

Anexos

0. Preparación de patrones de Ag a partir del patrón de 954 mg/L.

Tabla 0.1. Preparación de patrón de Ag (I) aproximadamente de 100 ppm.

Patrón de Plata de 100 ppm aprox.		
g de Ag (I) de 954 mg/L	g H2O	Concentración mg/L
0,9923	10,1183	93,56

Tabla 0.2. Preparación de patrones de 25 y 30 mg/L para compararlos con las muestras comerciales en la ultrafiltración.

Patrón Teórico mg/L	Patrón de Ag 93,56±3 mg/L	g H2O	g totales	Concentración n mg/L
25	1,25	3,95	5,21	22,55
5	0,50	9,73	10,23	4,60

1. Preparación de muestras para la determinación de contenidos totales mediante el método de calibración externa

Tabla 1.1. Preparación de muestras según el método de calibración externa.

Muestra	g de Muestra	g de HNO ₃ concentrado	g de H ₂ O	g totales
HS	0,50	0,60	4,30	5,40
Biovedik	0,20	0,48	4,55	5,24
Wellness Original	0,22	0,32	4,63	5,18
Wellness Nueva	0,49	0,39	4,32	5,21

2. Preparación de las rectas de calibración interna y las muestras en el método de adición estándar.

Tabla 2.1. Preparación de la calibración interna para la determinación del contenido total de la muestra High Stability (10 mg/L).

High Stability				
g de Muestra	g de HNO₃	g H₂O	g Ag añadida patrón	g totales
0,61	0,69	4,15	0	5,45
0,6	0,66	4,23	0,03	5,52
0,6	0,71	3,98	0,06	5,34
0,61	0,73	4,05	0,12	5,52
0,61	0,64	4,01	0,15	5,41

Tabla 2.2. Preparación de la calibración interna para la determinación del contenido total de la muestra Biovedik (25mg/L).

Biovedik				
g de Muestra	g de HNO₃	g H₂O	g Ag añadida patrón	g totales
0,3	0,36	4,64	0	5,31
0,3	0,21	4,85	0,03	5,39
0,3	0,35	4,71	0,05	5,42
0,3	0,21	4,66	0,13	5,3
0,3	0,26	4,72	0,15	5,43

Tabla 2.3. Preparación de la calibración interna para la determinación del contenido total de la muestra Wellness Original (30 mg/L).

Wellness Original				
g de Muestra	g de HNO₃	g H₂O	g Ag añadida patrón	g totales
0,30	0,30	4,60	0,00	5,21
0,30	0,31	4,60	0,04	5,24
0,30	0,30	4,67	0,11	5,38
0,30	0,30	4,84	0,05	5,50
0,30	0,29	4,64	0,16	5,39

Tabla 2.4. Preparación de la calibración interna para la determinación del contenido total de la muestra Wellness Nueva (30 mg/L).

Wellness Nueva				
g de Muestra	g de HNO ₃	g H ₂ O	g Ag añadida patrón	g totales
0,30	0,35	4,60	0,00	5,25
0,30	0,39	4,60	0,03	5,33
0,30	0,30	4,70	0,05	5,35
0,30	0,23	4,85	0,10	5,48
0,30	0,23	4,70	0,15	5,38

3. Preparación de recta de calibrado para la determinación de los contenidos totales.

Tabla 3.1. Preparación de la recta de calibrado para la determinación de contenidos totales de las muestras comerciales.

Patrón Teórico mg/L	g Patrón de Ag(I) 93.56±3 mg/L	g totales de disolución con H ₂ O	g HNO ₃	Concentración real del patrón en mg/L
0	0	10,25	2,15	0
1	0,11	10,37	2,11	0,95
2	0,2	10,44	2,26	1,83
3	0,3	10,26	2,29	2,77
4	0,4	10,18	2,47	3,7
5	0,5	10,35	2,68	4,52

*Esta es la preparación de la recta de calibración externa para las muestras (excepto la muestra Wellness Nueva, que cuyo contenido total se determinó posteriormente y le pertenece a esta otra recta de calibrado diferente, pero se prepara de la misma manera).

4. Preparación de las muestras comerciales y de patrones de concentración conocida tras la ultrafiltración para la determinación del contenido de Ag(I) mediante FAAS.

Tabla 4.1. Experimento 1 de UF para las muestras originales. Preparación de muestras originales y patrones para determinar su contenido en Ag (I) en FAAS.

Muestra	g Muestra	g totales con HNO ₃ al 1%
Blanco	0,50	5,10
Patrón 4,60 mg/L	0,50	5,35
Patrón 22,5 mg/L	0,49	6,30
Patrón 22,5 mg/L	0,49	6,14
High Stability 10 mg/L	0,55	5,23
High Stability " 10 mg/L	0,67	5,24
Biovedik 25 mg/L	0,50	6,21
Biovedik " 25 mg/L	0,50	6,29
Wellness Original 30 mg/L	0,48	6,16
Wellness Original " 30 mg/L	0,50	6,20

Tabla 4.2. Experimento 2 UF para la muestra Wellness Nueva. Preparación de muestras Nuevas y patrones para determinar su contenido en Ag (I) en FAAS.

Muestra	g Muestra	g totales con HNO ₃ al 1%
Blanco (solo agua destilada)	0,50	5,10
Patrón de 22,55 mg/L	0,50	5,97
Wellness Nueva	0,49	6,29
Wellness Nueva	0,49	6,22

5. Preparación de las rectas de calibrado para la determinación del contenido total del Ag(I) en muestras comerciales.

Tabla 5.1. Preparación de patrones de concentración conocida para la recta de calibrado (Muestras Originales)

Patrón Teórico mg/L	g Patrón de Ag(I) 93,56±3 mg/L	g totales de disolución con H ₂ O	g HNO ₃ al 5%	Concentración real del patrón en mg/L
0	0	10,25	2,15	0
1	0,11	10,37	2,11	0,95
2	0,2	10,44	2,26	1,83
3	0,3	10,26	2,29	2,77
4	0,4	10,18	2,47	3,7
5	0,5	10,35	2,68	4,52

Figura 5.1. Recta de calibrado para la determinación de contenidos totales.

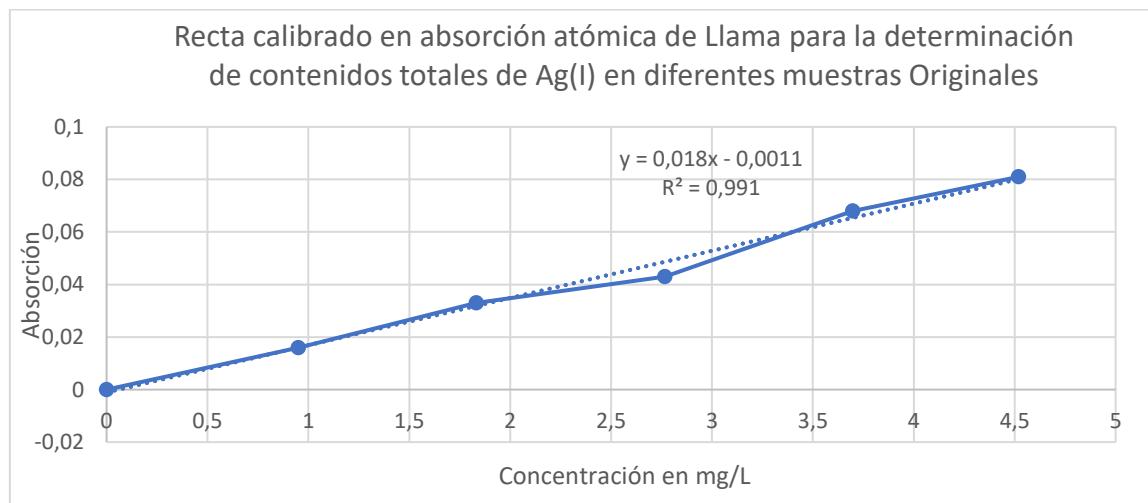
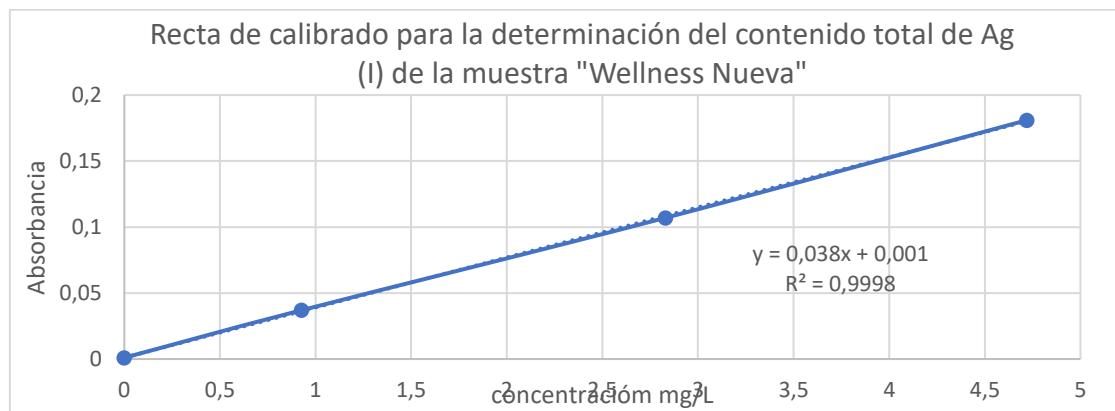


Tabla 5.2. Preparación de patrones de concentración conocida para la recta de calibrado (Muestra Nueva)

Patrón mg/L	g de patrón de Ag 93,56±3	g HNO ₃ al 5%	g totales de disolución con H ₂ O	Concentración en mg/L
0	0,00	2,11	10,20	0,00
1	0,10	2,15	10,42	0,93
3	0,31	2,30	10,15	2,83
5	0,52	2,51	10,27	4,72

Figura 5.2 Recta de calibrado para la determinación del contenido total de la muestra.



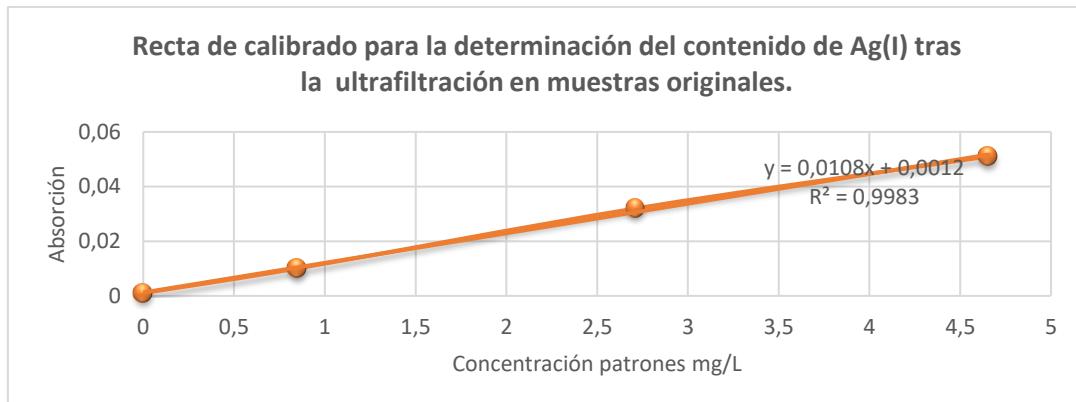
6. Ultrafiltración: Rectas de calibrado.

Se preparó una recta de calibrado para poder interpolar las muestras una vez estas habían sido ultrafiltradas.

Tabla 6.1. Preparación de los puntos de la recta de calibrado para la ultrafiltración de las muestras originales.

Patrones a preparar en mg/L	g Patrón de Ag(I) 93,56±3 mg/L	g HNO ₃ al 5%	g totales de disolución con H ₂ O	Concentración en mg/L
0	0,00	2,16	10,30	0,00
1	0,09	2,13	10,41	0,85
3	0,30	2,33	10,31	2,71
5	0,50	2,50	10,01	4,66

Figura 6.1. Recta de calibrado para la determinación de contenidos totales mediante ultrafiltración.

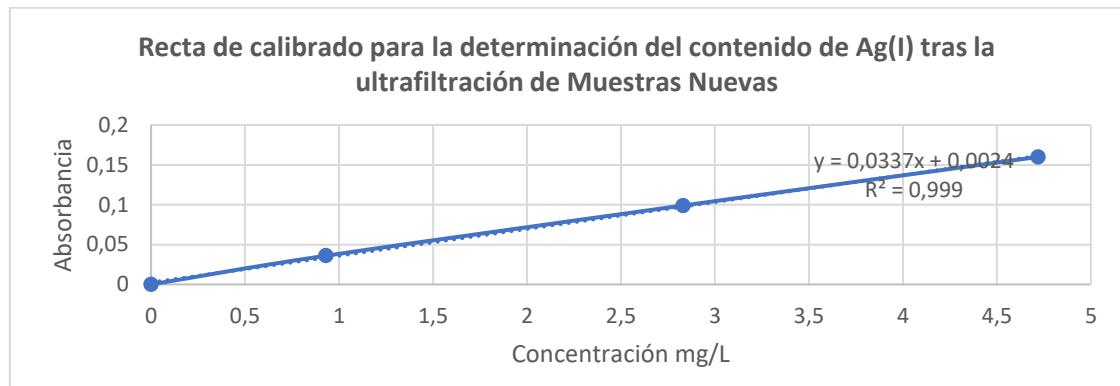


Ultrafiltración Muestra Nueva de Wellness.

Tabla 6.2. Preparación de los puntos de la recta de calibrado para la ultrafiltración de las muestras Nuevas.

Patrón mg/L	g de patrón de Ag 93,56±3	g totales con HNO ₃ 5%	g totales de disolución con H ₂ O	Concentración en mg/L
0	0	2,11	10	0
1	0,1072	2,17	10,1484	0,93
3	0,3168	2,2	10,455	2,83
5	0,4935	2,18	10,2385	4,72

Figura 6.2. Recta de calibrado para la determinación de contenidos totales mediante ultrafiltración.



7. Determinación del contenido total de Ag (I) con digestión ácida por el método de adición estándar.

Tabla 7.1 Contenidos totales de Ag(I) tras digestión ácida por el método de adición estándar para diferentes muestras comerciales.

Muestra	Concentración Adición Éstandar mg/L	DSR %
High Stability (10 mg/L)	11,65	10,84
Biovedik (25 mg/L)	20,07	42,67
Wellness Original (30 mg/L)	29,29	4,23
Wellness Nueva (30 mg/L)	28,78	5,29

Estos contenidos totales se obtienen con las rectas de adición estándar que se muestran a continuación.

Figura 7.1. Adición estándar de la muestra de High Stability correspondiente a 10 mg/L teóricos.

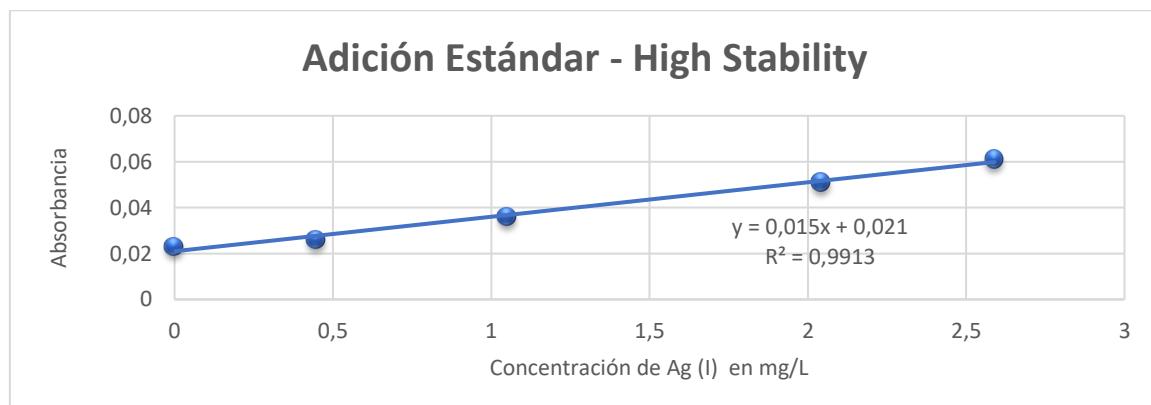


Figura 7.2. Recta de adición estándar de Biovedik correspondiente a 25 mg/L.

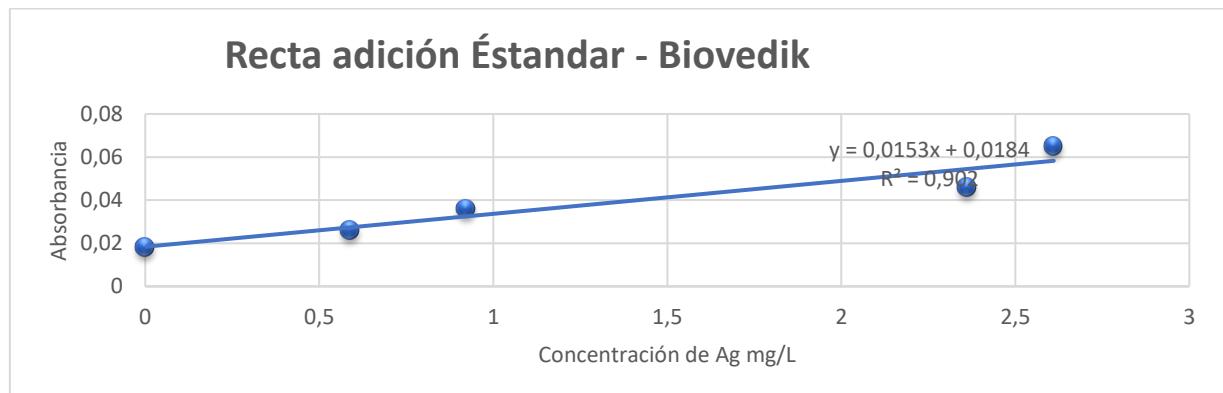


Figura 7.3. Recta de adición estándar de la muestra comercial Wellness correspondiente a 30 mg/L.

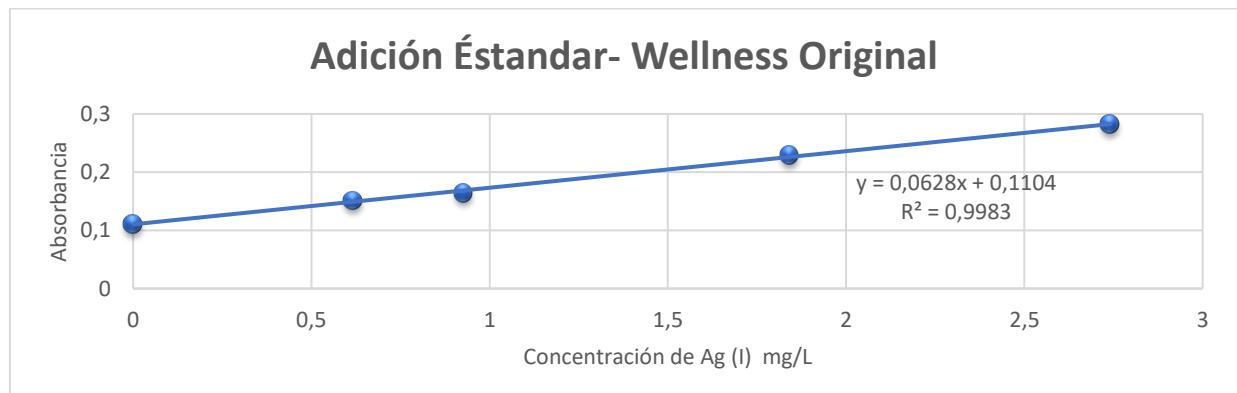
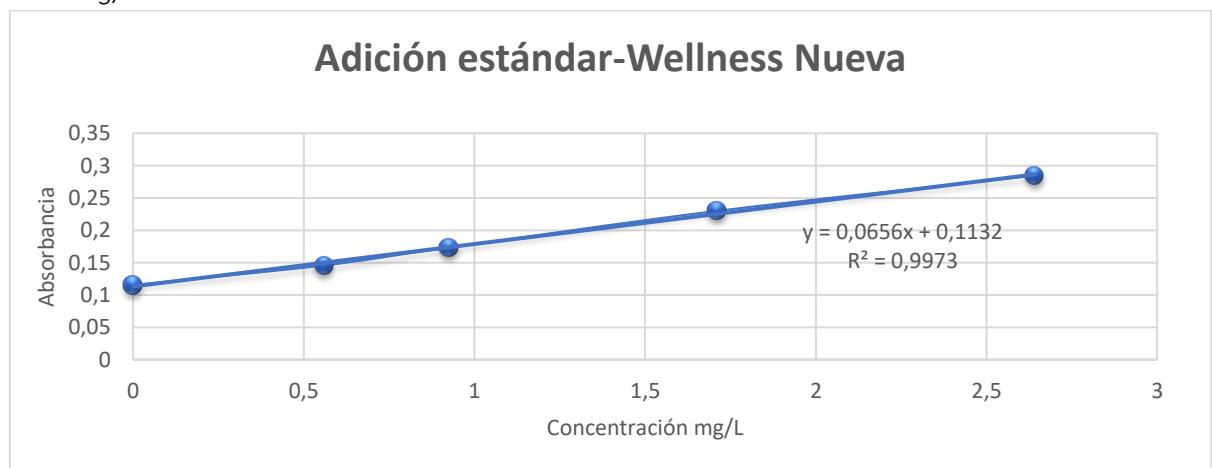


Figura 7.4. Recta de adición estándar de la muestra comercial Wellness correspondiente a 30 mg/L.



8. Estudio estadístico sobre la incertidumbre de los resultados obtenidos

Se ha realizado un estudio para obtener la incertidumbre del resultado y además, para determinar la contribución de las distintas etapas del método analítico a dicha incertidumbre. Se ha realizado con el método de calibración externo y la determinación del contenido total de plata en la muestra Wellness Nueva.

Cada etapa del proceso analítico realizado lleva asociada una fuente de incertidumbre. El esquema del proceso aplicado en este caso es el siguiente:

Muestra —► Ataque ácido —► Medida FAAS —► (recta de calibrado)
—► concentración

La recta de calibrado son patrones acuosos en este caso y el proceso de ataque se ha realizado dos veces con dos muestras iniciales (ataque 1 y ataque 2)

Por tanto tenemos incertidumbre de:

1. Preparación de muestra (ataque oxidante). La llamo s_{prep}
2. Medida instrumental. La llamo s_{inst}
3. Incertidumbre de calibración. La llamo s_{cal}

En este apartado se trata de obtener de forma aislada cada una de las incertidumbres. La imprecisión total sería la contribución de las tres fuentes de error. En términos de desviación estándar s_{total} la expresión es:

$$s_{total}^2 = s_{prep}^2 + s_{inst}^2 + s_{cal}^2$$

a) Estimación de la incertidumbre de la preparación de la muestra
Para realizar este estudio se toman dos pesos diferentes de muestra inicial problema Wellness Nueva y se someten por separado al tratamiento ácido. En nuestro caso el número de réplicas es dos, el valor promedio es 29,37 y la s es 1,8E-02 mg/L. (s_{prep})

b) Estimación de la incertidumbre instrumental
La imprecisión instrumental se ha tomado mediante el valor del promedio y la desviación (datos estadísticos) que nos proporciona el instrumento para un patrón de concentración conocida. Se ha tomado el valor para el patrón de Ag de 5 ppm, que se ha medido tres veces y el instrumento nos da la estadística de esa medida. En este caso la s es (s_{inst}) con un valor de 0,222 mg/L en unidades de absorbancia.

c) Estimación de la incertidumbre de la calibración

El error asociado a la calibración al realizar un ajuste por mínimos cuadrados entre concentración y señal instrumental se puede determinar mediante expresiones establecidas en el libro y ecuación de Miller. La siguiente expresión nos da el valor de la imprecisión al determinar la concentración de un compuesto, y que lleva asociada la incertidumbre de la calibración y la instrumental.

$$S_0 = \frac{s_{M/C}}{S} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(M_{obt} - M_{medio})^2}{S^2 \sum (C_i - C_{medio})^2}}$$

Donde

- nº patrones, puntos (m)
- nº de réplicas de muestra (n)
- Sensibilidad (S)
- Distancia entre patrones ($C_i - C_{medio}$)
 - Distancia entre señal obtenida y centroide ($M_{obt} - M_{medio}$)

Teniendo en cuenta todos los datos, la scal es 0.0792 mg/L