



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI
Facultat de Química



Laboratori Analític Valls

VALIDACIÓ DE L'ANÀLISI DE FERRO EN AIGÜES DE TORRES DE REFRIGERACIÓ MITJANÇANT ESPECTROMETRIA D'ABSORCIÓ ATÒMICA

TREBALL DE FI DE GRAU

Elisabet Galván Marañón

Tutor professional: Fidel Roig Carbonell

Tutor acadèmic: Ricard Boqué Martí

Grau de Química

Tarragona

2022

AGRAÏMENTS

M'agradaria donar les gràcies a les persones del Laboratori Analític Valls que m'han ajudat durant el temps que he estat realitzant aquest treball.

Al Gerard, per donar-me la oportunitat de poder realitzar el Treball de Fi de Grau a l'empresa i per proporcionar-me tot el material necessari.

Al Fidel i la Verònica, per ajudar-me en tot moment, orientant-me i resolent-me qualsevol dubte que em sorgís al laboratori. Se'ns dubte treballar amb ells ha estat una experiència enriquidora a nivell professional i personal amb la que he tingut l'oportunitat de posar en pràctica coneixements assolits durant el grau i alhora complementar-los.

També vull donar les gràcies al meu tutor acadèmic, Ricard Boqué, per aconsellar-me, guiar-me i sobretot, pel tracte rebut, per preocupar-se i ajudar-me sempre que ho he necessitat, fos via correu electrònic o personalment.

ÍNDIX

RESUM	5
1. OBJECTIU.....	6
2. INTRODUCCIÓ	6
3. FONAMENTS.....	7
3.1 Espectrometria d'absorció atòmica	7
3.2 Validació d'un mètode analític	8
3.2.1 Interval de linealitat	8
3.2.2 Selectivitat.....	9
3.2.3 Exactitud	10
3.2.4 Sensibilitat analítica.....	12
3.2.5 Límit de detecció i límit de quantificació	12
3.2.6 Incertesa	12
4. PART EXPERIMENTAL	13
4.1 Material.....	13
4.2 Equips.....	13
4.3 Reactius.....	14
4.5 Condicions experimentals de l'espectròmetre d'absorció atòmica.....	14
4.6 Procediment.....	14
4.6.1 Tractament de la mostra	14
4.6.2 Preparació dels patrons de calibratge	14
4.6.3 Preparació dels patrons amb mostra addicionada	15
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	16
5.1 Interval de linealitat	16
5.2 Selectivitat	20
5.3 Veracitat.....	21
5.4 Precisió.....	22
5.5. Sensibilitat analítica	24
5.6 Límit de detecció i límit de quantificació.....	25
5.7 Incertesa	26
6. CONCLUSIONS	28
8. BIBLIOGRAFIA	29
9. ANNEXOS.....	31

RESUM

Català:

El ferro és un dels paràmetres fisico-químics indicadors de la qualitat de l'aigua d'una torre de refrigeració ja que una elevada concentració de ferro assenyalava que hi ha processos de corrosió que tenen el potencial per propagar la legionel·la.

En aquest treball s'ha fet una validació interna d'un mètode d'un procediment normalitzat del Laboratori Analític Valls per a la determinació de ferro en aigües mitjançant espectrometria d'absorció atòmica. Es realitza aquesta validació perquè varia el camp d'aplicació. S'analitzen aigües de torres de refrigeració enlloc d'aigües de consum.

S'han avaluat diversos paràmetres analítics que descriuen la qualitat dels resultats obtinguts amb el mètode com l'interval de linealitat, la selectivitat, la sensibilitat analítica, l'exactitud, els límits de detecció i quantificació i la incertesa.

En funció del paràmetre estudiat, s'ha realitzat l'assaig amb una mostra i condicions concretes obtenint uns resultats experimentals als quals s'han aplicat diferents proves estadístiques.

English:

Iron is one of the most important physicochemical parameters in water quality of a cooling tower because a high concentration of iron indicates that there are corrosion processes that have the potential to spread legionella.

In this work, an internal validation of a method of a standard procedure of Laboratori Analític Valls for the determination of iron in water by means of atomic absorption spectrometry has been made. This validation is performed because the scope varies. Cooling tower water is analyzed instead of drinking water.

Various analytical parameters have been evaluated that describe the quality of results obtained with the method such as linearity interval, selectivity, analytical sensitivity, accuracy, limits of detection and quantification, and uncertainty.

Depending on the parameter being studied, the analysis was performed with a specific sample and specific conditions, obtaining experimental results to which different statistical tests were applied.

1. OBJECTIU

El Laboratori Analític de Valls compta amb un procediment normalitzat per a la determinació de ferro mitjançant espectrometria d'absorció atòmica en mostres d'aigua de consum i l'objectiu principal és la realització d'una validació interna d'aquest mètode per a la determinació de ferro en mostres d'aigua de torres de refrigeració.

L'objectiu específic d'aquest treball és la determinació dels paràmetres de qualitat necessaris per a la validació.

2. INTRODUCCIÓ

El Laboratori Analític Valls realitza diversos assaigs microbiològics i fisico-químics per a sectors com l'hostaleria, administracions públiques, indústries i també per a particulars. Es dedica a fer anàlisis principalment d'aigües de consum, residuals, de pou, de sanitaris, industrials, piscines. També es realitzen anàlisis d'aliments i sòls.

El laboratori disposa d'un Sistema de Qualitat implantat en base a la ISO 9001 i està reconegut per la Generalitat de Catalunya amb el n^o 671.

Algunes de les mostres procedents de la indústria que arriben al laboratori són d'aigua de torres de refrigeració. Aquestes requereixen l'anàlisi mensual d'una sèrie de paràmetres fisico-químics com la temperatura, pH, conductivitat, terbolesa i concentració total de ferro, indicadors de la qualitat de l'aigua.^[1]

Les torres de refrigeració són equips que es fan servir per refrigerar grans volums d'aigua basats en el refredament evaporatiu que consisteix a dissipar la calor a l'aire ambient mitjançant l'evaporació. L'aigua d'un procés a refredar cau a través d'uns difusors que la ruixen sobre el farciment. L'aigua es distribueix sobre aquest, intercanviant temperatura amb l'aire i caient a una bassa, on la bomba la recull i la condueix de nou al procés on ha de ser refredada.^[2]

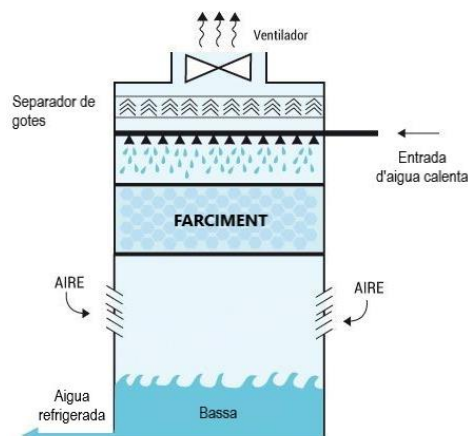


Figura 1. Funcionament d'una torre de refrigeració^[14]

A les torres de refrigeració, una alta concentració de ferro indica processos de corrosió amb risc per a la proliferació i dispersió de la legionel·la^[2], bacteri que es contrau en inhalar vapor d'aigua.

La corrosió es produeix per dissolució del metall degut a la formació de cel·les electrolítiques. Part de la superfície metàl·lica actua com a càtode, alliberant electrons a l'aigua que els utilitza per generar grups hidroxil, mentre que una altra part actua com a ànode, on el metall s'adhereix a l'aigua en forma iònica.^[2]

Segons el RD 865/2003^[1] la concentració màxima que ha de contenir l'aigua d'una torre de refrigeració és de 2 mg/l i, en cas que aquesta sigui superior s'ha de revisar el programa de tractament anticorrosiu.

3. FONAMENTS

3.1 Espectrometria d'absorció atòmica

L'espectrometria d'absorció atòmica de flama es basa en l'atomització de l'anàlit mitjançant una flama on primer té lloc una desolvatació, en què s'evapora el dissolvent, després aquest es volatilitza per formar molècules de gas i, per últim, aquestes molècules es dissocien formant un gas atòmic. Un cop es converteixen en àtoms lliures, es dirigeix un feix lluminós, i es mesura la radiació absorbida per l'anàlit a partir de la diferència entre la radiació del feix incident i la radiació que arriba al detector. La quantitat d'energia absorbida a la longitud d'ona característica és proporcional a la concentració de l'anàlit dins d'un interval de concentració limitat.^[3]

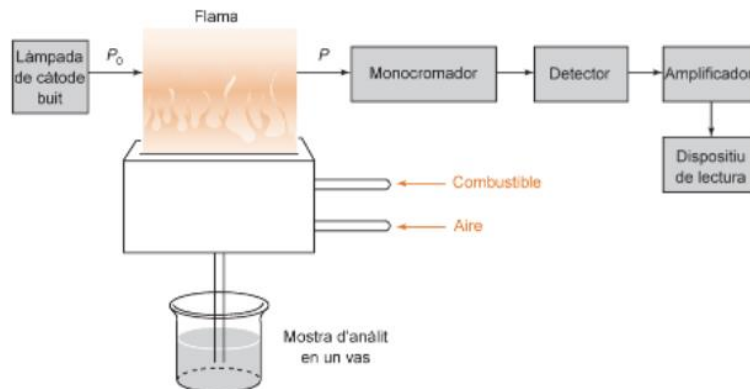


Figura 2. Instrumentació espectrofotòmetre d'absorció atòmica^[4]

La mostra és aspirada per un capil·lar cap a un nebulitzador per un flux d'oxidant on es crea un aerosol i el líquid es converteix en una boira lleugera. Aquesta boira juntament amb l'oxidant i el combustible passa per uns obstacles que potencien encara més la mescla eliminant les gotes de líquid més grans, drenant-les al recipient de desguàs. Les gotes més petites cremen al capçal del cremador que proporciona una flama.^[3,4]

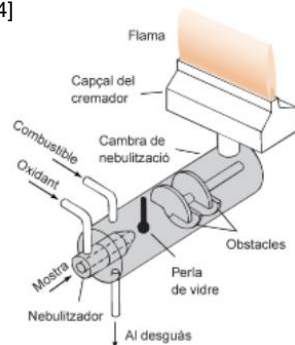


Figura 3. Cremador de flux laminar^[4]

3.2 Validació d'un mètode analític

La ISO 9000^[5] defineix que una validació consisteix en confirmar que s'han complert els requisits per a un ús o aplicació específics, aportant proves objectives.

La norma ISO/IEC 17025^[5] assenyalava que un laboratori ha de validar mètodes no normalitzats, mètodes desenvolupats pel laboratori, mètodes normalitzats utilitzats fora de l'àmbit d'aplicació i ampliacions o modificacions de mètodes normalitzats.

Els diferents paràmetres analítics que descriuen la qualitat dels resultats obtinguts amb el mètode són l'interval de linealitat, selectivitat, sensibilitat analítica, l'exactitud (veracitat i precisió), límits (detecció i quantificació) i la incertesa.

Per la seva determinació es farà ús de la guia Eurachem^[6], una guia de laboratori per a la validació de mètodes i temes relacionats, i pels càlculs estadístics es farà servir l'eina *Excel* i el programa *Univariate Linear Calibration 2.0*.

3.2.1 Interval de linealitat

La linealitat d'un procediment analític és la capacitat d'obtenir una resposta directament proporcional a la concentració de l'anàlit en un interval determinat, definit pel límit de quantificació a l'extrem inferior, i per la concentració màxima amb linealitat a l'extrem superior.^[6]

Per determinar aquest interval es realitza una mesura del blanc per duplicat i de mínim 6 patrons de concentracions espaiades amb un rang de concentració de $\pm 20\%$ respecte a la concentració d'anàlit esperada. S'obtenen els resultats de manera gràfica i es calcula l'equació de la recta definida per una ordenada en l'origen (b_0) i un pendent (b_1).^[7]

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

$$y = b_0 + b_1 x \quad (2)$$

Es representa el gràfic de residuals (e_i) obtingut per la diferència entre el valor observat (y_i) i el valor predit d'absorbància per la recta per a cada valor de concentració (\hat{y}_i).

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (3)$$

Per trobar punts discrepants es calcula l'error experimental o desviació estàndard dels residuals de la recta (S_e). Si el quocient entre el valor del residual i la desviació estàndard dels residuals és superior a 2 voldrà dir que el punt és rebutjable.

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum e_i^2}{n-2}} \quad (4)$$

$$|e_i/S_e| \quad (5)$$

Una altra eina per determinar la linealitat de la recta de calibratge és el coeficient de determinació (r^2) que proporciona la correlació entre les variables x i y . El seu valor oscil·la entre 0 i 1 i normalment s'accepten valors de $r^2 \geq 0,995$.^[4]

$$r^2 = \frac{(\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}))^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (6)$$

3.2.2 Selectivitat

La selectivitat és el grau amb què es pot utilitzar un mètode per determinar un anàlit particular en una barreja o matriu sense veure's alterat per altres components de comportament similar.^[6,8]

Les interferències poden distorsionar la senyal de l'anàlit d'interès o provocar un error sistemàtic, per tant, el valor de selectivitat ha d'indicar fins a quin punt la concentració de l'anàlit prevista pel mètode pot veure's afectada per aquestes.

Es fa un estudi de la interferència causada pel tipus de matriu que podria produir un error sistemàtic augmentant o disminuint la resposta instrumental. Es realitzen dues rectes de calibratge, una amb les solucions patró i una on s'afegeixen quantitats conegudes d'anàlit a la mostra problema.^[8]

Es compara estadísticament el pendent d'ambdues rectes per veure si existeixen diferències significatives entre elles.^[9]

Primer es calcula si els pendents són comparables amb una prova F de Fisher a partir de la desviació estàndard dels residuals de la recta (S_e) al quadrat.

$$F_{cal} = \frac{S_{e1}^2}{S_{e2}^2} \quad (7)$$

Si la F calculada és menor que la tabulada, són comparables i es realitza un test t-Student on b_1 i b_2 són els pendents de les rectes:

$$t_{cal} = \frac{b_{11} - b_{12}}{\sqrt{S_{ep}^2 \left(\frac{1}{\sum(x_{i1} - \bar{x}_1)^2} + \frac{1}{\sum(x_{i2} - \bar{x}_2)^2} \right)}} \quad (8)$$

$$S_{ep}^2 = \frac{(n_1 - 2)S_{e1}^2 + (n_2 - 2)S_{e2}^2}{n_1 + n_2 - 4} \quad (9)$$

En el cas que F calculada fos major a la tabulada, els pendents no són comparables i es realitza la prova t-Student on:

$$t_{cal} = \frac{b_{11} - b_{12}}{\sqrt{S_{b11}^2 + S_{b12}^2}} \quad (10)$$

Aquest valor es compara amb t'_{cal} obtingut a partir de valors tabulats (t_1 i t_2) per a n_1-2 i n_2-2 graus de llibertat, respectivament i un nivell de significació α .

$$t'_{cal} = \frac{t_1 S_{b11}^2 - t_2 S_{b12}^2}{S_{b11}^2 + S_{b12}^2} \quad (11)$$

3.2.3 Exactitud

L'exactitud és una estimació de què tan a prop està el resultat d'un assaig d'un valor de referència acceptable. Sovint s'estudia l'exactitud en dos components: veracitat i precisió i s'avaluen els errors sistemàtics i aleatoris sobre un únic resultat.^[6]

3.2.3.1 Veracitat

La veracitat, expressada generalment en termes de biaix, fa referència a la concordança entre el valor mitjà obtingut d'una sèrie de resultats de mesures i un valor de referència acceptat.^[6]

Per avaluar la veracitat s'utilitzen les referències, les quals determinen la traçabilitat al Sistema Internacional d'unitats. Hi ha tres mètodes generals: l'anàlisi de material de referència, experiments de recuperació amb mostres addicionades i la comparació amb resultats obtinguts per un altre mètode.^[10]

La referència emprada en aquesta validació són les mostres addicionades, una de les més utilitzades tot i trobar-se en un dels nivells inferiors de la jerarquia de referències. Aquesta tècnica es basa en l'anàlisi d'una mostra representativa a la qual s'afegeix una quantitat de l'anàlit d'interès.^[10]

Es realitzen 10 mesures de mostres amb anàlit addicionat a diferents nivells de concentració dins de l'interval de linealitat i sense addicionar.

Per detectar la presència de punts discrepants, primerament s'ordenen els valors de menor a major i es realitza un test de Grubbs, on es compara G calculat amb valor de G tabulat per un nivell de significació α i $n-1$ graus de llibertat.^[9]

$$G_{cal} = \frac{|x_n - \bar{x}|}{s_0} \quad (12)$$

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (13)$$

Es calcula la recuperació relativa d'addició (%R), és a dir, la relació entre la concentració d'anàlit trobada a la mostra (\bar{x}') i la concentració d'anàlit addicionada (x_{add}).^[6]

$$\%R = \frac{\bar{x}' - \bar{x}}{x_{\text{add}}} \cdot 100 \quad (14)$$

3.2.3.2 Precisió

La precisió és una mesura de la proximitat entre els resultats de l'anàlisi independents obtinguts sota condicions estipulades, no té a veure amb el valor real, únicament depèn dels errors aleatoris.^[6]

Depenent de les condicions en què s'analitzi la mostra en un sol laboratori es poden obtenir les següents mesures de precisió:

- La repetibilitat, fa referència a la variabilitat dels resultats quan l'assaig es realitza per un mateix analista, utilitzant el mateix equip, en períodes curts de temps.^[6]
- La precisió intermèdia, pel que fa a la variabilitat dels resultats quan un o més factors varien. En aquesta validació s'estudia la precisió intermèdia entre dies.^[6]

Quan hi ha una variació de tots els factors, incloent el laboratori, s'obté la mesura de precisió anomenada reproductibilitat.

Per avaluar la repetibilitat i la precisió intermèdia es realitzen 2 rèpliques durant 6 dies a diferents nivells de concentració dins de l'interval de linealitat.

Prèviament al càlcul de la precisió, expressada com la desviació estàndard dels resultats, s'ha d'eliminar qualsevol resultat discrepant, fent ús del test de Grubbs. Mitjançant l'anàlisi de variància (ANOVA) d'un factor es determinen els valors de repetibilitat i precisió intermèdia.

A continuació es troba la forma general d'una taula ANOVA d'un factor proporcionada per l'eina de càlcul *Excel*, per N resultats, distribuïts en p grups d' n observacions i amb ν graus de llibertat. Cada fila de la taula representa una font diferent de variació.^[6]

Taula 1. Anàlisi de la variància (ANOVA) d'un factor

Variància	Suma de quadrats	ν	Quadrat mitjà	F	Probabilitat	$F_{\text{crític}}$
Entre grups	SS_e	$p-1$	$MS_e = \frac{SS_e}{p-1}$	$\frac{MS_e}{MS_i}$		
Dins dels grups	SS_i	$N-p$	$MS_i = \frac{SS_i}{N-p}$			
Total	SS_{tot}	$N-1$				

L'equació de Horwitz^[4] permet el càlcul del percentatge de desviació estàndard relativa en funció de la concentració (c).

$$\%RSD_{\text{Horwitz}} = 2^{1-0,5 \cdot \log \cdot c} \quad (15)$$

En assaigs interlaboratori, per a la validació de mètodes analítics, en condicions de reproductibilitat, es considera una precisió acceptable^[4] quan la desviació estàndard relativa del laboratori es troba entre:

$$\frac{1}{2} RSD_{\text{Horwitz}} \leq RSD_{\text{lab}} \leq \frac{2}{3} RSD_{\text{Horwitz}} \quad (16)$$

En aquesta validació, en treballar únicament en condicions de repetibilitat i precisió intermèdia, es considera acceptable quan:

$$RSD_{\text{lab}} \leq \frac{2}{3} RSD_{\text{Horwitz}} \quad (17)$$

3.2.4 Sensibilitat analítica

La sensibilitat analítica, definida com el pendent de la recta de calibratge, és un factor de resposta de l'instrument que correspon a la variació de la concentració de l'anàlit.^[6]

3.2.5 Límit de detecció i límit de quantificació

El límit de detecció (LOD) és la concentració més baixa d'anàlit que pot ser detectada pel mètode amb un nivell de confiança determinat i, el límit de quantificació (LOQ) és la concentració més baixa a la què els paràmetres de qualitat d'un mètode són adequats.^[6]

Per fer l'estimació del LOD i LOQ s'utilitzen mostres blanc, que no continguin quantitats detectables de l'anàlit d'interès. Es realitza l'anàlisi de 10 rèpliques de manera que la desviació estàndard dels resultats sigui representativa.

Mitjançant un test de Grubbs s'eliminen els punts discrepants, i es calcula la desviació estàndard (s'_0) per fer l'estimació del LOD i LOQ partint de la desviació experimental (s_0) dels resultats de les rèpliques, on n correspon al nombre de rèpliques de la mostra real.^[6]

$$s'_0 = \frac{s_0}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

$$\text{LOD} = 3 \times s'_0 \quad (19)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times s'_0 \quad (20)$$

3.2.6 Incertesa

La incertesa és un paràmetre associat a un resultat de mesura que caracteritza la dispersió de valors que es podrien atribuir-se raonablement al mesurand.^[11]

Amb les dades obtingudes en el procés de validació del mètode es fa una estimació de la incertesa, concretament a tots els nivells de concentració on s'hagi avaluat l'exactitud.

La incertesa estàndard (u) és la combinació de la incertesa deguda a la precisió del mètode, a la comprovació del biaix i al mostreig i els tractaments de la mostra.

$$u = \sqrt{u_{\text{precisió}}^2 + u_{\text{biaix}}^2 + u_{\text{pretractament}}^2} \quad (21)$$

En no aplicar-se l'etapa de pretractament de la mostra durant la mesura de l'exactitud en el procés de validació, s'analitza diverses vegades una mostra de torre de refrigeració amb l'anàlit d'interès en condicions de repetibilitat per tal d'obtenir la incertesa deguda a aquest pretractament.

La incertesa expandida (U) és el producte entre la incertesa estàndard (u) i un factor de cobertura, k . Un valor de $k=2$ produeix un interval amb un nivell de confiança aproximat del 95%.^[11]

$$U = k \times u \quad (22)$$

En no trobar regulació normativa sobre el valor d'incertesa en la determinació de ferro en aigües de torres de refrigeració, no s'estableix cap criteri d'acceptació.

4. PART EXPERIMENTAL

En aquest apartat es descriu el procediment que s'ha seguit en base al mètode normalitzat pel Laboratori Analític Valls per a la determinació de ferro mitjançant espectrofotometria d'absorció atòmica en aigües de consum i, en base a la guia Eurachem^[6] per validar el mètode per a aigües de torres de refrigeració.

A continuació s'especifica el material, equip, aparells i reactius necessaris per dur a terme la validació del mètode:

4.1 Material

- Vas de precipitats de 250 ml.
- Matrassos aforats de 50, 100 i 200 ml.
- Pipetes de doble enràs de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 i 25 ml.
- Proveta de 25 i 100 ml.

4.2 Equips

- Espectròmetre d'absorció atòmica Perkin Elmer Analyst 400 equipat amb una làmpada de càtode buit multielemental (Cr, Co, Cu, Fe, Mn i Ni)
- Compressor d'aire
- Placa calefactora
- Vitrina extractora de gasos

4.3 Reactius

- Patró de referència de Fe de 1000 µg/ml comercial Chem-Lab NV
- Àcid nítric concentrat al 60%
- Àcid clorhídric concentrat al 35%
- Aigua destil·lada
- Acetilè 99,6% de puresa
- Aire

4.5 Condicions experimentals de l'espectròmetre d'absorció atòmica

Les condicions òptimes per determinar ferro per absorció atòmica són donades pel mateix equip. Tot i això, es realitzen comprovacions per tal de confirmar que es tracten de les millors condicions.

Taula 2. Condicions experimentals AAS

Longitud d'ona	248,33 nm
Obertura	1,8/1,35 nm
Corrent	20 mA
Combustible	Acetilè (2,5 L/min)
Oxidant	Aire (10 L/min)

4.6 Procediment

4.6.1 Tractament de la mostra

Les mostres de les torres de refrigeració necessiten una digestió prèvia a la seva anàlisi per tal d'eliminar possibles interferències. Per aquest tipus de mostra es realitza una digestió humida que es basa a portar-la a ebullició amb àcid perquè la matèria orgànica present es descompongui.^[12]

En un vas de precipitats s'aboquen 50 ml de mostra mesurats amb pipeta de doble enràs. Es col·loca sobre la placa calefactora dins de la vitrina i s'afegeixen 5 ml d'àcid nítric i 5 ml d'àcid clorhídric mesurats amb una proveta de 25 ml. Es porta a ebullició durant uns 10 minuts, fins que la mostra sigui transparent, i es deixa refredar. Es transfereix a un matràs de 50 ml i s'enrasa amb aigua destil·lada.

Una vegada digerides, algunes mostres poden contenir petites partícules a la superfície. En aquests casos, es filtra la solució per gravetat per evitar que el capil·lar s'obstrueixi.

4.6.2 Preparació dels patrons de calibratge

Partint del patró de referència de 1000 mg/l de Fe es preparen 3 solucions intermèdies:

- Solució intermèdia de 10 mg/l de Fe: amb una pipeta de doble enràs es pipeteja 1 ml del patró de referència de Fe, es posa en un matràs aforat de 100 ml i s'enrasa amb aigua destil·lada.
- Solució intermèdia de 30 mg/l de Fe: amb una pipeta de doble enràs es pipetegen 3 ml del patró de referència de Fe, es posen en un matràs de 100 ml i s'enrasa amb aigua destil·lada.
- Solució intermèdia de 50 mg/l de Fe: amb una pipeta de doble enràs es pipetegen 5 ml del patró de referència de Fe, es posen en un matràs aforat de 100 ml i s'enrasa amb aigua destil·lada.

Es preparen els següents patrons en matrassos aforats de 50 ml, a excepció del patró 1 que es prepara en un de 100 ml, posant els volums de la solució intermèdia corresponent, mesurats amb una pipeta de doble enràs. Una vegada afegit el volum corresponent s'enrasa amb aigua destil·lada.

Taula 3. Patrons de calibratge de Fe

Patró	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentració Fe (mg/l)	0,8	1	2	3	4	5	15	20	25
Solució intermèdia (mg/l)	10	10	10	10	10	10	30	50	50
Volum (ml)	8	5	10	15	20	25	25	20	25

4.6.3 Preparació dels patrons amb mostra adicionada

Per l'estimació de la selectivitat i l'exactitud s'utilitzen dues mostres de torre de refrigeració diferents. Una d'elles haurà de contenir l'anàlit d'interès i l'altre haurà de ser una mostra blanc, sense ferro.

4.6.3.1 Recta d'addicions estàndard

Per preparar els patrons de la recta d'addicions estàndard es segueix el mateix procediment que en la preparació dels patrons de calibratge però, a cadascun dels matrassos s'afegeixen 10 ml de mostra amb ferro digerida.

Primer es realitza el procediment de digestió de la mostra. Es preparen 3 rèpliques de manera que s'obtingui quantitat suficient per addicionar a tots els matrassos. Seguidament, es preparen les solucions intermèdies de 10, 30 i 50 mg/l sense mostra.

Una vegada digerida la mostra, s'addicionen 10 ml a cada matràs aforat. Després s'afegeix el volum corresponent de solució intermèdia (Taula 3) i s'enrasa amb aigua destil·lada.

Finalment, es preparen els patrons de 10 i 30 mg/l amb els 10 ml de mostra adicionada a partir del patró de 1000 mg/l de Fe.

4.6.3.2 Mostres adicionades

Per estudiar l'exactitud es preparen mostres adicionades a diferents nivells de concentració. En aquesta validació es realitza l'assaig per als valors mínims i màxims dels intervals de treball. Per tant, només caldrà preparar una solució intermèdia de 10 mg/l i una altra de 30 mg/l, enrasades amb mostra blanc enlloc d'aigua destil·lada. De la mateixa manera que amb els patrons de calibratge, a partir d'aquestes s'obté el patró de 0,8 mg/l i 5 mg/l, enrasats també amb mostra blanc.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1 Interval de linealitat

Es va determinar la linealitat a partir de la mesura d'un blanc i de diversos patrons amb concentracions espaiades en un interval. Primer es va fer amb un interval de 0,2 a 15 mg/l. En observar-se linealitat en tot l'interval es van fer diversos assaigs fins arribar a 50 mg/l.

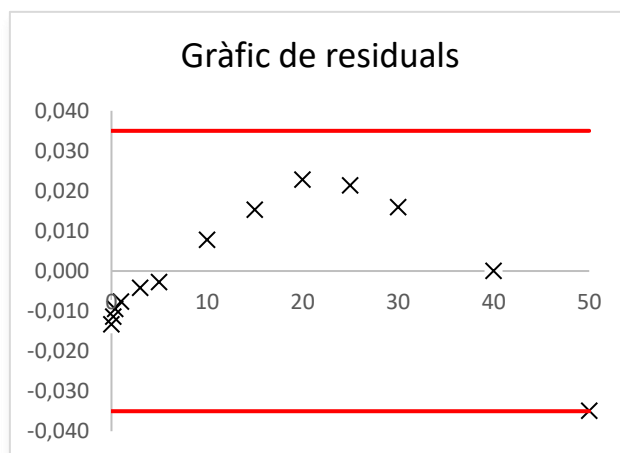
Es van fer els càlculs corresponents seguint les equacions de la (1) a la (6) i es va representar de manera gràfica la concentració respecte l'absorbància i la concentració respecte els residuals.

Taula 4. Resultats experimentals de l'interval de linealitat

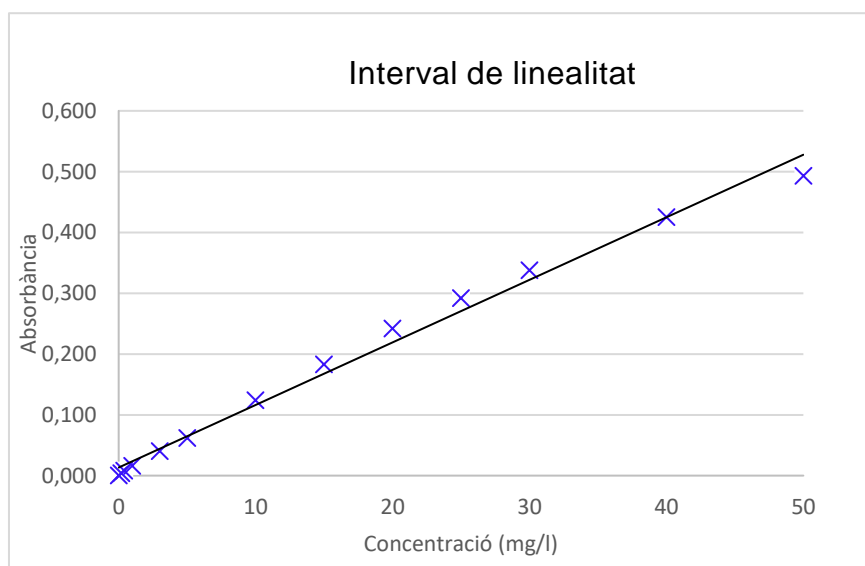
Concentració mg/l	Absorbància	\hat{y}	e_i	$ e_i/s_e $	Distància de Cook
0	0,000	0,013	-0,013	0,78	$6,15 \cdot 10^{-2}$
0,2	0,004	0,015	-0,011	0,66	$4,41 \cdot 10^{-2}$
0,4	0,008	0,017	-0,009	0,55	$2,98 \cdot 10^{-2}$
1	0,016	0,024	-0,008	0,44	$1,84 \cdot 10^{-2}$
3	0,040	0,044	-0,004	0,24	$4,75 \cdot 10^{-3}$
5	0,062	0,065	-0,003	0,16	$1,78 \cdot 10^{-3}$
10	0,124	0,116	0,008	0,45	$1,06 \cdot 10^{-2}$
15	0,183	0,168	0,015	0,90	$3,62 \cdot 10^{-2}$
20	0,242	0,219	0,023	1,34	$8,86 \cdot 10^{-2}$
25	0,292	0,271	0,021	1,25	0,1
30	0,338	0,322	0,016	0,93	$8,35 \cdot 10^{-2}$
40	0,425	0,425	0,000	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$
50	0,493	0,528	-0,035	2,04	2,88
b_0	b_1	r^2	S_e		
0,0133	0,0103	0,9909	$1,71 \cdot 10^{-2}$		

Amb aquests resultats numèrics i les següents representacions gràfiques, es pot observar com l'últim punt a 50 mg/l supera la línia de control dels residuals i la

distància de Cook també és superior a 2, de manera que es confirma que es tracta d'un punt aberrant. A més, pel que fa al coeficient de determinació, 0,9910 és inferior a 0,995, per tant, la qualitat de la regressió no és bona tenint en compte aquest punt.



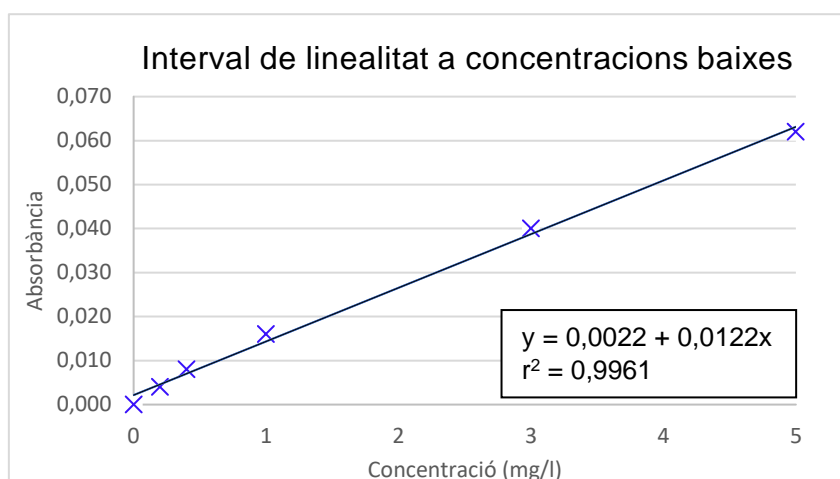
Gràfic 1. Representació dels residuals de l'interval de linealitat



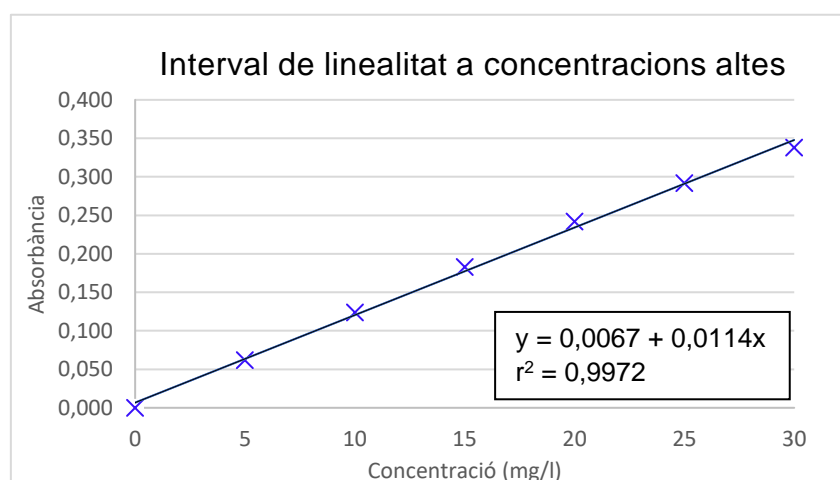
Gràfic 2. Representació de l'interval de linealitat

També s'observa com la tendència de la recta a concentracions baixes varia lleugerament respecte a les concentracions més altes. Conseqüentment, tenint en compte això i els tipus de mostra que arriben al laboratori es realitzaran dues rectes de calibratge, una per concentracions baixes, des del límit de quantificació o superior fins a una concentració de 5 mg/l, i una altra per concentracions més elevades, des dels 5 mg/l fins als 30 mg/l.

Per confirmar que aquests intervals de linealitat són correctes es representa gràficament la concentració respecte l'absorbància i la concentració respecte els residuals per fer-ne l'anàlisi d'aquests.



Gràfic 3. Representació de l'interval de linealitat a concentracions baixes



Gràfic 4. Representació de l'interval de linealitat a concentracions altes

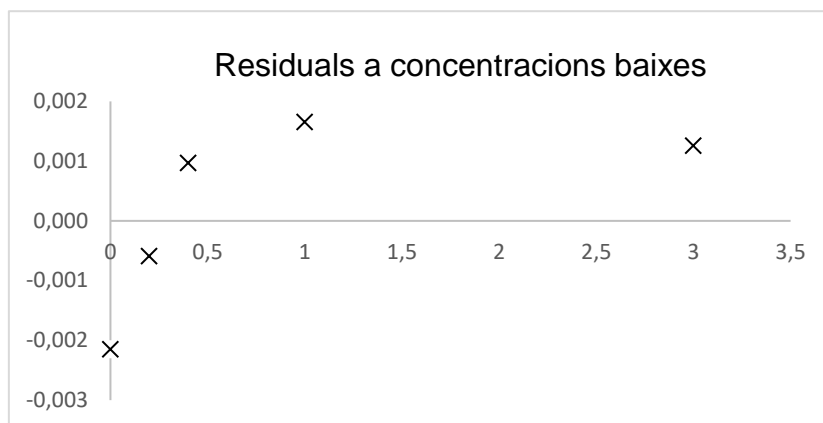
Gràficament es veu com ambdós intervals proposats s'ajusten correctament al model lineal amb una correlació lineal positiva amb $r^2 > 0,995$ en els dos casos.

Per verificar la linealitat del model^[7] s'ha d'observar que:

- el número de residuals positius ha de ser aproximadament igual als dels negatius
- els residuals han d'estar distribuïts aleatòriament
- els residuals han de tenir aproximadament el mateix valor absolut
- els residuals no han de mostrar tendències

Taula 5. Càlculs dels residuals a concentracions baixes

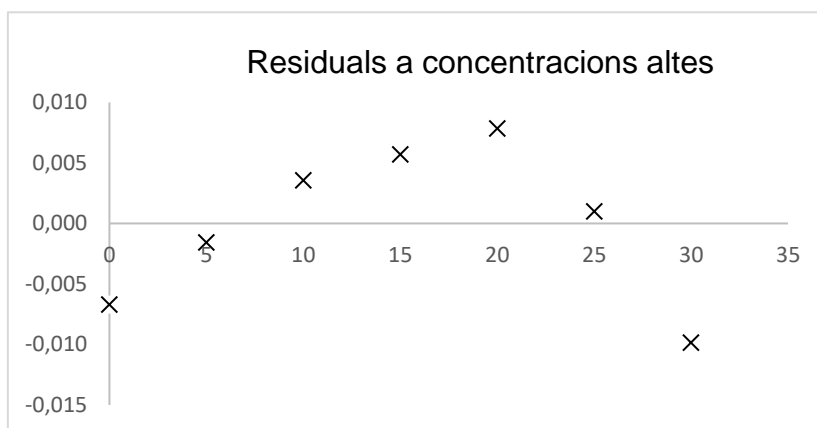
Concentració mg/l	Absorbància	\hat{y}	e_i	$ e_i/s_e $
0	0,000	0,002	-0,002	1,27
0,2	0,004	0,005	-0,001	0,35
0,4	0,008	0,007	0,001	0,57
1	0,016	0,014	0,002	0,97
3	0,040	0,039	0,001	0,74
5	0,062	0,063	-0,001	0,67



Gràfic 5. Representació dels residuals a concentracions baixes

Taula 6. Càlculs dels residuals a concentracions altes

Concentració mg/l	Absorbància	\hat{y}	e_i	$ e_i/s_e $
0	0,000	0,007	-0,007	0,94
5	0,062	0,064	-0,002	0,22
10	0,124	0,120	0,004	0,50
15	0,183	0,177	0,006	0,80
20	0,242	0,234	0,008	1,10
25	0,292	0,291	0,001	0,14
30	0,338	0,348	-0,010	1,39



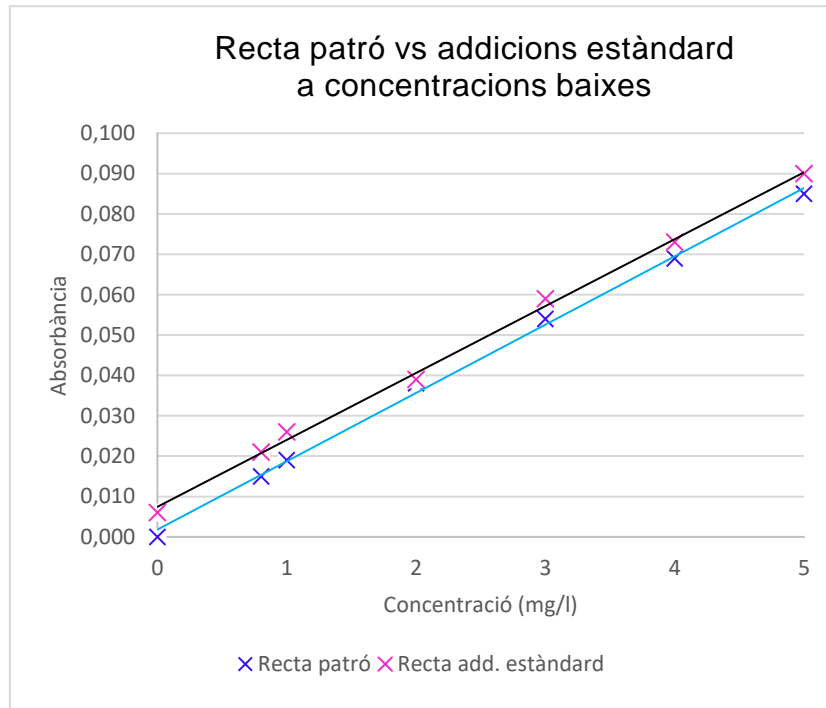
Gràfic 6. Representació dels residuals a concentracions altes

Es pot afirmar que es compleixen les condicions per establir els dos intervals de treball per determinar ferro mitjançant espectrometria d'absorció atòmica. Els residuals estan distribuïts de manera aleatòria sense seguir cap tendència i el nombre de valors positius és aproximadament el mateix que negatius.

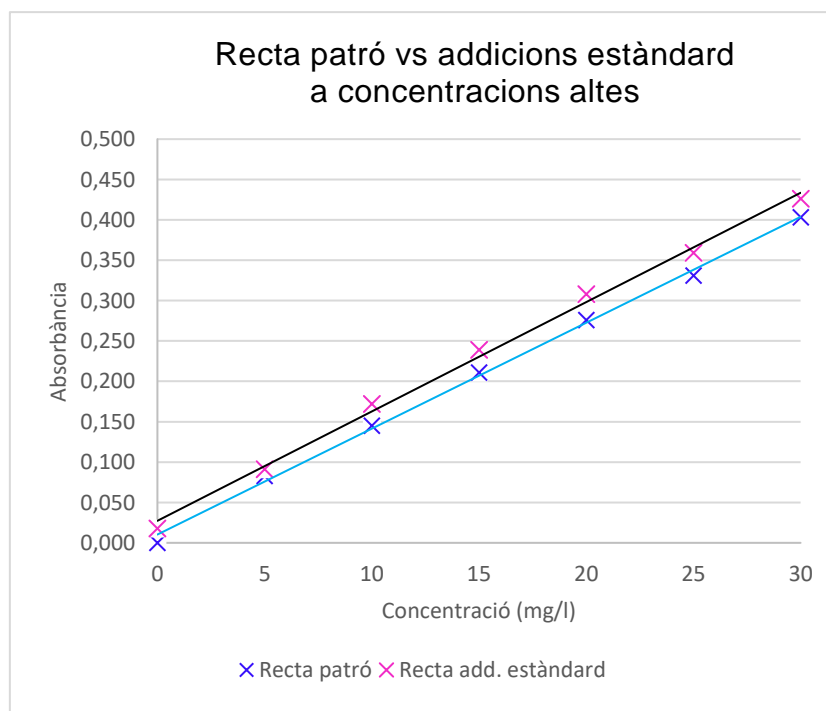
5.2 Selectivitat

Per comprovar la presència d'interferències de la matriu a la mostra s'han comparat els pendents de dues rectes amb el mateix interval de concentració, una recta patró i una altra amb mostra addicionada en les mateixes concentracions. (Taules I-IV d'Annexos)

Una vegada obtingudes les rectes, es representen de manera gràfica per fer-ne una primera comparació visual.



Gràfic 7. Representació de l'estudi de la selectivitat a concentracions baixes



Gràfic 8. Representació de l'estudi de la selectivitat a concentracions altes

S'observa com les rectes són molt similars i segurament no existeixen diferències significatives entre elles. Estadísticament, per determinar si hi ha diferències significatives entre els pendents, primer es comprova si són comparables fent un test F de Fisher (7) on (S_{e1}^2) correspon a la desviació estàndard dels residuals major i (S_{e2}^2) a la més petita.

Taula 7. Resultats test F de Fisher

Recta	S_e	F_{cal}	F_{tab}
Patró (0,8-5 mg/l)	$1,63 \cdot 10^{-3}$	1,05	5,05
Add. Estàndard (0,8-5 mg/l)	$1,59 \cdot 10^{-3}$		
Patró (5-30 mg/l)	$7,05 \cdot 10^{-3}$	1,86	5,05
Add. Estàndard (5-30 mg/l)	$9,63 \cdot 10^{-3}$		

Per a un nivell de significació del 5% la F calculada és menor a la tabulada i, per tant, els pendents de les rectes de regressió són comparables. D'aquesta manera, es realitza la prova t-Student habitual per comparar els pendents (8).

Taula 8. Resultats del test t-Student

Recta	S_{ep}^2	t_{cal}	t_{tab}
Patró (0,8-5 mg/l)	$7,12 \cdot 10^{-5}$	0,68	2,23
Add. Estàndard (0,8-5 mg/l)			
Patró (5-30 mg/l)	$2,59 \cdot 10^{-6}$	0,95	2,23
Add. Estàndard (5-30 mg/l)			

Com que t calculada és menor que t tabulada no hi ha diferències significatives entre els pendents de les rectes, afirmant-se que no existeix la presència de cap component que interfereixi en el senyal i que es tracta d'un mètode selectiu on no existeix efecte matriu.

5.3 Veracitat

Es van realitzar 10 mesures de mostres amb anàlit addicionat a diferents nivells de concentració dins de l'interval de linealitat i sense addicionar. Per la recta de concentracions baixes s'ha fet l'anàlisi a dos nivells, 0,8 i 5 mg/l. Per la recta de concentracions altes s'ha fet l'anàlisi a tres nivells, 5, 10 i 30 mg/l, aprofitant així la solució intermèdia de 10 mg/l que s'havia de preparar.

Mitjançant l'equació (14) es calcula la recuperació en tant per cent a partir de la mitjana de les recuperacions individuals. Prèviament, s'ha d'eliminar qualsevol resultat discrepant, de manera que s'ordenen els valors de recuperació obtinguts de menor a major i es realitza un test de Grubbs. (Taules V i VI d'Annexos)

Taula 9. Resultats recuperació a concentracions baixes

$X_{\text{addició}}$	\bar{x}	\bar{x}'	%R
0,800	0,073	0,873	100,09
5,000	0,073	5,081	100,17

Taula 10. Resultats recuperació a concentracions altes

$X_{\text{addició}}$	\bar{x}	\bar{x}'	%R
5,000	0,079	5,479	107,99
10,000	0,077	10,933	108,56
30,000	0,084	31,039	103,18

Segons la decisió de la comissió per la que s'aplica la Directiva 96/23/CE del Consell en quant al funcionament del mètodes analítics i la interpretació dels resultats, quan no es disposa de material de referència certificat, s'accepta un valor de recuperació si entra en un marge de $\pm 10\%$ del valor esperat.^[13]

La recuperació esperada de les addicions en quantitats conegudes és del 100%, de manera que tots els resultats obtinguts es troben dins d'aquest marge de $\pm 10\%$, acceptant-se així la valoració de la veracitat de les mesures.

5.4 Precisió

Es va determinar la precisió en condicions de repetibilitat i precisió intermèdia realitzant 2 rèpliques de mostres addicionades a diferents nivells dins l'interval de linealitat durant 6 dies.

Taula 11. Resultats de les mostres addicionades a concentracions baixes

Dia	1	2	3	4	5	6
	0,807	0,856	1,007	0,812	0,860	0,928
Concentració (mg/l)	0,809	0,891	0,901	0,924	0,944	0,797
	4,653	4,931	5,559	4,866	5,103	4,949
	4,651	5,065	5,788	4,969	5,226	5,119

Taula 12. Resultats de les mostres addicionades a concentracions altes

Dia	1	2	3	4	5	6
	5,375	5,224	5,901	5,634	5,489	5,790
	5,574	5,245	5,851	5,929	5,751	5,646
Concentració (mg/l)	10,76	10,81	10,97	11,12	11,11	10,96
	11,02	10,56	11,03	10,99	11,30	11,15
	31,71	30,40	30,17	31,17	30,90	31,39
	32,22	30,85	31,36	31,62	31,15	31,38

Es fa un anàlisi de variància (ANOVA) d'un factor per a cada nivell de concentració per obtenir els resultats de precisió en condicions de repetibilitat i en condicions de precisió intermèdia expressats com la desviació estàndard dels resultats.

La desviació estàndard de la repetibilitat (s_r)^[6] s'obté calculant l'arrel quadrada del terme del quadrat mitjà dins del grup:

$$s_r = \sqrt{MS_i} \quad (23)$$

La precisió intermèdia (s_I)^[6] es calcula combinant els components de la variància dins dels grups i entre grups:

$$s_i = \sqrt{\frac{MS_e - MS_i}{n}} \quad (24)$$

$$s_I = \sqrt{s_r^2 + s_i^2} \quad (25)$$

Per comprovar si la precisió es correcta, s'obté la desviació estàndard relativa^[4] a partir de la desviació estàndard de la precisió intermèdia:

$$RSD = \frac{s_I}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (26)$$

Per a una concentració d'1 ppm el coeficient de variació de Horwitz és de 16%^[4], per tant, en treballar en unitats de concentració de mg/l es multiplica el valor de la concentració de l'equació (15) per 10^{-6} per trobar la desviació estàndard relativa de Horwitz en tant per cent.

Taula 13. Resultats de repetibilitat i precisió intermèdia a concentracions baixes

Nivell	Repetibilitat		Precisió intermèdia		$\frac{2}{3} RSD_H$
	s_r	RSD	s_I	RSD	
1	0,064	7,29	0,066	7,53	11,03
2	0,102	2,01	0,347	6,85	8,37

Taula 14. Resultats de repetibilitat i precisió intermèdia a concentracions altes

Nivell	Repetibilitat		Precisió intermèdia		$\frac{2}{3} RSD_H$
	s_r	RSD	s_I	RSD	
2	0,135	2,40	0,252	4,48	8,37
3	0,136	1,24	0,202	1,84	7,54
4	0,423	1,36	0,575	1,84	6,39

Segons els resultats obtinguts a diferents nivells de concentració dins l'interval de linealitat, s'ha comprovat que la desviació estàndard relativa del laboratori en condicions de precisió intermèdia a cada nivell és inferior a dos terços de la

variació que hi ha entre laboratoris, afirmant-se així, que es tracta d'un mètode precís.

5.5. Sensibilitat analítica

Per mesurar l'exactitud, durant 6 dies s'han construït rectes de calibratge amb solucions patró de Fe. Amb aquestes dades es pot observar si la sensibilitat analítica del mètode es correcte donat que aquesta es quantifica com el pendent de la recta.

Taula 15. Resultats de les rectes de calibratge diàries a concentracions baixes

Dia	Pendent (b_1)	Coefficient de determinació (r^2)
1	0,0179	0,9985
2	0,0180	0,9981
3	0,0160	0,9990
4	0,0178	0,9988
5	0,0169	0,9977
6	0,0179	0,9975
mitjana	0,0174	0,9983
s_0	0,0008	0,0006

Taula 16. Resultats de les rectes de calibratge diàries a concentracions altes

Dia	Pendent (b_1)	Coefficient de determinació (r^2)
1	0,0132	0,9984
2	0,0141	0,9974
3	0,0140	0,9964
4	0,0141	0,9969
5	0,0144	0,9974
6	0,0145	0,9977
mitjana	0,0141	0,9974
s_0	0,0005	0,0007

S'observa com tant els pendents com els coeficients de determinació durant els 6 dies tenen valors molt propers amb una desviació del resultat respecte la mitjana bastant baixa. Per tant, es pot afirmar que la sensibilitat del mètode és adequada.

A banda, tenint en compte els resultats obtinguts a concentracions baixes i altes, es pot apreciar com el pendent de la recta és major com més baixes són les concentracions, amb el què major serà la sensibilitat analítica.

5.6 Límit de detecció i límit de quantificació

Per calcular el límit de detecció i quantificació s'han fet 10 mesures de mostra blanc, és a dir, d'una mostra d'una torre de refrigeració sense ferro. Degut a que el tractament de la mostra implica una addició d'àcid nítric i àcid clorhídric s'han fet 10 rèpliques amb i sense els àcids.

Per la mostra blanc amb les mateixes condicions que les mostres tractades s'ha afegit 5 ml d' HNO_3 i 5 ml HCl i s'ha enrasat en un matràs aforat de 50 ml.

Prèviament a la mesura de les rèpliques cal fer les mesures dels patrons de calibratge. El límit de detecció es un valor de concentració petit, de manera que es fa una recta de concentracions baixes.

Per trobar si hi ha un punt discrepant entre els resultats obtinguts, s'ordenen els valors de menor a major i es realitza un test de Grubbs del valor mínim i el màxim seguint l'equació (12).

Taula 17. Resultats experimentals de l'estimació del LOD i LOQ

Rèplica	Blanc amb HNO_3 i HCl			Blanc		
	Absorbància	Concentració (mg/l)	G_{cal}	Absorbància	Concentració (mg/l)	G_{cal}
1	0,003	0,162	1,85	0,000	-0,017	1,18
2	0,003	0,211		0,000	-0,003	
3	0,004	0,238		0,000	0,005	
4	0,004	0,279		0,000	0,006	
5	0,005	0,318		0,001	0,065	
6	0,005	0,359		0,001	0,079	
7	0,005	0,361		0,002	0,088	
8	0,006	0,369		0,002	0,101	
9	0,006	0,373		0,003	0,153	
10	0,006	0,394	1,10	0,003	0,202	1,86
\bar{x}	0,005	0,308		0,001	0,068	

Per un nivell de significació 0,05 i 9 graus de llibertat el valor de G tabulat és de 2,36. Com que els valors de G calculats són inferiors al valor de G tabulat, no hi ha cap punt discrepant entre els resultats obtinguts.

Mitjançant l'equació (18) es calcula el valor de la desviació estàndard en funció de les rèpliques que s'analitzaran d'una mostra real. En aquest cas, $n=2$ ja que cada mostra de torre de refrigeració s'analitzarà per duplicat.

A partir de les equacions (19) i (20) es troben els valors del límit de detecció i quantificació.

Taula 18. Càlcul de la desviació, LOD i LOQ

	s_0	s'_0	LOD	LOQ
Blanc amb HNO ₃ i HCl	0,08	0,06	0,17	0,56
Blanc	0,07	0,05	0,15	0,51

Donat que les mostres s'han de tractar amb àcid prèviament al seu anàlisi, la quantitat mínima de ferro que es pot detectar és de 0,17 mg/l i la concentració més baixa que es pot quantificar és de 0,56 mg/l.

5.7 Incertesa

A partir dels resultats obtinguts en la mesura de l'exactitud durant el procés de validació es calcula la incertesa. En analitzar-se mostres adicionades en condicions de repetibilitat i precisió intermèdia, l'estimació de la incertesa es dona en termes de desviació estàndard relativa (RSD).

$$u = \sqrt{RSD_{\text{precisió}}^2 + RSD_{\text{biaix}}^2 + RSD_{\text{pretractament}}^2} \quad (27)$$

La incertesa deguda a la precisió té en compte la variabilitat del procediment analític i s'estima com la precisió intermèdia del mètode:

$$u_{\text{precisió}} = RSD_I \quad (28)$$

La incertesa deguda al biaix engloba la veracitat del mètode i seva recuperació.

$$u_{\text{biaix}} = RSD_{\%R} \quad (29)$$

La incertesa deguda al mostreig i pretractament de la mostra té en compte possibles variacions durant aquesta etapa prèvia al seu anàlisi.

$$u_{\text{pretractament}} = RSD_{\text{pretractament}} \quad (30)$$

S'han analitzat 6 rèpliques d'una mostra de torre de refrigeració amb una concentració baixa i 6 rèpliques d'una amb concentració alta per trobar la desviació estàndard relativa de les mesures.

Taula 19. Resultats experimentals de la incertesa deguda al pretractament de la mostra

Rèplica	Concentració mostra 1 (mg/l)	Concentració mostra 2 (mg/l)
1	1,175	15,64
2	1,205	16,40
3	1,207	16,55

4	1,208	16,76
5	1,265	17,47
6	1,283	17,61
Mitjana	1,224	16,74
s ₀	0,041	0,73
RSD	3,36%	4,35%

Mitjançant l'equació (27) es troba el valor d'incertesa estàndard. Del producte entre aquest valor i el factor de cobertura (22) s'obté la incertesa expandida.

Taula 20. Càlculs de la incertesa a nivells de concentracions baixes

Nivell	RSD _{precisió}	RSD _{biaix}	RSD _{pretractament}	u estàndard	U expandida
1	7,53	5,29	3,36	10	20
2	6,85	7,03	3,36	10	20

Taula 21. Càlculs de la incertesa a nivells de concentracions altes

Nivell	RSD _{precisió}	RSD _{biaix}	RSD _{pretractament}	u estàndard	U expandida
2	4,48	3,35	4,35	7	14
3	1,84	1,59	4,35	5	10
4	1,84	1,49	4,35	5	10

Segons els resultats obtinguts, en termes de desviació estàndard relativa, tindrem un 20% d'incertesa quan treballem amb concentracions baixes en el rang de 0,8 a 5 mg/l, un 14% de 5 a 10 mg/l i un 10% quan treballem amb concentracions superiors a 10 mg/l.

Tot i no tenir cap criteri d'acceptació pre-establert, tenint en compte el límit de concentració de ferro establert pel RD 865/2003^[1] es confirma que un 20% es un valor d'incertesa correcte perquè en aplicar-la al resultat d'una mostra real, el valor de concentració continua estant per sota del límit.

Segons l'equació de Horwitz^[4] que relaciona la desviació estàndard relativa i la concentració, la incertesa ha d'augmentar a mesura que la concentració disminueix. Segons els resultats obtinguts s'observa com efectivament la incertesa es major a concentracions més baixes i com aquesta disminueix quan la concentració augmenta.

6. CONCLUSIONS

Català:

S'ha demostrat que el mètode utilitzat per determinar ferro en aigües de torres de refrigeració per espectrometria d'absorció atòmica és veraç i precís, ja que compleix tots els criteris d'acceptació pre-establerts.

S'han establert dos rangs de concentració lineals, un per a la determinació de concentracions de ferro baixes (0,8-5 mg/l) i un altre per a concentracions més altes (5-30 mg/l). D'aquesta manera, els anàlisis es realitzaran més ràpidament ja que no seran necessàries dilucions prèvies en la mesura de moltes de les mostres.

S'ha confirmat que no hi ha efecte matriu comparant els pendents d'una recta d'addicions estàndard i una recta de patró extern. Per tant, a l'hora d'analitzar les mostres, la recta de calibratge emprada és la recta de patró extern.

English:

It has been shown that the method used to determine iron in water from cooling towers by atomic absorption spectrometry is trueness and accurate, since it meets all the pre-established acceptance criteria.

Two linear concentration ranges have been established, one for determination of low iron concentrations (0,8-5 mg/l) and one for higher concentrations (5-30 mg/l). In this way, the analyses will be carried out faster since previous dilutions will not be necessary in the measurement of many of the samples.

It has been confirmed that there is no matrix effect by comparing the slopes of standard addition line and an external pattern line. Therefore, when analyzing the samples, the calibration line used is the external pattern line.

8. **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Ministerio de Sanidad y Consumo. Real Decreto 865/2003, de 4 de Julio, Por El Que Se Establecen Los Criterios Higiénico-Sanitarios Para La Prevención y Control de La Legionelosis. *Boe* **2003**, 21.
- [2] Ministerio de sanidad, servicios sociales e igualdad.; Sociology, A. J. of. Capítulo 4. Torres de Refrigeración y Condensadores Evaporativos. *Guía técnica para la Prevención y Control de la Legionelosis en instalaciones* **2013**, 36.
- [3] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*; Cenage Learning Editores: México, **2008**.
- [4] Harris, D.C.; Barrachina, C.; Compañó, R. *Anàlisi química quantitativa*. Ed. Reverté: Barcelona, **2006**.
- [5] ISO (*International Organization for Standardization*). Standards <https://www.iso.org/standards.html> (visitat el 2 de maig de 2022).
- [6] Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La Adecuación al Uso de Los Métodos Analíticos – Una Guía de Laboratorio Para La Validación de Métodos y Temas Relacionados. (1ª Ed. 2016). www.eurachem.org (visitat el 22 d'abril de 2022)
- [7] Riu, J.; Boqué, R. Calibración Lineal. *Técnicas de laboratorio*. **2003**, 284, 676-680.
- [8] Boqué, R. La selectividad en análisis químico. *Técnicas de laboratorio*. **2005**, 299, 114-117.
- [9] McKean, H. E. Statistical Tables. *Technometrics* **1969**, 11 (4), 841–842. <https://doi.org/10.1080/00401706.1969.10490749>.
- [10] Riu, J.; Maroto, A.; Boqué, R.; Rius, F. X. Determinación de la trazabilidad en medidas químicas. *Técnicas de laboratorio*. **2001**, vol. 23, 261, 312-315.
- [11] Guía CEA-ENAC-LC/02. Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones. ENAC, **1998**.
- [12] Chaparro G., A. L.; García F., J. J.; Cardona R., Y.; Bustamante C., J. J.; Peláez P., M. Desarrollo y Validación de Un Método Ambientalmente Amigable Para Determinación de Metales Pesados En Pastos. *Revista de Ciencias Agrícolas*. **2016**, 33 (2), 3. <https://doi.org/10.22267/rcia.163302.48>.
- [13] DOUE-L-2002-81466. Decisión de La Comisión, de 12 de Agosto de 2002, por la que se aplica la directiva 96/23/ce del consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados. Diario oficial de las comunidades Europeas, ES, **2002**. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2002-81466> (visitat el 24 de maig de 2022).

- [14] CALORYFRIO; ¿Qué es una torre de refrigeración o enfriamiento? Funcionamiento y seguridad. <https://www.caloryfrio.com/refrigeración-frio/que-es-torre-de-refrigeracion-enfriamiento-seguridad.html> (visitat el 27 de maig de 2022)

9. ANNEXOS

Taula I. Resultats recta patró a concentracions baixes per a la determinació de la selectivitat

Concentració mg/l	Absorbància	\hat{y}	e_i	$ e_i/s_e $
0	0,000	0,002	-0,002	1,11
0,8	0,015	0,015	0,000	0,21
1	0,019	0,019	0,000	0,17
2	0,038	0,036	0,002	1,44
3	0,054	0,053	0,001	0,88
4	0,069	0,069	0,000	0,30
5	0,085	0,086	-0,001	0,86
b_0	b_1	r^2	s_e	\bar{x}
0,0018	0,0169	0,9977	$1,63 \cdot 10^{-3}$	2,257

Taula II. Resultats recta d'addicions estàndard a concentracions baixes per a la determinació de la selectivitat

Concentració mg/l	Absorbància	\hat{y}	e_i	$ e_i/s_e $
0	0,006	0,007	-0,001	0,91
0,8	0,021	0,021	0,000	0,18
1	0,026	0,024	0,002	1,24
2	0,039	0,041	-0,002	1,00
3	0,059	0,057	0,002	1,15
4	0,073	0,074	-0,001	0,46
5	0,090	0,090	0,000	0,20
b_0	b_1	r^2	s_e	\bar{x}
0,0075	0,0166	0,9977	$1,59 \cdot 10^{-3}$	2,257

Taula III. Resultats recta patró a concentracions altes per a la determinació de la selectivitat

Concentració mg/l	Absorbància	\hat{y}	e_i	$ e_i/s_e $
0	0,000	0,010	-0,010	1,46
5	0,083	0,076	0,007	1,01
10	0,145	0,141	0,004	0,51
15	0,211	0,207	0,004	0,57
20	0,276	0,273	0,003	0,49

25	0,331	0,338	-0,007	1,01
30	0,403	0,404	-0,001	0,10
b_0	b_1	r^2	S_e	\bar{x}
0,0103	0,0131	0,9979	$7,05 \cdot 10^{-3}$	15,000

Taula IV. Resultats recta d'addicions estàndard a concentracions altes per a la determinació de la selectivitat

Concentració mg/l	Absorbància	\hat{y}	e_i	$ e_i/s_e $
0	0,018	0,027	-0,009	0,96
5	0,091	0,095	-0,004	0,42
10	0,172	0,163	0,009	0,96
15	0,239	0,230	0,009	0,89
20	0,308	0,298	0,010	1,02
25	0,359	0,366	-0,007	0,71
30	0,426	0,434	-0,008	0,79
b_0	b_1	r^2	S_e	\bar{x}
0,0273	0,0135	0,9964	$9,63 \cdot 10^{-3}$	15,000

Taula V. Resultats de la recuperació i test de Grubbs per concentracions baixes

Rèplica	%R (0,8 mg/l)	G_{cal}	%R (5 mg/l)	G_{cal}
1	92,75	1,39	92,04	1,16
2	94,75		92,08	
3	95,00		95,92	
4	95,50		97,40	
5	99,38		97,98	
6	101,75		100,08	
7	103,75		100,14	
8	105,25		102,60	
9	106,00		109,44	
10	106,75	1,26	114,02	1,97
mitjana	100,09		100,17	
s_0	5,291		7,038	

Taula VI. Resultats de la recuperació i test de Grubbs per concentracions altes

Rèplica	%R (5 mg/l)	G _{cal}	%R (10 mg/l)	G _{cal}	%R (30 mg/l)	G _{cal}
1	102,92	1,40	104,82	2,17	104,31	0,73
2	103,34		107,01		100,28	
3	104,32		107,32		101,07	
4	106,32		108,64		102,57	
5	107,94		108,85		102,69	
6	109,32		109,21		103,53	
7	110,30		109,45		103,67	
8	111,00		109,61		104,25	
9	111,30		110,18		104,28	
10	113,18	1,43	110,51	1,13	105,17	1,29
mitjana	107,99		108,56		103,18	
s ₀	3,615		1,724		1,542	