), confirmant la caducitat de la Solució 1 i del blanc (i per tant, de la Solució 2). A més d'aquest anàlisi visual s'ha fet un contrast estadístic que ha confirmat que la senyal és anormalment baixa.

La prova de caducitat 2 (P2) es representa amb x i s'ha realitzat en els dos rangs. El 04-nov es fa ver la prova de 8 dies i el 09-nov la de 4 dies. Es comprova que en el rang alt els senyals del 04-nov i del 09-nov són força diferents. El test t ha resultat negatiu amb la tripleta del 04-nov i positiu amb la tripleta del dia 09-nov, validant el criteri de la caducitat teòrica.

La prova de caducitat 3 (P3) es representa amb aspes el 05-nov en el rang intermedi. Es pot apreciar com el senyal del dia 9 és semblant al del dia 5 i al senyal d'un patró preparat el mateix dia. El test t ha sortit positiu, el que indica que passats el producte continuava sense caducar.

A continuació es mostra una taula resum de les caducitats (Taula 8.4).

Taula 8.4. Caducitats dels diferents productes

Producte	Caducitat teòrica	Caducitat trobada
Blanc i Solució 1	1 dia	1 dia
Patró mare 10 ppm	7 dies	De 4 a 7 dies
Patró de 1 ppm	-	4 dies
Patrons diluïts	1 dia	-

Als següents apartats es treballa amb les tripletes eliminant les que presentaven caducitat.

8.4.3. Tractament de les tripletes intradia

L'objectiu d'aquest apartat és veure la variabilitat de les tripletes intradia. S'ha fet una estadística descriptiva de les tripletes (Taulas 8.5-8.8).

Taula 8.5. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 5 ppb

5 ppb	05-nov	09-nov	09-nov (P3)	11-nov
h_1	61,73	59,02	58,41	59,73
h_2	56,77	59,86	60,95	55,36
h_3	58,78	61,92	59,25	55,13
\bar{h}	59,09	60,27	59,53	56,74
s_d	2,50	1,49	1,29	2,59
CV (%)	4,22	2,47	2,17	4,57
E_1 (%)	4,47	2,06	1,89	5,27
E_2 (%)	3,93	0,68	2,37	2,44
E_3 (%)	0,54	2,74	0,48	2,83

Taula 8.6. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 20 ppb

20 ppb	05-nov	09-nov	09-nov (P3)	11-nov
h_1	210,5	263,6	217,2	228,9
h_2	210,4	237,4	228,6	210,4
h_3	228,8	223,3	217,4	223,4
\bar{h}	216,5	241,4	221,0	220,9
s_d	10,59	20,44	6,50	9,49
CV (%)	4,89	8,47	2,94	4,30
E_1 (%)	2,80	9,18	1,75	3,61
E_2 (%)	2,85	1,67	3,39	4,76
E_3 (%)	5,65	7,51	1,64	1,15

Taula 8.7. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 50 ppb

50 ppb	28-oct	05-nov	09-nov	09-nov (P2)
h_1	350,1	351,8	355,9	383,1
h_2	340,2	377,4	349,7	390,6
h_3	338,6	350,6	371,5	384,4
\bar{h}	343,0	359,9	359,0	386,1
s_d	6,20	15,17	11,21	4,02
CV (%)	1,81	4,21	3,12	1,04
E_1 (%)	2,07	2,25	0,88	0,76
E_2 (%)	0,80	4,86	2,59	1,19
E_3 (%)	1,27	2,61	3,47	0,43

Taula 8.8. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 200 ppb

200 ppb	28-oct	05-nov	09-nov	09-nov (P2)
h_1	1209	1164	1142	1247
h_2	1219	1157	1252	1222
h_3	1190	1245	1240	1355
\bar{h}	1206	1189	1212	1275
s_d	14,71	48,92	60,19	70,58
CV (%)	1,22	4,12	4,97	5,54
E_1 (%)	0,23	2,06	5,71	2,18
E_2 (%)	1,09	2,68	3,37	4,11
E_3 (%)	1,32	4,74	2,33	6,30

Es pot observar com s'obtenen uns coeficients de variació i uns valors d'exactitud intradia inferiors al 5%, excepte en alguns casos (senyalats en vermell) poc considerables, excepte la tripleta de 20 ppb del , que té una desviació força considerable. Tot i això, com es comprovarà a continuació, no és significatiu com per eliminar la tripleta.

Si parlem de límits de quantificació definits a partir de CV(%) i E(%) podem veure com a 5 ppb es garanteixen valors al voltant del 5%. Si es compara aquest valor de LQ amb el de la recta (3,2 ppb) es veu que serien similars tot i que es podrien fer proves intradia i interdia a valors de concentració menors per CV superiors.

8.4.4. Tractament de les tripletes interdia

L'objectiu d'aquest apartat és veure la variabilitat de les tripletes interdia i determinar si la mitjana dels senyals és la mateixa.

A continuació es mostra una estadística descriptiva interdia amb les tripletes que obtingudes de l'anàlisi estadístic previ (Taula 8.9).

Taula 8.9. Estadística descriptiva interdia de totes les tripletes

Rang intermedi	5 ppb	20 ppb	Rang alt	50 ppb	200 ppb
\bar{h} 05-nov	59,09	216,5	\bar{h} 28-oct	343,0	1206
\bar{h} 09-nov	60,27	241,4	\bar{h} 05-nov	359,9	1189
\bar{h} 09-nov (P3)	59,53	221,0	\bar{h} 09-nov	359,0	1212
\bar{h} 11-nov	56,74	220,9	\bar{h} 09-nov (P2)	386,1	1275
\bar{h}	58,91	225,0	\bar{h}	362,0	1220
s_d	1,52	11,15	s_d	17,82	37,62
CV (%)	2,59	4,96	CV (%)	4,92	3,08
E (%) 05-nov	0,31	3,75	E (%) 28-oct	5,25	1,17
E (%) 09-nov	2,31	7,30	E (%) 05-nov	0,57	2,58
E (%) 09-nov (P3)	1,06	1,74	E (%) 09-nov	0,82	0,71
E (%) 11-nov	3,68	1,82	E (%) 09-nov (P2)	6,64	4,47

Es pot observar com s'obtenen uns coeficients de variació i uns valors d'exactitud interdia inferiors al 5%, excepte en tres casos (senyalats en vermell). El primer valor (E dia 2 de 20 ppb) coincideix amb la tripleta amb pitjors valors d'E i CV intradia. Tot i això aquesta tripleta no es pot eliminar estadísticament com a diferent. Els altres valors (E del dia 1 i 4 de 50 ppb), es deuen a que són tripletes amb valors mitjans anòmals i una d'aquestes s'eliminarà estadísticament.

S'ha realitzat un anàlisi estadístic interdia, utilitzant l'eina "anàlisi de dades" del programa excel. El procediment d'anàlisi és el següent (Figura 8.7).

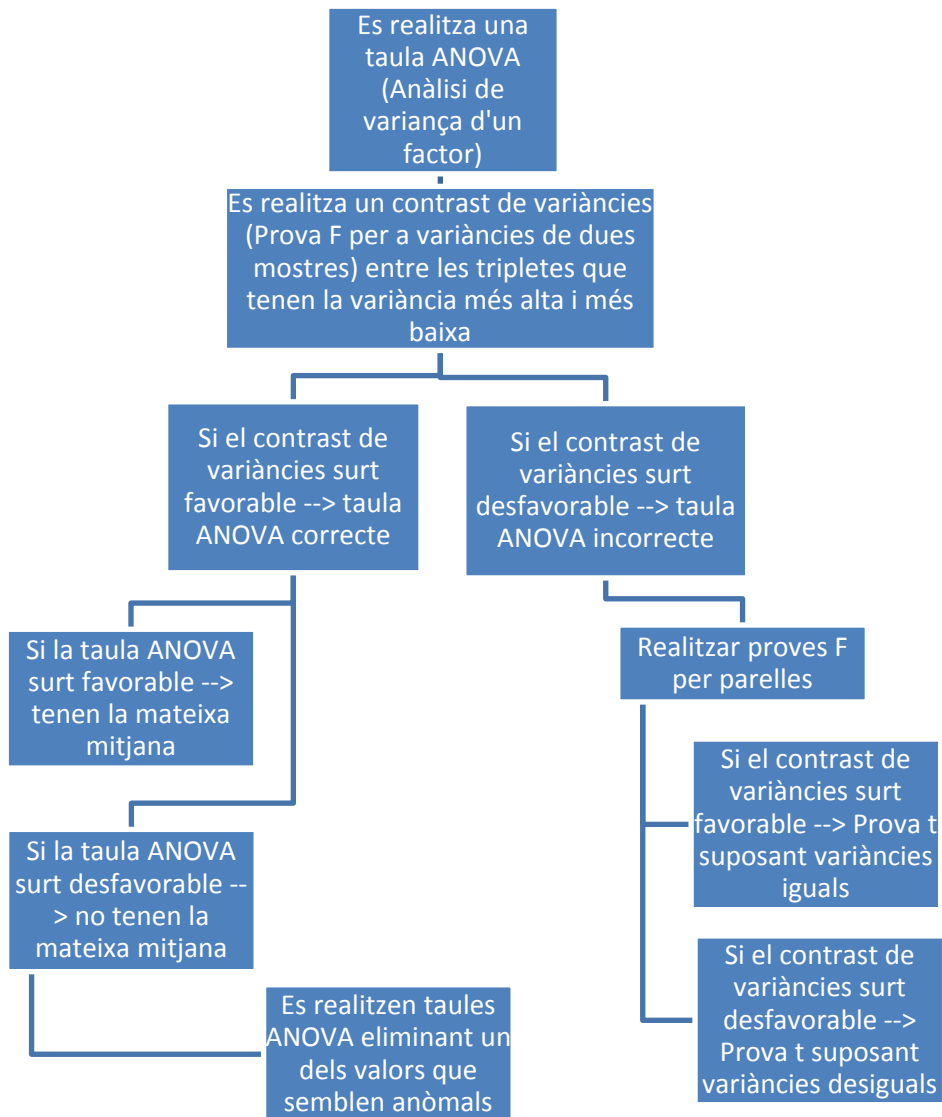


Figura 8.7. Procediment d'anàlisi estadístic de les tripletes

A continuació es presenta una taula recollint les conclusions d'aquest anàlisi estadístic (Taula 8.10). El resultat de l'anàlisi és positiu si totes les tripletes tenen la mateixa mitjana.

Taula 8.10. Estadística descriptiva interdia de totes les tripletes

	5 ppb	20 ppb	50 ppb	200 ppb
Resultat de la prova ANOVA	Positiu	Positiu	Negatiu	Positiu
Comentaris	La tripleta del 11-nov presenta una mitjana inferior a la resta, però realitzant test F i test t per parelles s'ha obtingut un resultat positiu, i no s'ha pogut concloure que sigui diferent a la resta.	Encara que la tripleta del 09-nov sembla molt superior a la resta, té una dispersió tan elevada que fa que la taula ANOVA surti correcta.	La taula ANOVA ha donat un resultat negatiu, però excloent la tripleta del 09-nov (P2), la taula ANOVA surt favorable.	-

Només la tripleta de 50 ppb del 09-nov (P2) s'ha eliminat estadísticament com a diferent de les altres. Al eliminar-la, l'estadística descriptiva interdia queda de la següent forma (Taula 8.11).

Taula 8.11. Estadística descriptiva interdia excloent la tripleta del 09-nov

Rang intermedi	5 ppb	20 ppb	Rang alt	50 ppb	200 ppb
\bar{h} 05-nov	59,09	216,5	\bar{h} 28-oct	343,0	1206
\bar{h} 09-nov	60,27	241,4	\bar{h} 05-nov	359,9	1189
\bar{h} 09-nov (P3)	59,53	221,0	\bar{h} 09-nov	359,0	1212
\bar{h} 11-nov	56,74	220,9	\bar{h} 09-nov (P2)	-	1275
\bar{h}	58,91	225,0	\bar{h}	354,0	1220
s_d	1,52	11,15	s_d	9,54	37,62
CV (%)	2,59	4,96	CV (%)	2,69	3,08
E (%) 05-nov	0,31	3,75	E (%) 28-oct	3,11	1,17
E (%) 09-nov	2,31	7,30	E (%) 05-nov	1,68	2,58
E (%) 09-nov (P3)	1,06	1,74	E (%) 09-nov	1,43	0,71
E (%) 11-nov	3,68	1,82	E (%) 09-nov (P2)	-	4,47

Es pot concloure que és un mètode molt precís (CV < 5%) i força exacte (E% < 5%). Hi ha només una excepció, la qual ja s'ha explicat el motiu (Taula 8.10).

8.5. Efecte matriu (fons) amb As (III) i As (V)

Per analitzar l'efecte del fons en l'As s'ha realitzat una primera prova amb patrons diluïts d'As (III) de concentració 50 ppb i d'As (V) de concentració 200 ppb.

Els resultats obtinguts amb les proves amb As (III) són els següents (Figura 8.8).

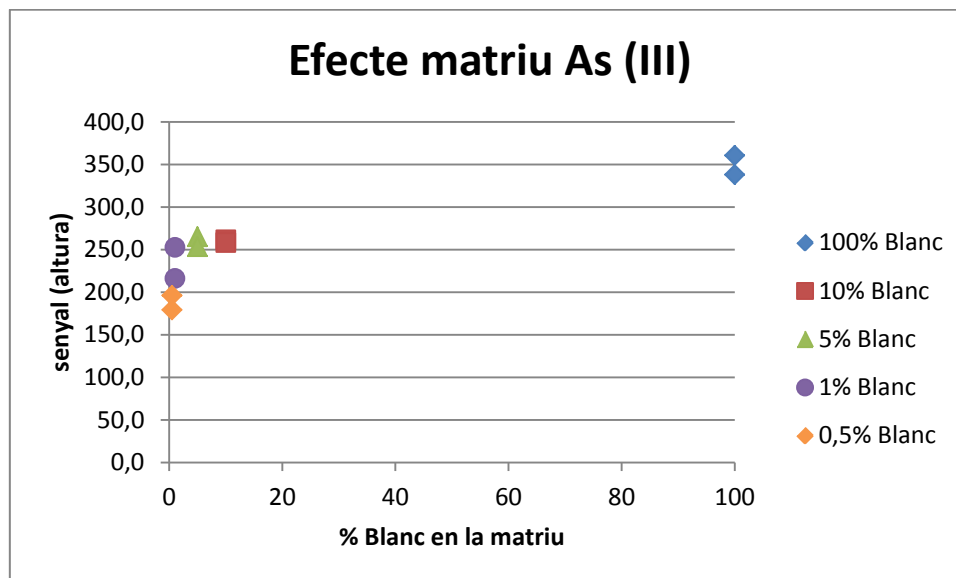


Figura 8.8. Gràfic de les senyals obtingudes amb els patrons d'As (III)

Es pot apreciar una forta davallada del senyal del 100% al 10% de blanc en el fons en l'As (III), i com continua baixant al continuar reduint el % de blanc en el fons.

Els resultats obtinguts amb les proves amb As (V) són els següents (Figura 8.9).

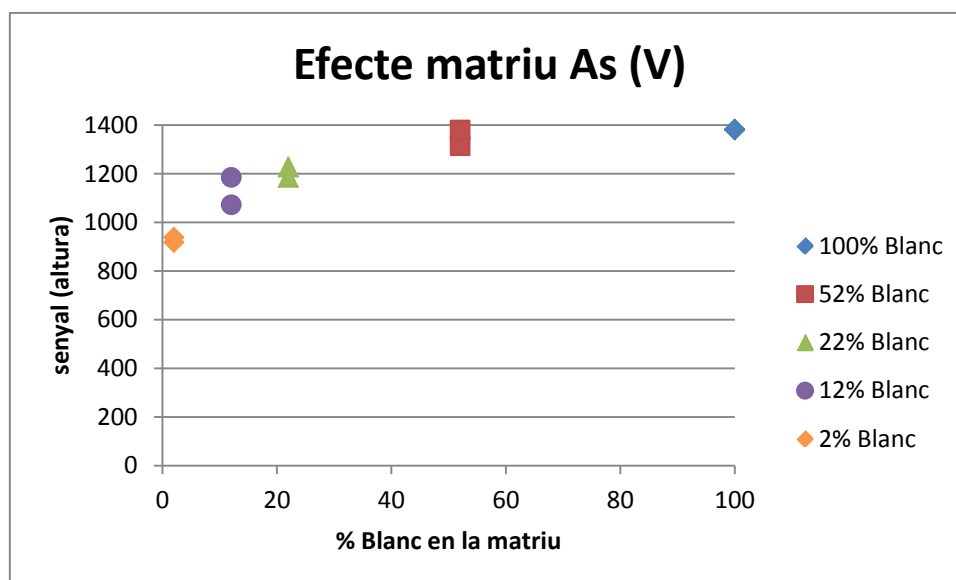


Figura 8.9. Gràfic de les senyals obtingudes amb els patrons d'As (V)

Es pot apreciar, al igual que amb l'As (III), que el senyal augmenta al augmentar el % de blanc en el fons. També es pot apreciar com amb un 50% del blanc en el fons gairebé s'assoleix la senyal amb un 100% de blanc en el fons.

Per tal d'esbrinar si aquesta caiguda es deu a la reducció de la mostra o a la generació d'hidrurs/hidrogen per la flama, es va fer una segona prova.

En la segona prova amb patrons diluïts d'As (III) i (V) de concentració 200 ppb es van obtenir els següents resultats (Figura 8.10).

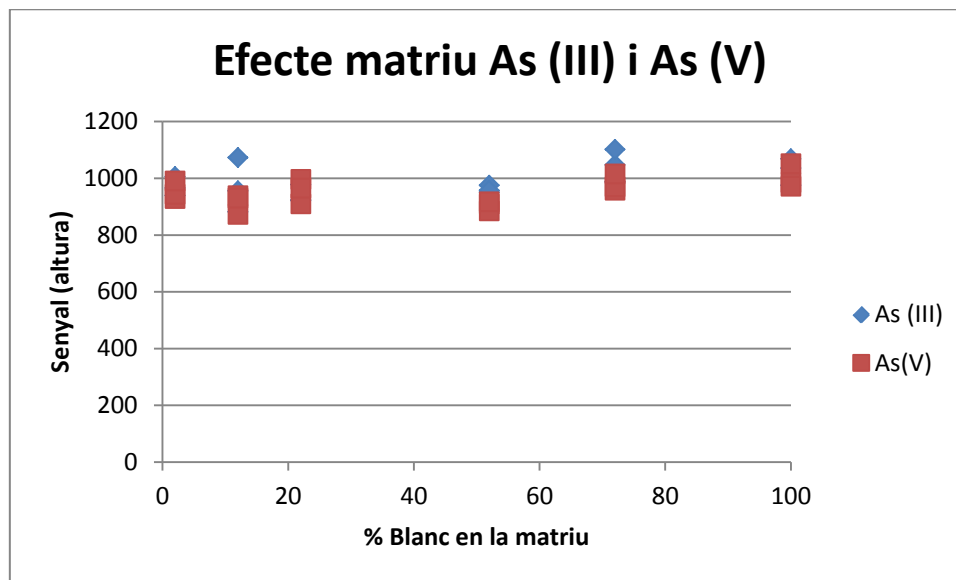


Figura 8.10. Gràfic de les senyals obtingudes amb els patrons d'As (III) i (V)

Es poden veure fluctuacions en la mitjana dels senyals, però són molt semblants entre elles. S'ha trobat que les senyals són estadísticament iguals, excepte les tripletes amb un 52 % en el fons tant per l'As (III) com per l'As (V).

A més d'aquesta igualtat de senyals amb diferents % de blanc en la matriu, també s'ha trobat una igualtat entre els senyals obtinguts amb l'As (III) i (V) amb cada % i en global, incloent els valors de les tripletes amb un 52 %. Per tant, les tripletes que abans es rebutjaven analitzant les tripletes d'As (III) i d'As (V), en conjunt són iguals a la resta i no té importància l'error en l'anàlisi anterior.

En conclusió, el problema de la caiguda del senyal era degut a la generació de l'hidrur o d'hidrogen per a la combustió de la flama (per falta de HCl), no tenint res a veure l'efecte reductor de l'àcid ascòrbic.

També s'ha fixat un percentatge mínim del 80 % de blanc de fons de la matriu, per tal d'evitar l'efecte analitzat, ja que les mostres que s'analitzaran no tenen aquesta matriu. Això comporta un efecte de dilució de 1/5, el que comporta un descens real dels límits de detecció i de quantificació del mateix ordre.

8.6. Contaminació d'As del fons

Es vol estudiar l'aportació del blanc a la concentració d'As degut a la contaminació que conté l'HCl, passant un blanc amb el clorhídric normal sobre un blanc amb el clorhídric ultrapur. El resultat es mostra a continuació (Figura 8.11).

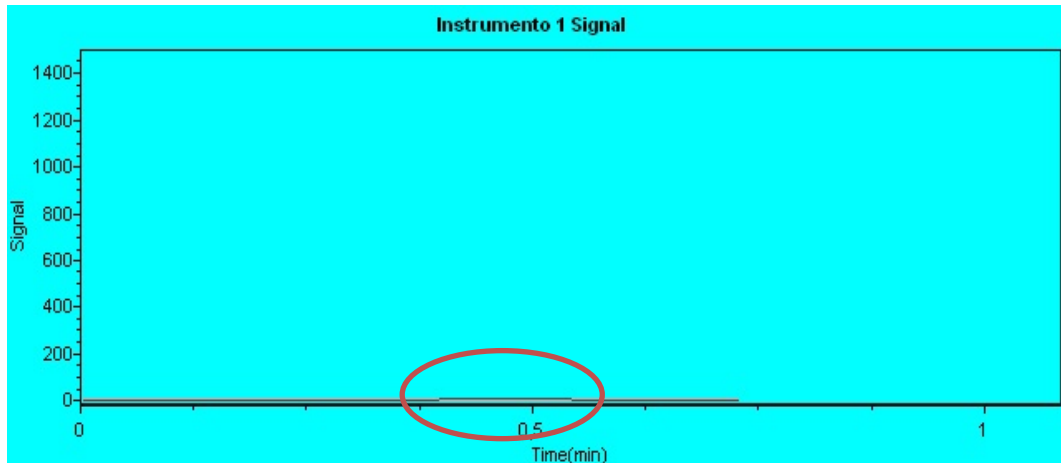


Figura 8.11. Senyal del blanc normal sobre l'ultrapur

Com es pot apreciar, l'aparell detecta una concentració d'As en el blanc normal superior al blanc ultrapur, mentre que el blanc normal sobre blanc normal no detectava senyal alguna (línia recta). Considerant que l'ultrapur té concentració 0,15 ppb s'ha calculat la concentració d'As en el blanc normal.

De les 10 passades s'ha obtingut una senyal mitjana de 5,4 i desviació 0,35. Per passar aquest senyal a concentració s'ha utilitzat la recta de calibratge del rang intermedi, obtenint una diferència de concentració aproximada de 5 ppb que és similar al valor màxim esperat i és aproximadament el límit de quantificació.

Tot i això, l'aparell calcula la concentració mesurant l'altura a partir de la línia base, i aquests 5 ppb trobats en el blanc estan dins de la mateixa, per tant, no afecta el senyal de la mostra.

8.7. Comparativa de tripletes As(III) vs As (V)

Es farà una comparativa dels senyals obtinguts amb l'As (V) amb els d'As (III). El primer dia es va detectar una diferència important entre els senyals recollits amb l'As (V) respecte als d'As (III) obtinguts anteriorment. Donat que pot afectar la variabilitat entre dies, es van analitzar tripletes en el rang alt d'As (III) i (V). Com es van analitzar les senyals intradia d'As (V) i As (III) i es va trobar que eren estadísticament iguals, es van realitzar durant els següents dos dies tripletes en el rang alt i intermedi per a concloure si el mètode detecta el mateix partint d'As (V) o d'As (III).

A continuació es mostra una estadística descriptiva intradia de les tripletes obtingudes (Taules 8.12-8.15).

Taula 8.12. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 5 ppb

5 ppb	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4	
	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)
As								
h_1	59,45	-	-	-	84,24	36,74	58,19	59,42
h_2	59,78	-	-	-	77,97	37,50	58,25	59,37
h_3	55,65	-	-	-	62,07	34,36	64,21	61,19
\bar{h}	58,29	-	-	-	74,76	36,20	60,22	60,00
s_d	2,30	-	-	-	11,43	1,64	3,46	1,04
CV (%)	3,94	-	-	-	15,29	4,53	5,74	1,73
E_1 (%)	1,99	-	-	-	12,68	1,49	3,37	0,95
E_2 (%)	2,55	-	-	-	4,30	3,59	3,26	1,04
E_3 (%)	4,53	-	-	-	16,97	5,09	6,63	1,99

Taula 8.13. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 20 ppb

20 ppb	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4	
	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)
As								
h_1	239,8	-	-	-	218,6	246,2	243,0	249,1
h_2	228,7	-	-	-	237,1	234,5	254,0	253,7
h_3	238,5	-	-	-	248,2	238,9	251,8	240,8
\bar{h}	235,6	-	-	-	234,6	239,9	249,6	247,9
s_d	6,08	-	-	-	14,98	5,89	5,82	6,51
CV (%)	2,58	-	-	-	6,38	2,46	2,33	2,63
E_1 (%)	1,77	-	-	-	6,84	2,63	2,64	0,49
E_2 (%)	2,96	-	-	-	1,05	2,23	1,78	2,35
E_3 (%)	1,19	-	-	-	5,79	0,41	0,86	2,84

Taula 8.14. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 50 ppb

50 ppb	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4	
	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)
As								
h_1	402,9	-	370,4	372,8	413,9	429,0	394,2	392,7
h_2	390,6	-	355,0	370,0	423,9	459,5	402,2	395,2
h_3	384,9	-	377,2	368,2	385,6	414,8	391,9	418,8
\bar{h}	392,8	-	367,5	370,3	407,8	434,4	396,1	402,2
s_d	9,18	-	11,36	2,33	19,89	22,83	5,41	14,41
CV (%)	2,34	-	3,09	0,63	4,88	5,26	1,37	3,58
E_1 (%)	2,57	-	0,78	0,67	1,51	1,25	0,49	2,37
E_2 (%)	0,57	-	3,41	0,08	3,94	5,77	1,54	1,76
E_3 (%)	2,00	-	2,62	0,58	5,45	4,52	1,05	4,12

Taula 8.15. Estadística descriptiva intradia de les tripletes de 200 ppb

200 ppb	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4	
	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)	(V)	(III)
As								
h_1	1302,6	-	1267,9	1287,0	1341,4	1497,2	1371,9	1327,1
h_2	1283,6	-	1232,7	1226,9	1380,4	1437,5	1291,3	1316,1
h_3	1295,6	-	1233,8	1284,1	1383,2	1387,3	1311,2	1346,0
\bar{h}	1293,9	-	1244,8	1266,0	1368,3	1440,7	1324,8	1329,7
s_d	9,60	-	20,02	33,90	23,40	55,05	41,99	15,14
CV (%)	0,74	-	1,61	2,68	1,71	3,82	3,17	1,14
E_1 (%)	0,67	-	1,86	1,66	1,97	3,93	3,56	0,20
E_2 (%)	0,80	-	0,97	3,09	0,88	0,22	2,53	1,03
E_3 (%)	0,13	-	0,89	1,43	1,09	3,71	1,03	1,23

Es pot observar en la taula com la majoria dels coeficients de variació i els valors d'exactitud estan per sota del 5% (excepte els que estan en vermell), el que ens diu que té una precisió similar a la que es tenia amb l'As (III). Generalment a nivells baixos el CV(%) de l'As (V) supera al de l'As (II). Això pot ser degut a variacions en la reducció de l'As. Entre aquestes dades destaquen les senyals del dia 3 de 5 ppb, on es veu una gran desviació en les senyals d'As (V) i un senyal anormalment baix per a les tripletes d'As (III). S'ha considerat que eren valors anòmals i s'han desestimat a l'hora de realitzar l'anàlisi estadístic.

L'anàlisi estadístic consisteix en fer test F i t per parelles entre les tripletes d'As (III) i d'As (V).

A continuació es realitza un gràfic amb les senyals obtingudes amb les tripletes d'As (V) i d'As (III) dels últims dos dies, cadascuna en un eix, juntament amb una recta d'ordenada en l'origen 0 i pendent 1 (Figura 8.12).

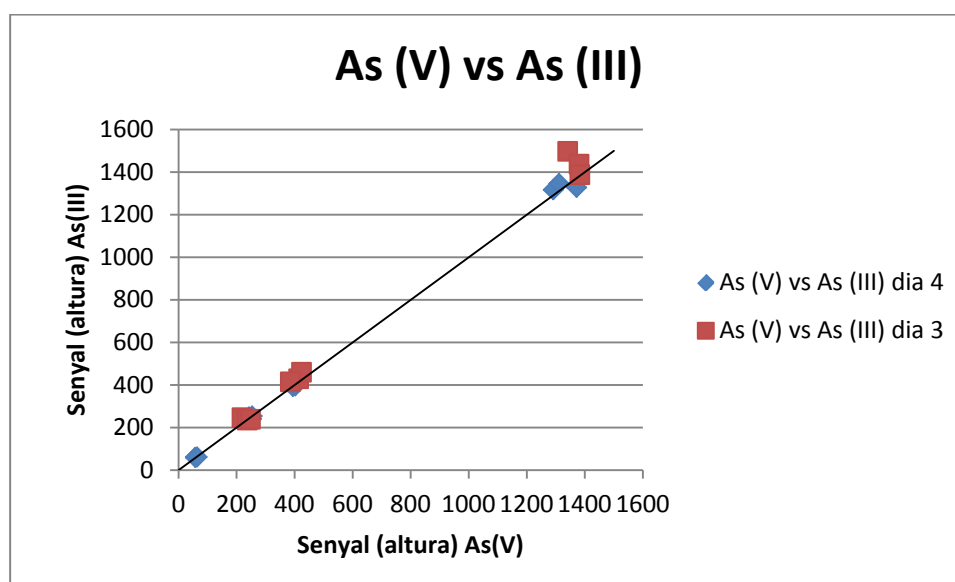


Figura 8.12. Gràfic comparatori As (V) vs As (III)

Com es pot veure al gràfic, les tripletes es troben sobre la recta. A més, s'obtenen unes rectes amb un ajust (R^2) molt bo ($>0,99$) i amb un pendent de gairebé 1 i ordenada en l'origen 0, com

la representada al gràfic. Això indica que el mètode obté senyals iguals per a les mateixes concentracions d'As (V) i d'As (III).

Seguint aquest raonament, tots els experiments provats abans amb As (III), amb l'As (V) s'obtidrien resultats equivalents o, com a mínim, força semblants.

8.8. Prova de les barreges d'As (III) i As (V)

Per acabar de comprovar que el mètode funciona correctament es va realitzar una prova, obtenint abans una recta de calibratge en el rang alt d'As (V), per analitzar dos patrons de 150 ppb preparats amb As (V) i As (III) segons l'apartat 7.2.8. Els resultats van ser els següents (Taula 8.16).

Taula 8.16. Resultats de la prova dels patrons de 150 ppb

Conc. Nominal	Senyal			Conc. Recta			Mitjana	Desv.	E(%)
100 ppb As (III) + 50 ppb As (V)	1020,5	1013,6	1031,5	175,6	174,4	177,5	175,8	1,58	17,2
100 ppb As (V) + 50 ppb As (III)	957,0	1007,0	951,3	164,5	173,2	163,5	167,1	5,35	11,4

S'observa una diferència entre les dues barreges, tant en la mitjana com en la desviació. La diferència entre les desviacions és degut a la major variabilitat de la mostra amb més As(V), fet que es podria deure a l'etapa de reducció. El valor de la mitjana és inferior en el cas de la mostra amb més As (V), fet que es podria deure a diferències en els patrons de partida o als efectes de reducció.

A més, es van enviar les mateixes mostres a analitzar pel mètode ICP-MS, per poder comparar els resultats amb les dues tècniques (Taula 8.17).

Taula 8.17. Resultats de la prova dels patrons de 150 ppb

Conc. Nominal	Conc. Recta (Fluorescència)	Conc. ICP-MS
100 ppb As (III) + 50 ppb As (V)	175,8	93,97
100 ppb As (V) + 50 ppb As (III)	167,1	100,7

S'observa una gran diferència entre els resultats de les dues tècniques. Degut a que les mostres es van analitzar 6 dies després de la seva preparació, se sospita que les barreges podrien estar caducades. Per tal de comprovar aquesta teoria s'utilitzaran uns patrons diluïts que es van analitzar juntament amb les barreges. Els patrons diluïts es van preparar el mateix dia de l'anàlisi a partir de patrons mare de 10 ppm d'As (III) i As (V), assegurant que no estan en estat de caducitat. Les dades es representen en el gràfic següent, juntament amb una recta d'ordenada en l'origen 0 i pendent 1, la qual s'utilitzarà com a referència (Figura 8.13).

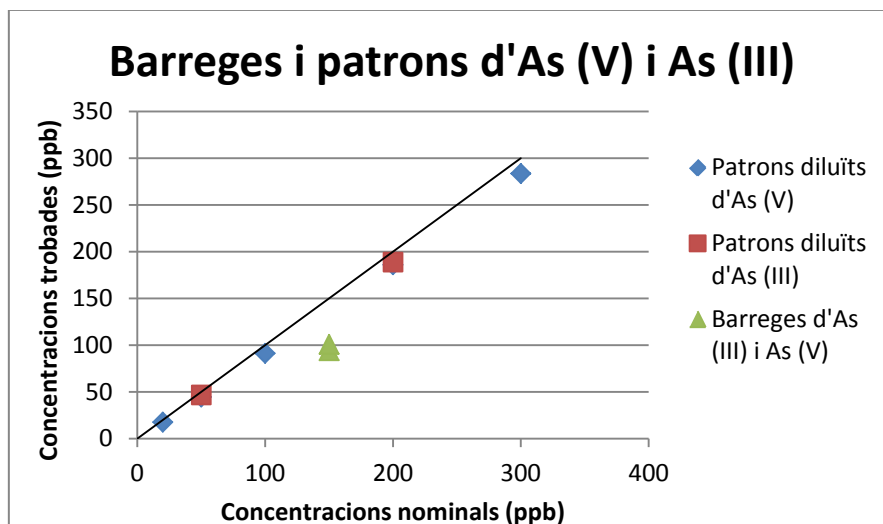


Figura 8.13. Gràfic amb les barreges d'As (III) i As (V) i patrons diluïts

S'observa com els patrons diluïts segueixen la recta de referència, el que indica que la concentració trobada és igual a la nominal, mentre que les barreges tenen concentracions per sota del seu valor nominal. Per tant es pot concloure que les barreges estaven caducades i no es poden utilitzar per comparar-les amb els resultats obtinguts amb l'aparell de fluorescència.

A més, s'ha pogut observar que l'aparell només analitza la quantitat d'As total.

8.9. Comparativa amb ICP-MS amb As (III) i As (V)

Per comprovar l'exactitud del mètode es comparen les concentracions obtingudes amb les rectes de calibratge en front de les aportades mitjançant el mètode de ICP-MS. Els resultats obtinguts es mostren a continuació (Taula 8.18).

Taula 8.18. Comparació de les concentracions amb els dos mètodes

Conc. Nominal (ppb)	Conc. Real (ppb)	Conc. Recta (ppb)	Conc. ICP-MS (ppb)
200	200,9	204,7	208,9
50	50,11	57,60	44,58
20	20,12	20,53	21,42
5	5,02	4,72	4,38

La concentració real correspon a la concentració calculada a partir de la concentració exacta en el patró de 1.000 ppm i les dilucions reals calculades amb la micropipeta calibrada (annex). La concentració de la recta correspon a la concentració obtinguda a partir de l'altura obtinguda en l'aparell, utilitzant la recta de calibratge més propera al dia d'anàlisi amb l'ICP-MS.

A continuació es realitza un gràfic amb les concentracions obtingudes amb la recta i el mètode ICP-MS, cadascuna en un eix (Figura 8.14).

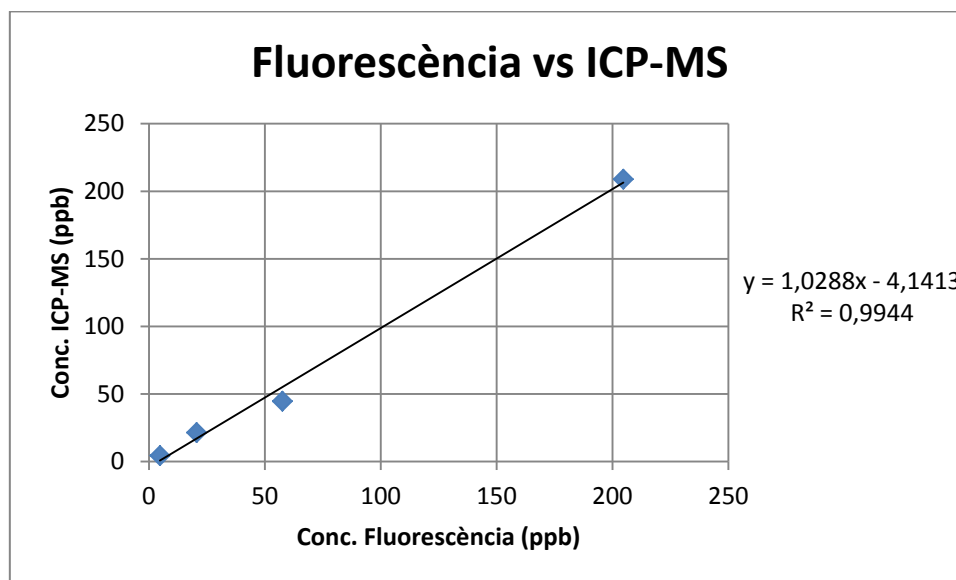


Figura 8.14. Comparació de les concentracions amb els dos mètodes

Es pot apreciar com al comparar les concentracions obtingudes amb els dos mètodes s'obté gairebé una recta de pendent 1 i ordenada en el 0, amb un coeficient de correlació molt bo. Això indica que els dos mètodes mesuren el mateix i demostra que el mètode de fluorescència és molt exacte respecte aquest altre mètode de ICP-MS.

8.10. Productivitat

Es vol estudiar també la productivitat, és a dir, el nombre de mostres que es poden analitzar en un cert temps. Els resultats contemplen una productivitat molt alta, amb un temps aproximat a la alça per mostra de 1 minuts i 20 segons, que equival a una productivitat de 45 mostres/h. Però abans de poder passar les mostres hi ha un temps de preparació de l'aparell i de la seqüència, que depèn del nombre de mostres que es volen analitzar.

9. Impacte ambiental

9.1. Contribució del projecte al medi ambient

En un projecte d'enginyeria l'impacte ambiental és l'estudi tècnic que es du a terme sobre el medi físic i socioeconòmic.

El propòsit del projecte és minimitzar l'impacte ambiental generat per lixiviat de minerals i sòls d'As en aigües subterrànies.

Això és molt important e determinades zoes del planeta. Per exemple, Iran té, entre altres, recursos miners importants de Cu, Fe, Z, Pb, Mn, U, cromita i dipòsits d'As i Sb. Pocs d'aquests recursos s'han utilitzat i es troben en mines abandonades. Aquest arsènic de les mines forma lixiviat, filtrant-se fins les aigües subterrànies i contaminant l'aigua potable que s'extreu dels pous. Kurdistan, una província occidental de l'Iran, s'enfronta a aquest problema de contaminació d'arsènic. Hi ha agut casos d'intoxicació crònica, com ara lesions a la pell: queratosi, pigmentació, i fins i tot l'amputació a causa de la gangrena⁽¹²⁾. Els primers casos d'intoxicació crònica per arsènic a causa de l'aigua potable es van diagnosticar el 1981. Hi ha alguns pobles amb arsènic en el subministrament d'aigua, superiors a 1.000 mg/l amb una concentració mitjana de 290 mg/l, que supera el límit de l'OMS⁽¹³⁾.

Hi ha diversos mètodes per disminuir la contaminació de metalls i metal·loides en aigües, com la osmosi inversa, l'intercanvi iònic, la ultrafiltració, i l'ús de precipitants (calcita, hidroxiapatita) o adsorbents (alúmina, òxids de ferro).

Aquest projecte s'ha basat en la preparació d'un mètode per analitzar As per, en un projecte posterior, utilitzar-lo per avaluar la reducció d'aquest contaminant utilitzant òxids de ferro a escala nano.

9.2. Generació de residus

Tota activitat al laboratori té implícita una generació de residus. Per aquest motiu, és necessari tractar els residus per tal d'evitar possibles impactes en el medi ambient.

Els residus gasos procedents de la generació d'hidrurs són evacuats per una campana extractora situada just a sobre de la sortida de gasos de l'aparell.

Tots els residus líquids es dipositen en un bidó, per ser posteriorment tractats per un gestor autoritzat.

El material de laboratori de vidre i plàstic s'envien als pertinents punts de recollida habilitats.

10. Mesures de seguretat, prevenció i salut al laboratori

Per tal d'evitar possibles riscos en el laboratori, s'ha de procurar treballar amb els equips de protecció individual bàsics com és la bata, els guants i les ulleres de seguretat.

S'ha de consultar les fitxes de seguretat química dels productes que es volen emprar. Si hi ha algun dubte de seguretat s'ha de revisar l'experiment amb el nostre superior o amb algú amb experiència. És recomanable cercar articles i llibres que descriguin feines similars tot consultant el servei de prevenció.

Un cop s'han identificat els possibles perills s'han d'aplicar les mesures de prevenció adients per cada risc. Aquets pot ser l'ús d'una vitrina de gasos, equips de protecció individual, procediment de neteja o descontaminació.

Abans de començar l'experiment ens hem de preparar per actuar en front d'emergències i accidents. Hem de preparar el material adequat per recollir vessaments i residus, localitzar dutxes, extintors o sortides.

11. Apartat econòmic

11.1. Diagrama de Gantt amb tasques fetes

A continuació es mostra un diagrama de Gantt que representa les tasques fetes per a la realització del projecte, juntament amb la durada aproximada de cadascuna (Figura 11.1).

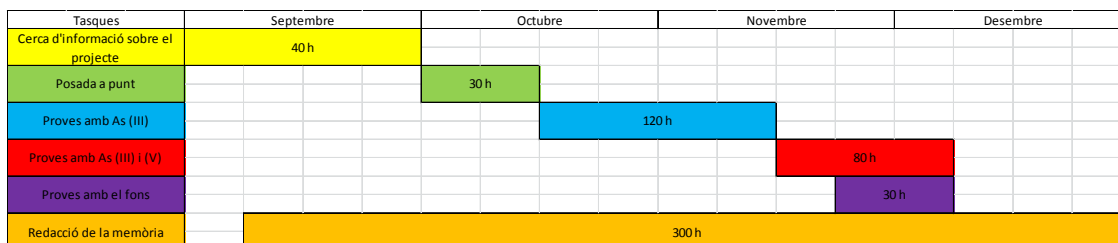


Figura 11.1. Diagrama de Gantt

Totes les tasques sumen un total de 600 h, equivalents als 25 crèdits del projecte.

11.2. Pressupost del projecte

A continuació s'avalua el cost que ha suposat la realització del projecte.

11.2.1. Reactius

A continuació es presenta una taula amb els costos dels reactius utilitzats (Taula 11.1).

Taula 11.1. Cost dels reactius

Reactiu	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost (€)
HCl per anàlisi, ACS, ISO 1 L	1	17,12	17,12
HCl per anàlisi, ACS, ISO 5 L	1	58,26	58,26
HCl per anàlisi de traces 0,5 L	1	88,43	88,43
NaOH puríssim 500 g	1	19,77	19,77
NaBH ₄ 100 g	1	171	171
C ₆ H ₈ O ₆ per anàlisi, ACS, ISO 250 g	1	56	56
KI per anàlisi, ACS, ISO 250 g	2	87,33	174,66
As ₂ O ₃ en HNO ₃ 2% 100 ml	1	85,31	85,31
As ₂ O ₅ en H ₂ O 100 ml	1	68	68
		Subtotal:	738,55

11.2.2. Material fungible

A continuació es mostra una taula amb els costos del material fungible utilitzats (Taula 11.2).

Taula 11.2. Cost del material fungible

Material fungible	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost (€)
Matràs aforat 1 L	2	13,5	27
Matràs aforat 250 ml	2	7,4	14,8
Matràs aforat 100 ml	6	7,25	43,5
Matràs aforat 50 ml	5	7,15	35,75
Got de precipitats 100 ml	4	2,5	10
Filtres de 0,45 µm de nylon	25	0,79	19,75
		Subtotal:	150,8

11.2.3. Aparell

El càlcul de la amortització s'ha fet assignant una vida útil de l'aparell de 10 anys, amb un cost de manteniment anual (11.3).

$$\text{Amortització} = \left(\frac{\text{Valor de l'aparell}}{\text{Vida útil}} + \text{Manteniment} \right) * \text{Període d'ús} \quad (11.1)$$

Taula 11.3. Cost de l'aparell

Aparell	Valor (€)	Manteniment (€)	Període d'ús	Amortització (€)
Millennium Excalibur + PC	15.243 + 800	1.500	3 mesos (0,25 anys)	776,08

11.2.4. Personal

A continuació es mostra una taula amb els costos de personal (Taula 11.4).

Taula 11.4. Cost de personal

Tasca	Hores (h)	Preu/h (€/h)	Cost (€)
Cerca d'informació sobre el projecte	40	20	800
Posada a punt	30	20	600
Proves amb As (III)	120	20	2.400
Proves amb As (III) i (V)	80	20	1.600
Proves amb el fons	30	20	600
Redacció de la memòria	300	20	6.000
		Subtotal:	12.000

11.2.5. Cost total del projecte

Finalment es construeix la taula amb els costos totals del projecte (Taula 11.5).

Taula 11.5. Cost de personal

Concepte	Cost (€)
Reactius	738,55
Material fungible	150,8
Aparell	776,08
Personal	12.000
Total:	13665,43

11.3. Cost d'anàlisi

Per a realitzar l'estudi dels costos d'anàlisi s'ha considerat un salari de l'operador de 20 €/h.

El cost d'anàlisi se separaria en un cost fixe i un cost variable.

· Cost fixe: És el cost associat a preparar les dissolucions, l'aparell i la recta de calibratge. S'haurà de tenir en compte, al poder mesurar en dos rangs diferents, si les mostres s'han de mesurar en un o en els dos rangs.

Aquest cost fixe mínim ascendeix a 118,77 €.

El cost de preparar l'altre rang (una segona recta de calibratge) és de 35,11 € més.

· Cost variable: És el cost associat a cada mostra que s'analitza. Com s'ha demostrat que les mostres han de contenir un mínim de blanc en el fons, s'hauran de diluir i comportarà un cost variable per trams.

Aquest cost és de 15,97 €/mostra.

El cost per tram són 35,06 € més cada 25 mostres.

A continuació es mostra un gràfic amb la relació Preu/Mostres preparant només un rang (Figura 11.2).

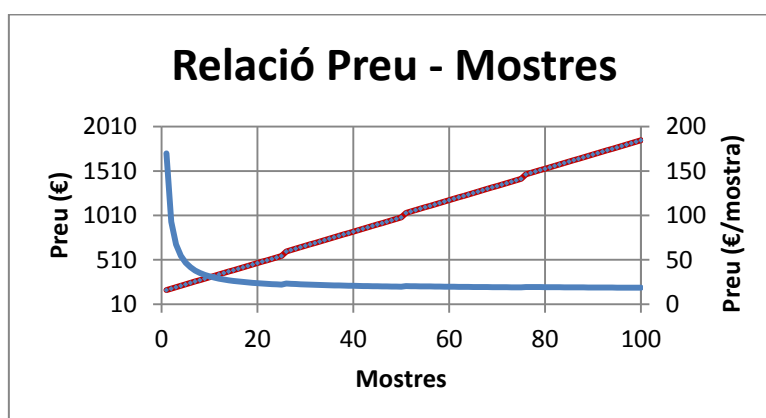


Figura 11.2. Relació Preu - Mostres i corba Preu/Mostra

12. Conclusions

1. S'obtenen rectes de calibratge amb un ajust molt bo ($R^2 > 0,99$), amb una sensibilitat força alta. A més, s'ha comprovat que l'ordenada en l'origen i la pendent varien entre diferents dies (degut a les condicions d'anàlisi) i s'ha d'obtenir la recta de calibratge el mateix dia abans d'analitzar les mostres.
2. Els límits de detecció de l'aparell són de 0,9 (0,1 amb el soroll) i 5,9 (0,1 amb el soroll) ppb pel rang intermedi i alt respectivament.
3. Els límits de quantificació de l'aparell són de 3,2 (0,3 amb el soroll) i 19,6 (0,3 amb el soroll) ppb pel rang intermedi i alt respectivament.
4. L'aparell pot analitzar en un rang complet de concentracions de 3,2 a 300 ppb considerant els dos rangs.
5. L'estudi de tripletes interdia ha demostrat que en general el senyal es pot considerar igual per mostres de 5, 20, 50 i 200 ppb d'As.
6. La caducitat dels productes són d'1 dia per al blanc, la Solució 1 i els patrons diluïts i de 4 dies com a mínim dels patrons de 1 i 10 ppm.
7. La mostra ha de contenir un 80% de blanc en el fons per tal de ser correctament analitzable (degut a problemes en la generació d'hidrurs o d'hidrogen per la flama per falta de HCl).
8. La contaminació d'As en els reactius de fons no afecten al senyal, donat que l'aparell calcula l'altura de pic a partir de la línia de base (on està contemplat l'As de fons). Per tant, no és necessari utilitzar HCl ultrapur.
9. El mètode mostra altures iguals per l'As (V) i per l'As (III), amb la qual cosa es poden analitzar mostres que continguin As en els dos estats d'oxidació. Per contra, el senyal d'As (V) té un major CV (%) i l'aparell només pot calcular la concentració d'As total.
10. El mètode de fluorescència és molt exacte (comparat amb el mètode ICP-MS)
11. Aquest mètode té una elevada productivitat de 45 mostres/h.
12. El cost d'anàlisi contempla un cost fixe de 118,77 € i un variable de 15,97 €/mostra.

13. Agraïments

Voldria agrair al professor Vicenç Martí, tutor d'aquest projecte, el seu suport i disposició a resoldre tots els dubtes i problemes sorgits durant la realització del mateix.

També m'agradaria agrair als companys de laboratori que m'han ajudat a trobar el material necessari durant la realització dels experiments.

14. Bibliografia

14.1. Referències bibliogràfiques

A continuació es mostren les referències bibliogràfiques per ordre d'aparició.

1. W. Holak, "Gas-sample Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chem.*, **41**, 1712–1713 (1969).
2. K. Tsujii, K. Kuga, "The Determination of Arsenic by Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry with a Gas Sampling Technique", *Anal. Chim. Acta*, **72**, 85–90 (1974).
3. W.T. Corns, P.B. Stockwell, L. Ebdon, S.J. Hill, "Development of an Atomic Fluorescence Spectrometer for the Hydride-forming Elements", *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 71–77 (1993).
4. J. Azad, G.F. Kirkbright, R.D. Snook, "Determination of Arsenic in Soil Digests by Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry Using an Argon–Hydrogen Flame and the Hydride-generation Technique", *Analyst*, **105**, 79–83 (1980).
5. PSA, "PSA 10.055 Millennium Excalibur User Manual v. 2.0", (31 Octubre 2007).
6. J. L. Beltran, E. Bosch, R. Compañó, A. Izquierdo-Ridorsa, M. Rosés, R. Tauler, "Exercicis d'introducció a la Quimiometria amb Full de Càlcul", (2000).
7. A. D. McNaught, A. Wilkinson Scientific Publications, "Compendium of Chemical Terminology", *Gold Book*, IUPAC, (1997).
8. J. Inczédy, T. Lengyel, A.M. Ure, "Compendium of analytical nomenclature", *Orange Book*, IUPAC, (1997).
9. Scharlab, consulta en <http://www.scharlab.com/>, (Setembre 2015).
10. Sigma-Aldrich, consulta en <https://www.sigmaaldrich.com>, (Setembre 2015).
11. PSA, "Millennium Excalibur Method for arsenic in drinking, surface, ground, saline and industrial and domestic waste waters", P.S. Aalytical Ltd., Orpington (UK), (1997).
12. M. Mosafieri, M. Yunesian, S. Dastgiri, A. Mesdaghinia, N. Esmailnasab, "Prevalence of skin lesions and exposure to arsenic in drinking water in Iran", (2008).
13. A. Mukherjee, M. K. Sengupta, M. A. Hossain, A. Ahamed, B. Das, B. Nayak, D. Lodh, M. M. Rahman, D. Chakraborti, "Arsenic Contamination in Groundwater: A Global Perspective with Emphasis on the Asian Scenario", (2006).

14.1. Bibliografia complementària

A continuació es mostra la bibliografia complementària.

1. John Townend, "Practical Statistics for Environmental and Biological Scientists", Wiley, 93-173, (2002).
2. Skoog, West, Holler, Crouch, "Química analítica", *McGrawHill 7ª edición*, 565-652, (2005).

15. Annex

15.1. Rectes de calibratge amb As (III)

A continuació es presenten els càlculs realitzats per a la obtenció de les rectes de calibratge de l'apartat 8.1.

L'aparell només admet mostres amb concentracions inferiors a la concentració que torna un senyal de 2.000 d'alçada (límit de l'aparell). Si es sobrepassa aquesta alçada l'aparell deixa de passar mostra i el resultat seria erroni. Per tant, per al rang alt es farà una estimació de quina és la concentració màxima que pot analitzar l'aparell:

Es construeix una recta de calibratge prèvia passant un blanc i un patró de 200 ppb. Aquest patró dóna un senyal de 1174 aproximadament (no sobrepassa els 2.000). La recta de calibratge resultant és la següent (15.1).

$$y = 13,5 + 5.802,15 \cdot x \quad (15.1)$$

On y és el senyal i x és la concentració en ppm.

Amb això trobem la x que torna un senyal de 2.000 (15.2).

$$x = \frac{2.000 - 13,5}{5.802,15} = 0,342 \text{ ppm aprox.} \quad (15.2)$$

Per tant, per obtenir la recta de calibratge es preparen, a partir de la Solució B de concentració 10 ppm, un arbre de patrons de dilució amb concentracions ascendents de 20, 50, 100, 200 i 300 ppb (15.3-15.7).

$$10 \cdot \frac{0,5}{250} = 0,02 \text{ ppm} = 20 \text{ ppb} \quad (15.3)$$

$$10 \cdot \frac{0,5}{100} = 0,05 \text{ ppm} = 50 \text{ ppb} \quad (15.4)$$

$$10 \cdot \frac{1}{100} = 0,1 \text{ ppm} = 100 \text{ ppb} \quad (15.5)$$

$$10 \cdot \frac{1}{50} = 0,2 \text{ ppm} = 200 \text{ ppb} \quad (15.6)$$

$$10 \cdot \frac{1,5}{50} = 0,3 \text{ ppm} = 300 \text{ ppb} \quad (15.7)$$

Per tant, s'haurà de calibrar la micropipeta per a 1 i 0,5 ml. Es farà realitzant 10 pesades pipetejant aigua i convertint aquesta massa en volum utilitzant la densitat:

$$\rho_{\text{aigua}}(20^\circ\text{C}) = 0,998 \text{ g/ml}$$

Obtenint els següents resultats per 1 i 0,5 ml respectivament:

1,0014 ml amb $s=0,00135$ i 0,4995 ml amb $s=0,00251$.

A partir d'això calculem els valors reals de les concentracions dels patrons (15.8-15.13).

$$1.001,8 \cdot \frac{1,0014}{100} = 10,03 \text{ ppm} \quad (15.8)$$

$$10,03 \cdot \frac{0,4995}{250} = 0,02004 \text{ ppm} = 20,04 \text{ ppb} \quad (15.9)$$

$$10,03 \cdot \frac{0,4995}{100} = 0,05011 \text{ ppm} = 50,11 \text{ ppb} \quad (15.10)$$

$$10,03 \cdot \frac{1,0014}{100} = 0,1005 \text{ ppm} = 100,5 \text{ ppb} \quad (15.11)$$

$$10,03 \cdot \frac{1,0014}{50} = 0,2009 \text{ ppm} = 200,9 \text{ ppb} \quad (15.12)$$

$$10,03 \cdot \frac{1,0014+0,4995}{50} = 0,3011 \text{ ppm} = 301,1 \text{ ppb} \quad (15.13)$$

Es veu com els valors reals són molt exactes, per tant, es calibrarà la màquina amb els valors nominal, ja que no es poden introduir decimals.

Amb aquestes dissolucions es calibra l'aparell, passant dues mostres del blanc i de cada patró, en orde de concentracions ascendents (per contaminar el mínim possible els patrons amb el patró anterior), obtenint la recta de calibratge següent (Figura 15.1).

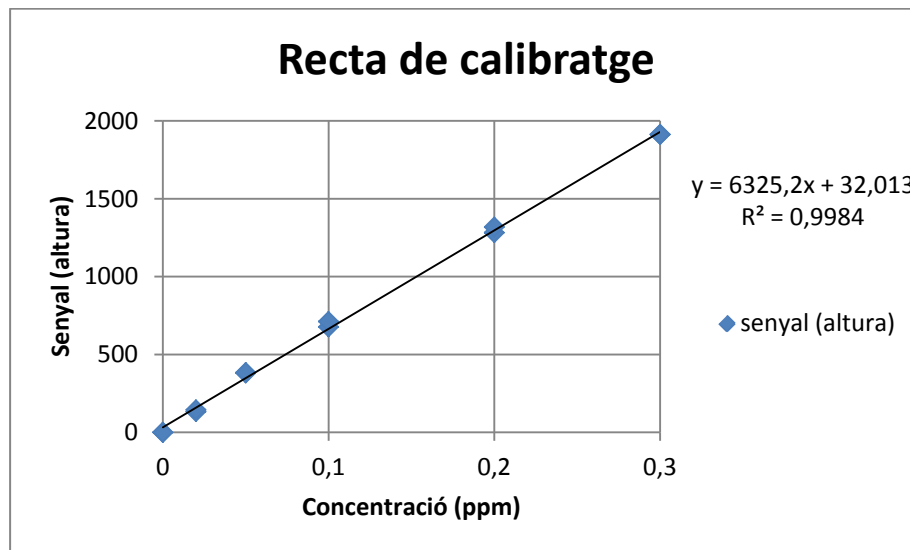


Figura 15.1. Recta de calibratge obtinguda

S'observa una R^2 bastant bona i un senyal promig del patró de 0,3 ppm (300 ppb) de 1912,87. Per tant, considerem aquesta concentració la màxima quantificable per l'aparell.

S'ha repetit el mateix procés en un dia diferent per comparar les dues rectes de regressió.

Per a construir la recta de calibratge en el rang intermedi es fa una dilució de la Solució B fins aconseguir una dissolució de 1 ppm per fer els patrons (15.14).

$$10,03 \cdot \frac{10 \cdot 1,0014}{100} = 1,005 \text{ ppm} \quad (15.14)$$

A partir d'aquesta concentració es construeix el mateix arbre de dilucions que amb la Solució B, obtenint uns patrons 10 vegades més petits per a calibrar el rang intermedi (15.15-15.19).

$$1,005 \cdot \frac{0,4995}{250} = 0,002007 \text{ ppm} = 2,007 \text{ ppb} \quad (15.15)$$

$$1,005 \cdot \frac{0,4995}{100} = 0,005018 \text{ ppm} = 5,018 \text{ ppb} \quad (15.16)$$

$$1,005 \cdot \frac{1,0014}{100} = 0,01006 \text{ ppm} = 10,06 \text{ ppb} \quad (15.17)$$

$$1,005 \cdot \frac{1,0014}{50} = 0,02012 \text{ ppm} = 20,12 \text{ ppb} \quad (15.18)$$

$$1,005 \cdot \frac{1,0014 + 0,4995}{50} = 0,03016 \text{ ppm} = 30,16 \text{ ppb} \quad (15.19)$$

Com passava en el rang alt, els valor reals i nominals coincideixen.

Es passaran, com en el rang alt, dues mostres de blanc i dues de cada patró en ordre de concentracions ascendents en dos dies diferents.

15.2. Límits de detecció i quantificació amb As (III)

A continuació es presenten els càlculs realitzats per a la obtenció dels intervals de linealitat de l'apartat 8.2.

El mètode amb la recta de calibratge utilitza l'ordenada en l'origen i la seva desviació (15.20-15.21).

$$y_{DL} = y_b + 3 \cdot s_b = 32,013 + 3 \cdot 12,422 = 69,28 \quad (15.20)$$

$$y_{QL} = y_b + 10 \cdot s_b = 32,013 + 10 \cdot 12,422 = 156,24 \quad (15.21)$$

I amb la pendent es fa la conversió senyal-concentració (15.22-15.23).

$$x_{DL} = \frac{y_{DL} - y_b}{b} = \frac{69,28 - 32,013}{6325,19} = 0,005891869 \text{ ppm} = 5,8919 \text{ ppb} \quad (15.22)$$

$$x_{QL} = \frac{y_{QL} - y_b}{b} = \frac{156,24 - 32,013}{6325,19} = 0,019639563 \text{ ppm} = 19,64 \text{ ppb} \quad (15.23)$$

Aquests són els resultats per al rang alt. Per al rang intermedi s'obtenen els següents resultats (15.24-15.27).

$$y_{DL} = y_b + 3 \cdot s_b = 0,8997 + 3 \cdot 3,4718 = 11,315 \quad (15.24)$$

$$y_{QL} = y_b + 10 \cdot s_b = 0,8997 + 10 \cdot 3,4718 = 35,618 \quad (15.25)$$

$$x_{DL} = \frac{y_{DL} - y_b}{b} = \frac{11,315 - 0,8997}{10979,99} = 0,000948578 \text{ ppm} = 0,9486 \text{ ppb} \quad (15.26)$$

$$x_{QL} = \frac{y_{QL} - y_b}{b} = \frac{35,618 - 0,8997}{10979,99} = 0,003161926 \text{ ppm} = 3,1619 \text{ ppb} \quad (15.27)$$

El mètode del soroll consisteix en passar 10 mostres de blanc i analitzar la mitjana del senyal i la desviació d'aquestes 10 mostres, obtenint els següents resultats en el rang alt (15.28-15.29).

$$y_{DL} = y_b + 3 \cdot s_b = 0,4727 + 3 \cdot 0,2057 = 1,0898 \quad (15.28)$$

$$y_{QL} = y_b + 10 \cdot s_b = 0,4727 + 10 \cdot 0,2057 = 2,53 \quad (15.29)$$

Amb aquests valors, agafant la pendent de la recta de calibratge obtinguda anteriorment es pot fer la conversió senyal-concentració (15.30-15.31).

$$x_{DL} = \frac{y_{DL} - y_b}{b} = \frac{1,0898 - 0,4727}{6325,19} = 0,0000975772 \text{ ppm} = 0,0976 \text{ ppb} \quad (15.30)$$

$$x_{QL} = \frac{y_{QL} - y_b}{b} = \frac{2,53 - 0,4727}{6325,19} = 0,000325257 \text{ ppm} = 0,3253 \text{ ppb} \quad (15.31)$$

Per al rang intermedi s'obtenen els següents resultats (15.32-15.35).

$$y_{DL} = y_b + 3 \cdot s_b = 0,8687 + 3 \cdot 0,3716 = 1,9835 \quad (15.32)$$

$$y_{QL} = y_b + 10 \cdot s_b = 0,8687 + 10 \cdot 0,3716 = 4,5849 \quad (15.33)$$

$$x_{DL} = \frac{y_{DL} - y_b}{b} = \frac{1,9835 - 0,8687}{10979,99} = 0,000101537 \text{ ppm} = 0,1015 \text{ ppb} \quad (15.34)$$

$$x_{QL} = \frac{y_{QL} - y_b}{b} = \frac{4,5849 - 0,8687}{10979,99} = 0,000338457 \text{ ppm} = 0,3385 \text{ ppb} \quad (15.35)$$

15.3. Precisió i exactitud amb tripletes d'As (III)

Es mostren les proves estadístiques realitzades en els apartats 8.4.3 i 8.4.4.

Primer es mostren les taules ANOVA (amb estadístics descriptius en groc) i tests F (Figures 15.2-15.10).

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN					intradia	Interdia	
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	devst	CV(%)	E(%)
Columna 1	3	3617,49915	1205,83305	216,343202	14,7086098	1,219788246	1,17322177
Columna 2	3	3565,90967	1188,63656	2393,59197	48,9243495	4,116005794	2,58259927
Columna 3	3	3634,35559	1211,45186	3622,58843	60,1879426	4,968248792	0,71271907
Columna 4	3	3824,0127	1274,6709	4981,32731	70,5785187	5,536999299	4,46854011
			1220,14809				
ANÁLISIS DE VARIANZA							
η de las varianza de cuadrados de libertad				F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Entre grupos	12738,7746	3	4246,2582	1,51464764	0,28343054	4,066180551	
Dentro de lo	22427,7018	8	2803,46273				
Total	35166,4764	11					

Figura 15.2. Taula ANOVA de les tripletes de 200 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	1205,83305	1274,6709
Varianza	216,343202	4981,32731
Observaciones		3
Grados de libertad		2
F	0,04343083	
P(F<=f) una cola	0,04162311	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.3. Test F de les tripletes de 200 ppb

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN					intradia	Interdia	
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	devst	CV(%)	E(%)
Columna 1	3	1028,96646	342,98882	38,4275899	6,198999105	1,807347277	5,2531701
Columna 2	3	1079,82568	359,941894	230,027466	15,16665638	4,213640205	0,5700728
Columna 3	3	1077,10986	359,036621	125,741043	11,21343134	3,123199888	0,82014445
Columna 4	3	1158,16507	386,055023	16,1781151	4,022202766	1,041872925	6,64338736
			362,00559				
ANÁLISIS DE VARIANZA							
η de las varianza de cuadrados de libertad				F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Entre grupos	2859,25917	3	953,086389	9,28992474	0,005517796	4,066180551	
Dentro de lo	820,748426	8	102,593553				
Total	3680,00759	11					

Figura 15.4. Taula ANOVA de les tripletes de 50 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	359,9418943	386,0550233
Varianza	230,0274656	16,17811509
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	14,21843425	
P(F<=f) una cola	0,065709782	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.5. Test F de les tripletes de 50 ppb

Extraient la tripleta anomenada "Columna 4" (Figura 15.4).

Análisis de varianza de un factor					
RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Columna 1	3	1028,96646	342,98882	38,4275899	
Columna 2	3	1079,82568	359,941894	230,027466	
Columna 3	3	1077,10986	359,036621	125,741043	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
				F	Probabilidad
Entre grupos	545,758144	2	272,879072	2,07672582	0,20635388
Dentro de lo	788,392196	6	131,398699		5,14325285
Total	1334,15034	8			

Figura 15.6. Taula ANOVA de les tripletes de 50 ppb modificada

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN					intradia	Interdia	
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	devst	CV(%)	E(%)
Columna 1	3	649,623109	216,541036	112,266208	10,5955749	4,89310253	3,74586515
Columna 2	3	724,200516	241,400172	417,965055	20,4441937	8,46900543	7,30420941
Columna 3	3	663,145325	221,048442	42,2469493	6,49976533	2,94042576	1,74228926
Columna 4	3	662,647477	220,882492	90,1315472	9,49376359	4,29810597	1,816055
			224,968036				
ANÁLISIS DE VARIANZA							
				F	Probabilidad	lor crítico para F	
Entre grupos	1119,25291	3	373,084304	2,25221134	0,15950835	4,06618055	
Dentro de lo	1325,21952	8	165,65244				
Total	2444,47243	11					

Figura 15.7. Taula ANOVA de les tripletes de 20 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	241,400172	221,048442
Varianza	417,965055	42,2469493
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	9,89337839	
P(F<=f) una cola	0,09179889	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.8. Test F de les tripletes de 20 ppb

Análisis de varianza de un factor								
RESUMEN					intradia			Interdia
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	devst	CV(%)	E(%)	
Columna 1	3	177,278584	59,0928613	6,22510872	2,49501678	4,22219659	0,31247631	
Columna 2	3	180,798043	60,2660143	2,21887481	1,48958881	2,4716896	2,30395007	
Columna 3	3	178,603726	59,5345753	1,67183621	1,29299506	2,17183888	1,06230335	
Columna 4	3	170,225071	56,7416903	6,71436919	2,59120998	4,56667746	3,67872973	
			58,9087853					
ANÁLISIS DE VARIANZA								
Grados de libertad		Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Entre grupos	20,8916052	3	6,9638684	1,65508977	0,25267618	4,06618055		
Dentro de los grupos	33,6603779	8	4,20754723					
Total	54,5519831	11						

Figura 15.9. Taula ANOVA de les tripletes de 5 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,5345753	56,7416903
Varianza	1,67183621	6,71436919
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,24899379	
P(F<=f) una cola	0,19935551	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.10. Test F de les tripletes de 5 ppb

A continuació es mostren els tests F i tests t per parelles de les tripletes de 5 ppb (Figures 15.11-15.22).

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,0928613	60,2660143
Varianza	6,22510872	2,21887481
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	2,80552498	
P(F<=f) una cola	0,26277583	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.11. Test F de les tripletes 1-2 de 5 ppb

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,0928613	60,2660143
Varianza	6,22510872	2,21887481
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	4,22199177	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	-0,69926468	
P(T<=t) una cola	0,2614567	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,5229134	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.12. Test t de les tripletes 1-2 de 5 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,0928613	59,5345753
Varianza	6,22510872	1,67183621
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	3,7235159	
P(F<=f) una cola	0,21170671	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.13. Test F de les tripletes 1-3 de 5 ppb

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,0928613	59,5345753
Varianza	6,22510872	1,67183621
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	3,94847247	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	-0,27225273	
P(T<=t) una cola	0,3994517	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,79890339	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.14. Test t de les tripletes 1-3 de 5 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,0928613	56,7416903
Varianza	6,22510872	6,71436919
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,92713233	
P(F<=f) una cola	0,48109427	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.15. Test F de les tripletes 1-4 de 5 ppb

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,0928613	56,7416903
Varianza	6,22510872	6,71436919
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	1,13210437	
P(T<=t) una cola	0,16042854	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,32085707	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.16. Test t de les tripletes 1-4 de 5 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	60,2660143	59,5345753
Varianza	2,21887481	1,67183621
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	1,32720825	
P(F<=f) una cola	0,4296994	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.17. Test F de les tripletes 2-3 de 5 ppb

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	60,2660143	59,5345753
Varianza	2,21887481	1,67183621
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	1,94535551	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	0,64227978	
P(T<=t) una cola	0,27782628	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,55565255	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.18. Test t de les tripletes 2-3 de 5 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	60,2660143	56,7416903
Varianza	2,21887481	6,71436919
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,33046661	
P(F<=f) una cola	0,24838399	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.19. Test F de les tripletes 2-4 de 5 ppb

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	60,2660143	56,7416903
Varianza	2,21887481	6,71436919
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	2,04235793	
P(T<=t) una cola	0,06687146	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	0,13374291	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

Figura 15.20. Test t de les tripletes 2-4 de 5 ppb

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,5345753	56,7416903
Varianza	1,67183621	6,71436919
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,24899379	
P(F<=f) una cola	0,19935551	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.21. Test F de les tripletes 3-4 de 5 ppb

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,5345753	56,7416903
Varianza	1,67183621	6,71436919
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	1,6704402	
P(T<=t) una cola	0,09671256	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	0,19342511	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

Figura 15.22. Test t de les tripletes 3-4 de 5 ppb

15.4. Caducitat dels productes amb As (III)

Es mostren els tests F i tests t realitzats per a les tripletes de les proves de caducitat (Figures 15.23-15.30).

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	251,327199	359,941894
Varianza	96,7520873	230,027466
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,42061102	
P(F<=f) una cola	0,29607754	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.23. Test F per la tripleta de la P1

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	251,327199	359,941894
Varianza	96,7520873	230,027466
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	-10,4069095	
P(T<=t) una cola	0,00094673	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	0,00189345	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

Figura 15.24. Test t per la tripleta de la P1

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	303,427267	359,941894
Varianza	184,57539	230,027466
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,80240587	
P(F<=f) una cola	0,44518601	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.25. Test F per la tripleta de la P2 de 8 dies

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	303,427267	359,941894
Varianza	184,57539	230,027466
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	-4,8073457	
P(T<=t) una cola	0,00430097	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,00860194	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.26. Test t per la tripleta de la P2 de 8 dies

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	386,055023	359,941894
Varianza	16,1781151	230,027466
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,07033123	
P(F<=f) una cola	0,06570978	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.27. Test F per la tripleta de la P2 de 4 dies

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	386,055023	359,941894
Varianza	16,1781151	230,027466
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	2,88250849	
P(T<=t) una cola	0,0511147	
Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
P(T<=t) dos colas	0,10222941	
Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

Figura 15.28. Test t per la tripleta de la P2 de 4 dies

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,5345753	59,5345753
Varianza	1,67183621	1,11455748
Observaciones	3	4
Grados de libertad	2	3
F	1,5	
P(F<=f) una cola	0,35355339	
Valor crítico para F (una cola)	9,5520945	

Figura 15.29. Test F per la tripleta de la P3

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,5345753	60,2660143
Varianza	1,67183621	2,21887481
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	1,94535551	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	-0,64227978	
P(T<=t) una cola	0,27782628	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,55565255	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.30. Test t per la tripleta de la P3

15.5. Efecte matriu (fons) amb As (III) i As (V)

A continuació es presenten les taules (Taules 15.1-15.4) amb els resultats dels gràfics de l'apartat 8.5 (Figures 8.8-8.10).

Taula 15.1. Senyals obtingudes amb els patrons d'As (III)

As (III) 50 ppb	Volum patró mare 10 ppm	Volum afegit blanc	Volum afegit aigua	% blanc	Senyal		Mitjana
1	0,5	0	99,5	0,5	179,2	196,2	187,7
2	0,5	0,5	99	1	252,7	216,4	234,6
3	0,5	4,5	95	5	265,1	253,6	259,3
4	0,5	9,5	90	10	261,6	258,4	260
5	0,5	99,5	0	100	360,6	338,1	349,3

Taula 15.2. Senyals obtingudes amb els patrons d'As (V)

As (V) 200 ppb	Volum patró mare 10 ppm	Volum afegit blanc	Volum afegit aigua	% blanc	Senyal		Mitjana
1	1	0	49	2	938,7	917,9	928,3
2	1	5	44	12	1185,6	1072,6	1129,1
3	1	10	39	22	1227,6	1185,1	1206,4
4	1	25	24	52	1315,9	1379,9	1347,9
5	1	49	0	100	1380,4	1383,2	1381,8

Taula 15.3. Senyals obtingudes amb els patrons d'As (III)

As (III) 200 ppb	Volum patró mare 10 ppm	Volum afegit blanc	Volum afegit HCl- H ₂ O	% blanc	Senyal			Mitjana
1	1	0	49	2	939,2	965,9	1005,7	970,3
2	1	5	44	12	1073,0	881,8	955,7	970,2
3	1	10	39	22	921,3	977,7	923,8	940,9
4	1	25	24	52	951,0	975,5	957,6	961,3
5	1	35	14	72	1047,3	987,3	1102,0	1045,5
6	1	49	0	100	1035,7	1068,6	975,5	1026,6

Taula 15.4. Senyals obtingudes amb els patrons d'As (V)

As (V) 200 ppb	Volum patró mare 10 ppm	Volum afegit blanc	Volum afegit HCl- H ₂ O	% blanc	Senyal			Mitjana
1	1	0	49	2	928,4	943,9	990,5	954,3
2	1	5	44	12	938,8	872,8	930,3	914,0
3	1	10	39	22	910,1	996,1	965,3	957,2
4	1	25	24	52	909,2	885,2	917,5	904,0
5	1	35	14	72	957,9	970,4	1015,6	981,3
6	1	49	0	100	985,0	972,3	1051,4	1002,9

Seguidament es mostren les proves estadístiques realitzades sobre els resultats de l'últim experiment (Figures 15.31-15.40).

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	2910,77417	970,258057	1119,37325		
Columna 2	3	2910,48499	970,161662	9302,19987		
Columna 3	3	2822,73737	940,912455	1018,23559		
Columna 4	3	3136,58551	1045,5285	3288,9079		
Columna 5	3	3079,80859	1026,60286	2227,9705		
Columna 6	3	2884,00587	961,335289	161,052016		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
n de las varianza de cuadrados de libertad de los cua				F	Probabilidad/crítico para	
Entre grupos	24995,6738	5	4999,13476	1,75226462	0,19739914	3,10587524
Dentro de lo	34235,4782	12	2852,95652			
Total	59231,1521	17				

Figura 15.31. Taula ANOVA per la segona prova del fons d'As (III)

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	970,161662	961,335289
Varianza	9302,19987	161,052016
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	57,758978	
P(F<=f) una cola	0,01701868	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.32. Test F per la segona prova del fons d'As (III)

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	2910,77417	970,258057	1119,37325		
Columna 2	3	2910,48499	970,161662	9302,19987		
Columna 3	3	2822,73737	940,912455	1018,23559		
Columna 4	3	3136,58551	1045,5285	3288,9079		
Columna 5	3	3079,80859	1026,60286	2227,9705		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Media de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para
Entre grupos	22841,0286	4	5710,25715	1,68377735	0,22948326	3,47804969
Dentro de los grupos	33913,3742	10	3391,33742			
Total	56754,4028	14				

Figura 15.33. Taula ANOVA per la segona prova del fons d'As (III) sense 52 %

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	970,161662	1026,60286
Varianza	9302,19987	2227,9705
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	4,17518988	
P(F<=f) una cola	0,19322963	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.34. Test F per la segona prova del fons d'As (III) sense 52 %

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	2862,76605	954,255351	1046,10609		
Columna 2	3	2742,00435	914,001448	1289,79516		
Columna 3	3	2871,47076	957,156921	1897,33469		
Columna 4	3	2943,89069	981,296895	921,986016		
Columna 5	3	3008,67206	1002,89069	1804,62626		
Columna 6	3	2711,93872	903,979574	282,037182		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Entre grupos				F	Probabilidad	Valor crítico para
Entre grupos	21687,8556	5	4337,57111	3,59373634	0,03223691	3,10587524
Dentro de los grupos				F	Probabilidad	Valor crítico para
Dentro de los grupos	14483,7708	12	1206,9809			
Total	36171,6263	17				

Figura 15.35. Taula ANOVA per la segona prova del fons d'As (V)

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	957,156921	903,979574
Varianza	1897,33469	282,037182
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	6,7272502	
P(F<=f) una cola	0,12941214	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.36. Test F per la segona prova del fons d'As (V)

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	3	2862,76605	954,255351	1046,10609		
Columna 2	3	2742,00435	914,001448	1289,79516		
Columna 3	3	2871,47076	957,156921	1897,33469		
Columna 4	3	2943,89069	981,296895	921,986016		
Columna 5	3	3008,67206	1002,89069	1804,62626		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Entre grupos				F	Probabilidad	Valor crítico para
Entre grupos	13295,0476	4	3323,76191	2,38781207	0,12050816	3,47804969
Dentro de los grupos				F	Probabilidad	Valor crítico para
Dentro de los grupos	13919,6964	10	1391,96964			
Total	27214,7441	14				

Figura 15.37. Taula ANOVA per la segona prova del fons d'As (V) sense 52 %

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	957,156921	981,296895
Varianza	1897,33469	921,986016
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	2,05787795	
P(F<=f) una cola	0,32702417	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.38. Test F per la segona prova del fons d'As (V) sense 52 %

Análisis de varianza de un factor					
RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Columna 1	3	2910,77417	970,258057	1119,37325	
Columna 2	3	2910,48499	970,161662	9302,19987	
Columna 3	3	2822,73737	940,912455	1018,23559	
Columna 4	3	3136,58551	1045,5285	3288,9079	
Columna 5	3	3079,80859	1026,60286	2227,9705	
Columna 6	3	2862,76605	954,255351	1046,10609	
Columna 7	3	2742,00435	914,001448	1289,79516	
Columna 8	3	2871,47076	957,156921	1897,33469	
Columna 9	3	2943,89069	981,296895	921,986016	
Columna 10	3	3008,67206	1002,89069	1804,62626	
ANÁLISIS DE VARIANZA					
				F	Probabilidad
Entre grupos	42344,9795	9	4704,99772	1,96725724	0,09960651
Dentro de lo	47833,0706	20	2391,65353		2,39281411
Total	90178,0501	29			

Figura 15.39. Taula ANOVA per la prova del fons d'As (III) + As (V)

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	970,161662	981,296895
Varianza	9302,19987	921,986016
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	10,0893069	
P(F<=f) una cola	0,09017696	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.40. Test F per la prova del fons d'As (III) + As (V)

15.6. Comparativa de tripletes As(III) vs As (V)

Seguidament es mostren els tests F i tests t realitzats amb els patrons d'As (III) i As (V) de l'apartat 8.7 (Figures 15.41-15.56).

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,995528	60,215318
Varianza	1,07417584	11,9394498
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,08996862	
P(F<=f) una cola	0,0825424	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.41. Test F per les tripletes de 5 ppb del dia 3

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	59,995528	60,215318
Varianza	1,07417584	11,9394498
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-0,10552841	
P(T<=t) una cola	0,46279351	
Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
P(T<=t) dos colas	0,92558703	
Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

Figura 15.42. Test t per les tripletes de 5 ppb del dia 3

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	36,198321	74,76089
Varianza	2,68925486	130,592844
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,02059267	
P(F<=f) una cola	0,02017716	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.43. Test F per les tripletes de 5 ppb del dia 4

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	36,198321	74,76089
Varianza	2,68925486	130,592844
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	66,6410493	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	-5,78549702	
P(T<=t) una cola	0,00221746	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,00443493	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.44. Test t per les tripletes de 5 ppb del dia 4

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	247,859751	249,61673
Varianza	42,4012556	33,8714227
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	1,25182978	
P(F<=f) una cola	0,4440833	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.45. Test F per les tripletes de 20 ppb del dia 3

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	247,859751	249,61673
Varianza	42,4012556	33,8714227
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	38,1363391	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	-0,34845172	
P(T<=t) una cola	0,37253393	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,74506785	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.46. Test t per les tripletes de 20 ppb del dia 3

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	239,871847	234,639257
Varianza	34,7351816	224,329118
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,15484027	
P(F<=f) una cola	0,13407938	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.47. Test F per les tripletes de 20 ppb del dia 4

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	239,871847	234,639257
Varianza	34,7351816	224,329118
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	0,56308443	
P(T<=t) una cola	0,30635876	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	0,61271752	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

Figura 15.48. Test t per les tripletes de 20 ppb del dia 4

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	402,223206	396,0873
Varianza	207,591252	29,2571876
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	7,09539326	
P(F<=f) una cola	0,12352704	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.49. Test F per les tripletes de 50 ppb del dia 3

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	402,223206	396,0873
Varianza	207,591252	29,2571876
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	118,42422	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	0,69056413	
P(T<=t) una cola	0,26391044	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,52782088	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.50. Test t per les tripletes de 50 ppb del dia 3

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	434,423289	407,785899
Varianza	521,297429	395,429669
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	1,31830631	
P(F<=f) una cola	0,43134938	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.51. Test F per les tripletes de 50 ppb del dia 4

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	434,423289	407,785899
Varianza	521,297429	395,429669
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	458,363549	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	1,52381506	
P(T<=t) una cola	0,10111508	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,20223017	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.52. Test t per les tripletes de 50 ppb del dia 4

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	1329,71651	1324,81352
Varianza	229,263109	1763,54378
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,13000137	
P(F<=f) una cola	0,11504532	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

Figura 15.53. Test F per les tripletes de 200 ppb del dia 3

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	1324,81352	1329,71651
Varianza	1763,54378	229,263109
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	-0,19023457	
P(T<=t) una cola	0,43063506	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	0,86127013	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

Figura 15.54. Test t per les tripletes de 200 ppb del dia 3

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	Variable 1	Variable 2
Media	1440,67444	1368,32906
Varianza	3030,04928	547,678053
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	5,53253734	
P(F<=f) una cola	0,15307988	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Figura 15.55. Test F per les tripletes de 200 ppb del dia 4

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2
Media	1440,67444	1368,32906
Varianza	3030,04928	547,678053
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	1788,86366	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	2,0949217	
P(T<=t) una cola	0,05212469	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184679	
P(T<=t) dos colas	0,10424938	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

Figura 15.56. Test t per les tripletes de 200 ppb del dia 4