



UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA

FACULTAD DE  
CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA ANALÍTICA

APLICACIONES DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA  
DERIVADA A LA DETERMINACIÓN DE METALES CON  
EL ÁCIDO METILETILENDIAMINOTETRAACÉTICO  
(AMEDT)

HERVILIA MARÍA SECO LAGO

1995



**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

ESCOLA UNIVERSITARIA POLITECNICA

**APLICACIONES DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA  
DERIVADA A LA DETERMINACIÓN DE METALES CON  
EL ÁCIDO METILETILENDIAMINOTETRAACÉTICO  
(AMEDT)**

Memoria presentada por

**Hervilia María Seco Lago**

para optar al grado de Doctor en Química

Abril, 1995



## UNIVERSIDADE DA CORUÑA

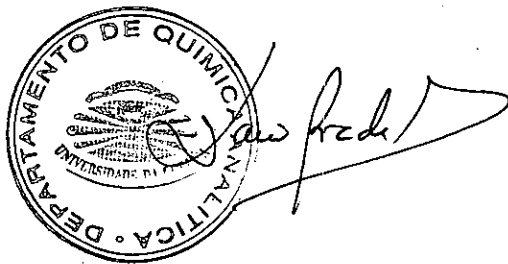
### DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

Campus da Zapateira, s/n  
15071 A Coruña  
España-Spain  
Telf.: 10.00.00  
Ext. 2050  
Fax: 10.41.29

**DARÍO PRADA RODRÍGUEZ**, Catedrático y Director del Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña.

**AUTORIZA** a D<sup>a</sup> Hervilia María Seco Lago a presentar el trabajo titulado "Aplicaciones de la espectrofotometría derivada a la determinación simultánea de metales con el ácido metiletilendiaminotetraacético (AMEDT)" para optar al Grado de Doctor en Química.

La Coruña, Mayo de 1995



**Fdo. Darío Prada Rodriguez**



## UNIVERSIDADE DA CORUÑA

### DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Escuela Universitaria Politécnica  
Ctra. Aneiros, s/n. Serantes  
15405 Ferrol. España-Spain

**JESÚS MANUEL CASTRO ROMERO y JOSÉ MARÍA FERNÁNDEZ SOLÍS**, Catedráticos de E.U., pertenecientes al Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña.

#### CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada "Aplicaciones de la espectrofotometría derivada a la determinación simultánea de metales con el ácido metiletilendiaminotetraacético (AMEDT)", se ha realizado bajo su dirección en la Escuela Universitaria Politécnica de la Universidad de La Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos firman la presente en Ferrol, Abril de mil novecientos noventa y cinco.

Fdo. J. Manuel Castro Romero

Fdo. José M. Fernández Solís

Quiero expresar mi más sincero **agradecimiento** a todas aquellas personas e Instituciones que han ofrecido su colaboración e inestimable ayuda para la realización de este trabajo.

# ÍNDICE

<b>1.- INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1.- <i>El AMEDT como agente quelatante cromogénico</i> .....	3
1.1.1.- <i>Aplicaciones a la espectrofotometría visible</i> .....	11
1.1.2.- <i>Aplicaciones a la espectrofotometría ultravioleta</i> ...	14
1.1.3.- <i>Aplicaciones a la espectrofotometría derivada</i> .....	16
1.2.- <i>Espectrofotometría de derivadas</i> .....	18
1.2.1.- <i>Introducción</i> .....	18
1.2.2.- <i>Forma de los espectros derivados</i> .....	20
1.2.3.- <i>Cálculo de las derivadas en espectroscopía</i> .....	23
1.2.4.- <i>Métodos en espectrofotometría derivada</i> .....	24
1.2.5.- <i>Ventajas en las medidas espectrofotométricas</i> .....	25
1.2.6.- <i>Limitaciones y desventajas en la</i> <i>espectrofotometría derivada</i> .....	29
1.2.7.- <i>Instrumentos</i> .....	30
1.3.- <i>Método del punto de anulación o "zero-crossing"</i> .....	36
1.3.1.- <i>Errores en el método del punto de anulación</i> .....	38
 <b>2.- PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	 <b>41</b>
2.1.- <i>Determinación simultánea de Pb (II) y Ni (II) con AMEDT</i> <i>usando espectrofotometría derivada</i> .....	43
2.1. 1.- <i>Introducción</i> .....	43
2.1. 2.- <i>Aparatos</i> .....	46
2.1. 3.- <i>Reactivos</i> .....	46
2.1. 4.- <i>Espectros de absorción y sus primeras derivadas de</i> <i>la mezcla Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT</i> .....	47
2.1. 5.- <i>Influencia del pH</i> .....	52
2.1. 6.- <i>Influencia de la cantidad de reactivo</i> .....	55
2.1. 7.- <i>Influencia de la temperatura, tiempo de</i> <i>calentamiento y tiempo</i> .....	58

2.1. 8.- <i>Curva de calibrado para Pb (II) en las mezclas</i>	
<i>Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT</i> . . . . .	63
2.1. 9.- <i>Curva de calibrado para Ni (II) en las mezclas</i>	
<i>Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT</i> . . . . .	68
2.1.10.- <i>Reproducibilidad del método</i> . . . . .	73
2.1.10.1- <i>Estudio estadístico</i> . . . . .	76
2.1.11.- <i>Interferencias</i> . . . . .	79
2.1.12.- <i>Método que se propone para la determinación por</i> <i>espectrofotometría derivada de Pb (II) y Ni (II)</i> . . . . .	83
2.1.13.- <i>Comparación con otro método</i> . . . . .	84
<b>2.2.- <i>Determinación simultánea de Cr (III) y Cu (II) con AMEDT</i></b>	
<i>usando espectrofotometría derivada</i> . . . . .	103
2.2. 1.- <i>Introducción</i> . . . . .	103
2.2. 2.- <i>Aparatos</i> . . . . .	106
2.2. 3.- <i>Reactivos</i> . . . . .	106
2.2. 4.- <i>Espectros de absorción y sus primeras derivadas de la</i> <i>mezcla Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT</i> . . . . .	107
2.2. 5.- <i>Influencia del pH</i> . . . . .	111
2.2. 6.- <i>Influencia de la cantidad de reactivo</i> . . . . .	114
2.2. 7.- <i>Influencia de temperatura, tiempo de</i> <i>calentamiento y tiempo</i> . . . . .	117
2.2. 8.- <i>Curva de calibrado para Cr (III) en las mezclas</i>	
<i>Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT</i> . . . . .	123
2.2. 9.- <i>Curva de calibrado para Cu (II) en las mezclas</i>	
<i>Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT</i> . . . . .	128
2.2.10.- <i>Reproducibilidad del método</i> . . . . .	133
2.2.10.1- <i>Estudio estadístico</i> . . . . .	136
2.2.11.- <i>Interferencias</i> . . . . .	139



2.2.12. – Método que se propone para la determinación por espectrofotometría derivada de Cr (III) y Cu (II) . . .	143
2.2.13. – Comparación con otro método . . . . .	144
<b>2.3. – Determinación simultánea de Cu (II) y Hg (II) con AMEDT</b>	
por el método "zero-crossing" . . . . .	163
2.3. 1. – Introducción . . . . .	163
2.3. 2. – Aparatos . . . . .	165
2.3. 3. – Reactivos . . . . .	165
2.3. 4. – Espectros de absorción y sus primeras derivadas de Cu(II)–AMEDT, Hg(II)–AMEDT y de su mezcla . . .	166
2.3. 5. – Influencia del pH . . . . .	171
2.3. 6. – Influencia de la cantidad de reactivo . . . . .	174
2.3. 7. – Influencia de temperatura, tiempo de calentamiento y tiempo . . . . .	177
2.3. 8. – Curva de calibrado para Cu (II) en las mezclas Cu(II)–AMEDT y Hg(II) –AMEDT . . . . .	182
2.3. 9. – Curva de calibrado para Hg (II) en las mezclas Cu(II)–AMEDT y Hg(II)–AMEDT . . . . .	187
2.3.10. – Reproducibilidad del método . . . . .	192
2.3.10.1 – Estudio estadístico . . . . .	195
2.3.11. – Interferencias . . . . .	198
2.3.12. – Método que se propone para la determinación de mezclas de Cu (II) y Hg (II) por "zero-crossing" . . .	202
2.3.13. – Comparación con otro método . . . . .	203
<b>2.4. – Determinación simultánea de Bi (III) y Co (II) con AMEDT</b>	
por el método "zero-crossing" . . . . .	222
2.4. 1. – Introducción . . . . .	222

2.4. 2.- Aparatos . . . . .	225
2.4. 3.- Reactivos . . . . .	226
2.4. 4.- Espectros de absorción y sus primeras derivadas de Bi(III)-AMEDT, Co(II)-AMEDT y de su mezcla . . .	227
2.4. 5.- Influencia del pH . . . . .	231
2.4. 6.- Influencia de la cantidad de reactivo . . . . .	234
2.4. 7.- Influencia de temperatura, tiempo de calentamiento y tiempo . . . . .	237
2.4. 8.- Curva de calibrado para Bi (III) en las mezclas Bi(III)-AMEDT y Co(II) -AMEDT . . . . .	242
2.4. 9.- Curva de calibrado para Co (II) en las mezclas Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT . . . . .	247
2.4.10.- Reproducibilidad del método . . . . .	252
2.4.10.1- Estudio estadístico . . . . .	255
2.4.11.- Interferencias . . . . .	258
2.4.12.- Método que se propone para la determinación por "zero-crossing" de mezclas de Bi (III) y Co (II) . . .	262
2.4.13.- Comparación con otro método . . . . .	263
<b>3.- CONCLUSIONES . . . . .</b>	<b>279</b>
3.1.- Introducción . . . . .	281
3.2.- Parte experimental . . . . .	282
3.2.1.- Determinación simultánea de Pb (II) y Ni (II) . . . . .	282
3.2.2.- Determinación simultánea de Cr (III) y Cu (II) . . . . .	284
3.2.3.- Determinación simultánea de Cu (II) y Hg (II) . . . . .	285
3.2.4.- Determinación simultánea de Bi (III) y Co (II) . . . . .	288
<b>4.- ENSAYOS DE HIPÓTESIS Y TESTS ESTADÍSTICOS . . . . .</b>	<b>291</b>
4.1.- Ensayos de hipótesis . . . . .	293

4.1.1. – Ensayo de compatibilidad de un valor observado con un valor estimado como verdadero . . . . .	294
4.1.2. – Ensayo de hipótesis para el rechazo de medidas . . . . .	295
4.2. – Regresión lineal . . . . .	296
4.3. – Estudio estadístico . . . . .	299
4.4. – Comparación de dos métodos . . . . .	301
5. – BIBLIOGRAFÍA . . . . .	305

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> – <i>Forma de las derivadas de los espectros de absorción</i> . . .	22
<i>Figura 2.</i> – <i>Absorbancia de fondo en un espectro de absorción</i> . . . . .	28
<i>Figura 3.</i> – <i>Derivadas de dos bandas solapadas</i> . . . . .	28
<i>Figura 4.</i> – <i>Método del punto de anulación</i> . . . . .	37

### *Determinación simultánea de Pb (II) y Ni (II) con AMEDT*

<i>Figs. 5–7.</i> – <i>Espectros de absorción y primeras derivadas de la mezcla de complejos Pb(II)–AMEDT y Ni(II)–AMEDT</i> . . . . .	49–51
<i>Figura 8.</i> – <i>Influencia del pH</i> . . . . .	54
<i>Figura 9.</i> – <i>Influencia de la cantidad de reactivo</i> . . . . .	57
<i>Figura 10.</i> – <i>Influencia de la temperatura a 5 min de calentamiento</i> . .	60
<i>Figura 11.</i> – <i>Influencia del tiempo</i> . . . . .	62
<i>Figura 12.</i> – <i>Curva de calibrado para Pb (II)</i> . . . . .	67
<i>Figura 13.</i> – <i>Curva de calibrado para Ni (II)</i> . . . . .	72

### *Determinación simultánea de Cr (III) y Cu (II) con AMEDT*

<i>Figs.14–15.</i> – <i>Espectros de absorción y primeras derivadas de la mezcla de complejos Cr(III)–AMEDT y Cu(II)–AMEDT</i> . . . . .	109–110
<i>Figura 16.</i> – <i>Influencia del pH</i> . . . . .	113
<i>Figura 17.</i> – <i>Influencia de la cantidad de reactivo</i> . . . . .	116
<i>Figura 18.</i> – <i>Influencia de la temperatura a 5 min de calentamiento</i> . .	120
<i>Figura 19.</i> – <i>Influencia del tiempo</i> . . . . .	122
<i>Figura 20.</i> – <i>Curva de calibrado para Cr (III)</i> . . . . .	127
<i>Figura 21.</i> – <i>Curva de calibrado para Cu (II)</i> . . . . .	132

**Determinación simultánea de Cu (II) y Hg (II) con AMEDT**

Figura 22.- Espectros de absorción de Cu(II)-AMEDT,  
                   Hg(II)-AMEDT y de su mezcla ..... 169

Figura 23.- Primeras derivadas de Cu(II)-AMEDT,  
                   Hg(II)-AMEDT y de su mezcla ..... 170

Figura 24.- Influencia del pH ..... 173

Figura 25.- Influencia de la cantidad de reactivo ..... 176

Figura 26.- Influencia de la temperatura a 5 min de calentamiento .. 179

Figura 27.- Influencia del tiempo ..... 181

Figura 28.- Curva de calibrado para Cu (II) ..... 186

Figura 29.- Curva de calibrado para Hg (II) ..... 191

**Determinación simultánea de Bi (III) y Co (II) con AMEDT**

Figura 30.- Espectros de absorción de Bi(III)-AMEDT,  
                   Co(II)-AMEDT y de su mezcla ..... 229

Figura 31.- Primeras derivadas de Bi(III)-AMEDT,  
                   Co(II)-AMEDT y de su mezcla ..... 230

Figura 32.- Influencia del pH ..... 233

Figura 33.- Influencia de la cantidad de reactivo ..... 236

Figura 34.- Influencia de la temperatura a 5 min de calentamiento .. 239

Figura 35.- Influencia del tiempo ..... 241

Figura 36.- Curva de calibrado para Bi (III) ..... 246

Figura 37.- Curva de calibrado para Co (II) ..... 251

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.-	Comparación de la fuerza ácida de los sistemas del AEDT y del AMEDT . . . . .	6
Tabla II.-	Características de quelatos de AMEDT en la zona visible . . . . .	13
Tabla III.-	Características de quelatos de AMEDT en la zona ultravioleta . . . . .	16
Tabla IV.-	Características de los métodos de espectrofotometría derivada con AMEDT . . . . .	17
<i>Determinación simultánea de Pb (II) y Ni (II) con AMEDT</i>		
Tabla V.-	Influencia del pH . . . . .	53
Tabla VI.-	Influencia de la cantidad de reactivo . . . . .	56
Tabla VII.-	Influencia de la temperatura y tiempo calentamiento . . . . .	59
Tabla VIII.-	Influencia del tiempo . . . . .	61
Tabla IX.-	Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Pb(II)-AMEDT . . . . .	65
Tabla X.-	Variación de $\Delta h_1$ con la concentración de Pb . . . . .	66
Tabla XI.-	Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Ni(II)-AMEDT . . . . .	70
Tabla XII.-	Variación de $\Delta h_2$ con la concentración de Ni . . . . .	71
Tablas XIII-XIV.-	Reproducibilidad del método . . . . .	74-75
Tablas XV-XVI.-	Interferencias de aniones y cationes . . . . .	81-82
Tablas XVII-XXXII.-	Comparación de espectrofotometría derivada con espectrofotometría de absorción atómica . . . . .	87-102

**Determinación simultánea de Cr (III) y Cu (II) con AMEDT**

Tabla XXXIII. -	Influencia del pH . . . . .	112
Tabla XXXIV. -	Influencia de la cantidad de reactivo . . . . .	115
Tabla XXXV. -	Influencia de la temperatura y tiempo calentamiento . . . . .	119
Tabla XXXVI. -	Influencia del tiempo . . . . .	121
Tabla XXXVII. -	Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Cr(III)-AMEDT . . . . .	125
Tabla XXXVIII. -	Variación de $\Delta h_1$ con la concentración de Cr . .	126
Tabla XXXIX. -	Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Cu(II)-AMEDT . . . . .	130
Tabla XL. -	Variación de $\Delta h_2$ con la concentración de Cu .	131
Tablas XLI-XLII. -	Reproducibilidad del método . . . . .	134-135
Tablas XLIII-XLIV. -	Interferencias de aniones y cationes . . .	141-142
Tablas XLV-LX. -	Comparación de espectrofotometría derivada con espectrofotometría de absorción atómica	147-162

**Determinación simultánea de Cu (II) y Hg (II) con AMEDT**

Tabla LXI. -	Influencia del pH . . . . .	172
Tabla LXII. -	Influencia de la cantidad de reactivo . . . . .	175
Tabla LXIII. -	Influencia de la temperatura y tiempo calentamiento . . . . .	178
Tabla LXIV. -	Influencia del tiempo . . . . .	180
Tabla LXV. -	Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Cu(II)-AMEDT . . . . .	184
Tabla LXVI. -	Variación de $h_1$ con la concentración de Cu . . .	185
Tabla LXVII. -	Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Hg(II)-AMEDT . . . . .	189
Tabla LXVIII. -	Variación de $h_2$ con la concentración de Hg . . .	190

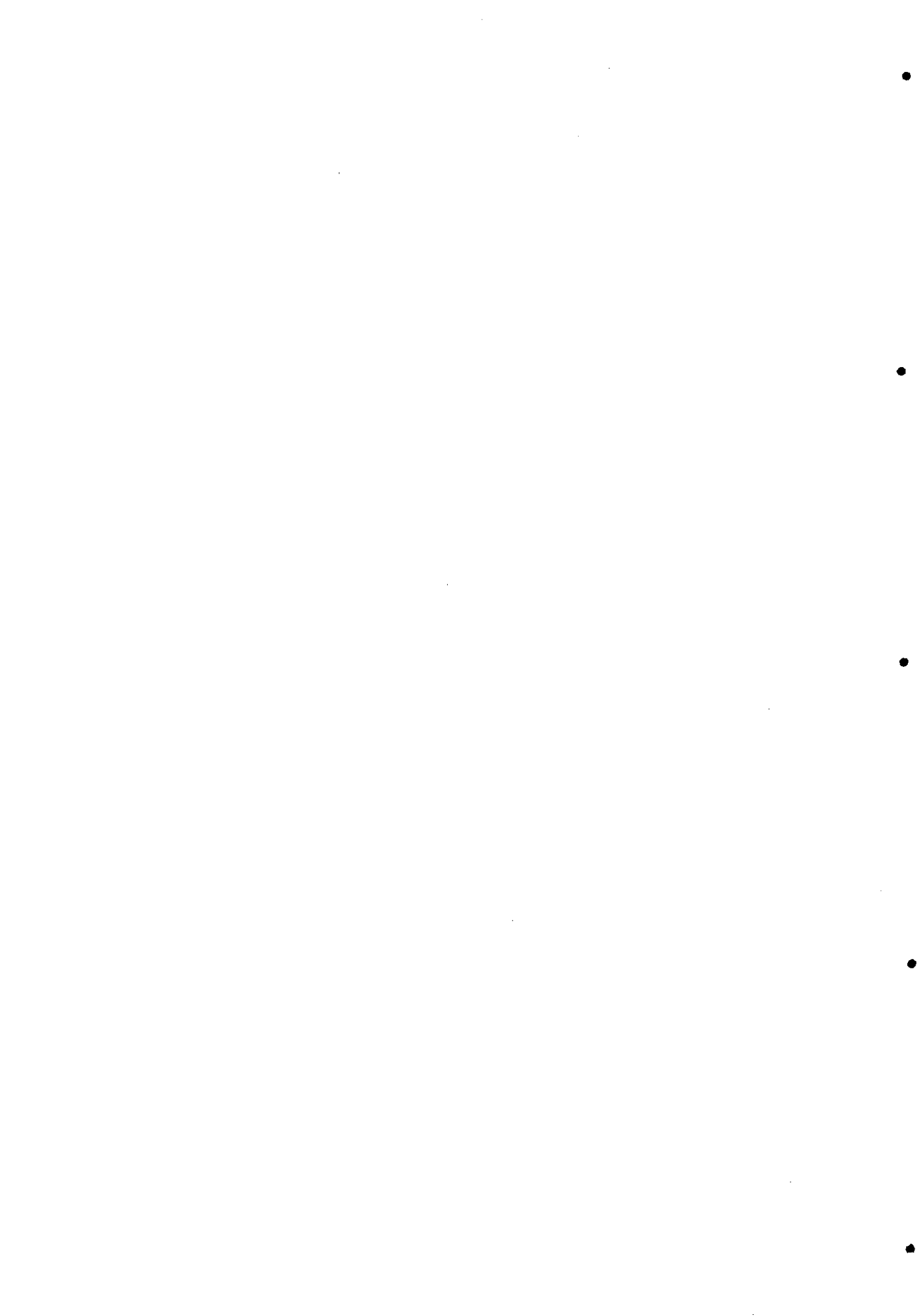
<i>Tablas LXIX-LXX.- Reproducibilidad del método . . . . .</i>	193-194
<i>Tablas LXXI-LXXII.- Interferencias de aniones y cationes . . .</i>	200-201
<i>Tablas LXXIII-LXXXVIII.- Comparación de espectrofotometría derivada con espectrofotometría de absorción atómica . . . . .</i>	206-221

***Determinación simultánea de Bi (III) y Co (II) con AMEDT***

<i>Tabla LXXXIX.- Influencia del pH . . . . .</i>	232
<i>Tabla XC.- Influencia de la cantidad de reactivo . . . . .</i>	235
<i>Tabla XCI.- Influencia de la temperatura y tiempo calentamiento . . . . .</i>	238
<i>Tabla XCII.- Influencia del tiempo . . . . .</i>	240
<i>Tabla XCIII.- Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Bi(III)-AMEDT . . . . .</i>	244
<i>Tabla XCIV.- Variación de <math>h_1</math> con la concentración de Bi . . .</i>	245
<i>Tabla XCV.- Tabla ANOVA para la recta de calibrado de Co(II)-AMEDT . . . . .</i>	249
<i>Tabla XCVI.- Variación de <math>h_2</math> con la concentración de Co . . .</i>	250
<i>Tablas XCVII-XCVIII.- Reproducibilidad del método . . . . .</i>	253-254
<i>Tablas IC-C.- Interferencias de aniones y cationes . . .</i>	260-261
<i>Tablas CI-CXII.- Comparación de espectrofotometría derivada con espectrofotometría de absorción atómica . . . . .</i>	266-277
 <i>Tabla CXIII.- Tabla ANOVA . . . . .</i>	 299
<i>Tabla CXIV.- Tabla para comparación de dos métodos . . . . .</i>	302



# **1.- INTRODUCCIÓN**



### **1.1.- EL ÁCIDO METILETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (AMEDT) COMO AGENTE QUELATANTE CROMOGÉNICO**

Los compuestos complejos han adquirido gran importancia desde que WERNER, a finales del siglo XIX, propuso su teoría de la coordinación para explicar la formación de complejos moleculares a partir de moléculas saturadas aparentemente estables.

Entre los agentes formadores de estos complejos, son especialmente importantes los denominados por SCHWARZENBACH (1-6), "complexonas" o "quelones" que son ácidos poliaminocarboxílicos. Todos ellos reaccionan de manera similar con los iones metálicos, formando complejos muy estables y solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos, siendo sus constantes de estabilidad muy elevadas.

Hasta la fecha se han propuesto bastantes métodos absorciométricos para la determinación de diferentes cationes metálicos con diversos "quelones", métodos en los que estos ácidos pueden cumplir una doble función:

- a) Como agentes secuestrantes de otros cationes que pudieran interferir en el medio en que se desarrolla la determinación.
- b) Como agentes cromogénicos exaltando la intensidad luminosa de iones coloreados.

El más importante de estos "quelones" es el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT), del cual se conocen numerosas aplicaciones analíticas: en análisis volumétrico, como agente enmascarante de interferencias y en determinaciones espectrofotométricas; debido a que muchos metales forman enlaces más estables con el nitrógeno que con el oxígeno. Estos agentes quelatantes que contienen en su molécula por lo menos dos restos: ácido acético

y algún átomo de nitrógeno amínico, se consideran derivados del ácido aminodiacético,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$ , y se utilizan mucho en catálisis negativa, clarificación de disoluciones y ablandecimiento de aguas.

La estabilidad de los complejos formados depende de varios factores: variación de pH (al aumentar éste, aparece un segundo factor que afecta a su eficacia y es la competencia que se establece con el número de iones  $\text{OH}^-$  para ligarse a los iones metálicos), fuerza iónica de la disolución, presencia de iones que interfieran, carga y radio del ion metálico sobre todo en iones alcalinos y alcalino-térreos y factores de naturaleza estequiométrica.

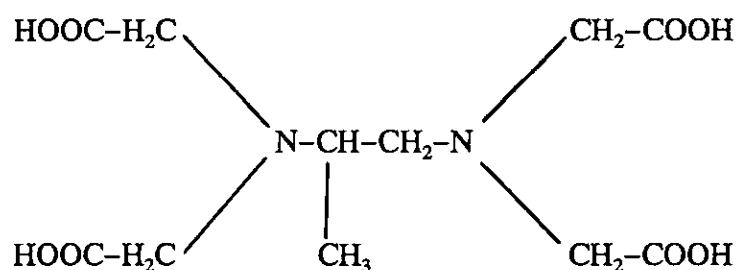
La mayor parte de las propiedades de estos complejos están determinadas por la naturaleza del agente quelatante orgánico que se combina con el catión metálico.

Las propiedades de los iones metálicos complejados han sido alteradas y no muestran en manera alguna su comportamiento característico frente a los reactivos. Los iones metálicos, una vez han entrado a formar parte del complejo no pueden ser descubiertos por precipitación. Se dice que han sido "secuestrados" o "enmascarados".

Para una cierta configuración espacial favorable, los grupos carboxílicos y los átomos de nitrógeno básicos se ofrecen simultáneamente al catión para coordinarse, se trata de la formación de verdaderos quelatos.

Al presentar los complejos catión-complexona bandas características en la región UV-VIS del espectro, han podido utilizarse en métodos analíticos sencillos, rápidos, rutinarios y económicos para la determinación espectrofotométrica de cationes metálicos.

El ácido 1,2-propilendiaminotetraacético (1,2-PDTA) o 1,2-diaminopropanotetraacético (1,2-DPTA) o bien metiletilendiaminotetraacético (AMEDT) es un agente quelatante de características semejantes al AEDT, con la diferencia de poseer un átomo de carbono asimétrico enlazado a un radical metilo:



Este ácido fue sintetizado por DWYER y GARVAN (7) y es al igual que el AEDT, tetrabásico; aunque el radical metilo enlazado al carbono asimétrico le confiere una fuerza ácida ligeramente inferior a la que corresponde al AEDT como puede observarse en la tabla I.

**TABLA I**

**COMPARACIÓN DE LA FUERZA ÁCIDA  
DE LOS SISTEMAS DEL AEDT Y DEL AMEDT**

SISTEMA	pK AEDT	pK AMEDT
$\text{YH}_4 \rightleftharpoons \text{YH}_3^- + \text{H}^+$	2,00	2,60
$\text{YH}_3^- \rightleftharpoons \text{YH}_2^{2-} + \text{H}^+$	2,67	3,03
$\text{YH}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{YH}^{3-} + \text{H}^+$	6,16	6,20
$\text{YH}^{3-} \rightleftharpoons \text{Y}^{4-} + \text{H}^+$	10,26	10,84

La capacidad complejante del AMEDT es del orden de la que presenta el AEDT y en algunos casos mayor, como se ha demostrado mediante estudios espectrofotométricos y curvas de valoración potenciométricas y conductométricas del ácido con disoluciones de hidróxidos alcalino-térreos (8).

Las constantes de estabilidad de los quelatos formados por el AMEDT con los iones de metales alcalino-térreos han sido determinadas por GRIMES y colaboradores (9) y son:

$\log K_{Mg}$	$\log K_{Ca}$	$\log K_{Sr}$	$\log K_{Ba}$
10,29	11,47	9,61	8,48

Las constantes de estabilidad de los complejos de AMEDT con los lantánidos y con los iones  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  han sido determinadas por IRVING y CONESA (10).

SUÁREZ CARDESO y GONZÁLEZ GARCÍA (11) aislaron los complejos sólidos del AMEDT con diversos cationes, entre ellos:  $Cr^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Fe^{2+}$ , estudiando sus características y realizando un estudio detallado de las propiedades espectrales en el UV y el visible y también de sus propiedades magnéticas.

VICENTE PÉREZ y colaboradores (12) estudiaron la reactividad de la sal disódica del AMEDT con los cationes más comunes en el análisis inorgánico, clasificando las reacciones producidas en:

- a) reacciones de precipitación,
- b) reacciones redox y
- c) reacciones de formación de complejos.

Los mismos autores (13) realizaron un estudio de las propiedades enmascarantes del AMEDT sobre las reacciones de los cationes con los reactivos: hidróxidos sódico y amónico; carbonato y sulfuro sódicos; cromato potásico; ácidos clorhídrico y sulfúrico; ferrocianuro, yoduro y sulfocianuro potásicos y agua oxigenada.

HOLEY y colaboradores (14) examinaron la influencia de 20 agentes formadores de complejos, entre ellos el AMEDT, sobre diferentes reacciones de cationes en análisis cualitativo inorgánico, atendiendo exclusivamente a su acción enmascarante, no tratando sobre la acción directa del reactivo.

BELCHER y colaboradores (15) emplearon el AMEDT como reactivo volumétrico para la determinación del ion calcio, empleando negro S de alizarina como indicador.

VICENTE PÉREZ y colaboradores (16) hicieron un estudio teórico de las condiciones de valoración de magnesio, calcio y bario con AMEDT y AEDT usando negro de eriocromo T como indicador. Posteriormente, los mismos autores (17) estudiaron experimentalmente las valoraciones de calcio, estroncio y bario por adición de un exceso de AMEDT, valorando por retroceso con magnesio patrón, empleando negro de eriocromo T como indicador.

MASAYUKI NAKAGAKI y colaboradores (18) realizaron un estudio de los efectos de diversos derivados del AEDT, entre ellos el AMEDT, en la reducción fotoinducida por metilviologen usando como sensibilizador 3,3'-dioctadeciltiocarbociamina en una disolución micelar de un agente surfactivo no iónico, heptaetilenglicol monododecil éter.

GARGALLO ESTEBAN y colaboradores (19) realizaron un estudio térmico comparativo de algunos agentes quelatantes, entre ellos el AMEDT. Los mismos autores (20) hicieron un resumen del comportamiento cromatográfico del AMEDT y de sus sales de sodio.

ROJAS HERNÁNDEZ y colaboradores (21) propusieron una



---

investigación sobre especies y equilibrios para el estudio del fenómeno de polinucleación en sistemas con múltiple regulación y mezcla de complejos. Con este método, es posible dibujar diagramas con zonas predominantes multidimensionales (PZD) para cada sistema. A modo de ejemplo estudian los sistemas Be(II)-H y Be(II)-AMEDT-H.

En la actualidad, algunos complejos del AMEDT también se utilizan en ciertas mezclas como blanqueantes en el procesado del color de los haluros de plata en material fotográfico.

NAIQI YOU y ROLF NEEB (22) determinaron talio en presencia de plomo con AMEDT por medio de polarografía inversa por enmascaramiento electroquímico.

SUDMEIER y SENDELL (23) estudiaron la formación de quelatos de los iones  $K^+$  y  $Rb^+$  por resonancia magnético nuclear, obteniendo para sus constantes de formación los valores: 1,3 y 0,14, respectivamente.

Una técnica empleada para determinar Fe (III) con AMEDT fue la cromatografía en capa fina. HILL-COTTINGHAM (24) tabuló los valores de  $R_f$  para 23 agentes quelantes y sus quelatos de Fe (III).

GONZÁLEZ VÍLCHEZ y colaboradores (25) realizaron la caracterización y la síntesis de los complejos de paladio con AMEDT. La valoración potenciométrica y el espectro infrarrojo muestran que el AMEDT actúa como ligando tridentado.

PINILLA y colaboradores (26) hicieron un estudio potenciométrico de los dos complejos de V (III) con AMEDT de fórmula 1:1. Proponen un

método para determinar vanadio por polarografía cíclica, obteniendo un error estándar  $< 5 \%$  y el coeficiente de variación  $< 3 \%$ . También los mismos autores (27) realizaron un estudio polarográfico de los mismos complejos a pH comprendido entre 3,0 y 8,5, y entre 10 y 11,5; utilizando los pH 5,0 y 11,0, respectivamente, como valores de trabajo. Siendo el error estándar  $\leq 3,0 \%$  y la desviación estándar relativa  $\leq 3,8 \%$ .

NAIK y NIGAM (28) estudiaron las cinéticas del complejo formado por Ni (II) con AMEDT a pH comprendido entre 6,5 y 11,0.

HERNÁNDEZ y colaboradores (29) hicieron un estudio electroquímico de los complejos de Bi (III) con AMEDT, determinando parámetros cinéticos para las reacciones electrolíticas.

Los mismos autores (30) realizaron un estudio potenciométrico y voltamétrico de los tres complejos que forma el Cu (II) con AMEDT. Proponen un método para la determinación polarográfica de Cu (II) ajustando el pH entre 4 y 12 y para concentraciones de cobre comprendidas entre  $10^{-5}$  y  $10^{-3}$  M, obteniendo un error relativo  $< 2,5 \%$ , una desviación estándar relativa  $\leq 3,0 \%$  y un error relativo  $< 2,5 \%$ .

NORIMASA YOZA y colaboradores (31) determinaron Cu (II) mediante el complejo Cu(II)-AMEDT por cromatografía.

Las posibilidades espectrofotométricas del AMEDT se pueden clasificar en aplicaciones a:

- a) la espectrofotometría visible,
- b) la espectrofotometría ultravioleta y
- c) la espectrofotometría derivada.

### 1.1.1.- APLICACIONES A LA ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE

FRAUSTO DA SILVA y colaboradores (32) estudiaron el complejo formado por el AMEDT con Cu (II) que presenta un máximo de absorción a 735 nm, trabajando a pH = 6 y obtuvieron para la absorptividad molar un valor de  $106 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

VICENTE PÉREZ y colaboradores hicieron un estudio espectrofotométrico (33) y polarográfico (34) del complejo V(IV)-AMEDT. El complejo formado presenta dos máximos de absorción a 580 y 780 nm, el pH se mantiene constante entre 2 y 10, cumpliéndose la ley de Beer entre 20 y  $2500 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

Los mismos autores (35) determinaron espectrofotométricamente manganeso (III) con AMEDT a 490 nm, pH = 3 y cumpliéndose la ley de Beer para concentraciones de manganeso (III) inferiores a  $70 \mu\text{g ml}^{-1}$ . También (36) realizaron un estudio espectrofotométrico de los complejos que forman Cu (II), Cr (III), Ni (II) y Co (II) con AMEDT. Determinaron espectrofotométricamente Cu (II) a 730 nm y pH = 4,5, cumpliéndose la ley de Beer hasta  $800 \mu\text{g ml}^{-1}$ . Asimismo determinaron Cr (III) a 390 y 540 nm a pH = 11 y 4,5, respectivamente, cumpliéndose la ley de Beer hasta  $500 \mu\text{g ml}^{-1}$ . También determinaron Ni (II) a las longitudes de onda de 380 y 590 nm a pH = 4,5 y Co (II) a 490 nm y pH = 2.

Asimismo, VICENTE PÉREZ y colaboradores (37) investigaron el sistema Co(III)-AMEDT que posee dos máximos de absorción a 380 y 540 nm; se forman dos complejos de cobalto, uno a pH ácido y el otro en medio alcalino cumpliéndose la ley de Beer de 6 a  $150 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

CASTRO ROMERO y colaboradores (38) realizaron un estudio espectrofotométrico del complejo Fe(III)-AMEDT en la zona visible del espectro, proponiendo un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de hierro (III) a 385 nm, manteniéndose el pH constante entre los valores 1,5 y 6,5 y eligiendo el valor 3,0 como pH de trabajo. La ley de Beer se cumple en el intervalo de 2 a 175  $\mu\text{g ml}^{-1}$  de Fe (III) y la absorptividad molar es 434  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Los mismos autores (39) realizaron un estudio espectrofotométrico del sistema Ti(IV)-AMEDT en exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 366 nm y pH comprendido entre 1,5 y 8,5 (las medidas fueron realizadas a pH = 4), determinando titanio de 2 a 100  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . La absorptividad molar obtenida fue  $4,91 \cdot 10^3 \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  y el error fotométrico 2,92 %.

También (40), describieron un método para la determinación de Fe (III) con AMEDT y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 520 nm y pH = 11, cumpliéndose la ley de Beer de 1 a 175  $\mu\text{g ml}^{-1}$  y lo aplicaron al análisis del contenido de hierro en aguas naturales.

En la tabla II se indican algunas de las características de los quelatos que forma el AMEDT con los cationes metálicos citados en la zona visible del espectro.

**TABLA II**  
**CARACTERÍSTICAS DE QUELATOS DE AMEDT EN LA ZONA**  
**VISIBLE**

Catión	Máximo absorción (nm)	pH óptimo	Intervalo ley de Beer ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Absortividad molar ( $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
Cu (II)	735	6	---	106
V (IV)	580	2-10	20-2500	19
V (IV)	780	2-10	20-2500	25
Mn (III)	490	3	1-70	324
Cu (II)	730	4,5	10-800	111
Cr (III)	390	11	10-500	114
Cr (III)	540	4,5	10-500	200
Ni (II)	380	4,5	600-4800	6
Ni (II)	590	4,5	600-4800	3
Co (II)	490	2	200-2400	12
Co (III)	380	4,5	6-150	--
Co (III)	540	9,5	6-150	298
Fe (III)	385	1,5-6,5	2-175	434
Ti (IV)- $\text{H}_2\text{O}_2$	366	1,5-8,5	2-100	4905
Fe (III)- $\text{H}_2\text{O}_2$	520	10,5-11,5	1-175	548

### 1.1.2.- APLICACIONES A LA ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA

VICENTE PÉREZ y colaboradores (41) realizaron un estudio espectrofotométrico del complejo V(V)-AMEDT, efectuando la determinación espectrofotométrica UV a 210 nm, a pH comprendido entre 2 y 7, tomando como pH de trabajo 4, cumpliéndose la ley de Beer entre 1 y 12  $\mu\text{g V(V) ml}^{-1}$ . También determinaron vanadio (V) a 260 nm y pH = 10.

Posteriormente, los mismos autores (42) estudiaron el complejo Bi(III)-AMEDT a 267 nm, a pH comprendido entre 3 y 6, cumpliéndose la ley de Beer hasta 34  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . Además realizaron un estudio polarográfico de este complejo y determinaron por un método amperométrico bismuto (III) (43).

FERNÁNDEZ SOLÍS y colaboradores (44) estudiaron el complejo Fe(III)-AMEDT en la región UV del espectro y propusieron un método para la determinación espectrofotométrica de hierro (III) a 258 nm, el pH se mantiene constante en el intervalo de 1,3 a 7,3, cumpliéndose la ley de Beer de 0,3 a 11,3  $\mu\text{g Fe(III) ml}^{-1}$  y la absortividad molar resultó  $9,7 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dicho procedimiento fue aplicado a la determinación de hierro en talcos.

HERNÁNDEZ y colaboradores (45) hicieron un estudio espectrofotométrico y polarográfico del complejo Al(III)-AMEDT a 215 nm y pH = 4,5; siendo la estequiometría del complejo 1:1; existiendo linealidad para concentraciones de aluminio comprendidas entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$  M. Asimismo propusieron un método amperométrico para la determinación de este metal.

VICENTE y PINILLA (46) estudiaron espectrofotométricamente el complejo Mo(V)-AMEDT a 296 nm, con una razón molar 2:1. El complejo

es estable en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9. La ley de Beer se cumple para el intervalo  $1-5 \cdot 10^{-4}$  M y la constante de formación de complejo es  $6,0 \cdot 10^{10}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ .

SECO LAGO y colaboradores (47) realizaron un estudio espectrofotométrico del sistema Cu(II)-AMEDT a 265 nm, en un intervalo de pH desde 3,5 a 11,4. El complejo 1:1, Cu(II)-AMEDT, tiene una constante de estabilidad de  $1,12 \cdot 10^7$  y una absorptividad molar de  $3,34 \cdot 10^3$   $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Proponen un método de determinación de cobre (II) para concentraciones de 0,51 a 35,30  $\mu\text{g ml}^{-1}$  a pH = 8 y lo aplicaron al análisis del contenido del metal en muestras de sílice comercial (48).

CASTRO ROMERO y colaboradores (49) investigaron el complejo formado por Pb (II) y AMEDT a 243 nm, para valores de pH comprendidos entre 7 y 12, y describieron un procedimiento de determinación de Pb (II) en un intervalo de concentraciones de 1 a 40  $\mu\text{g ml}^{-1}$  de metal. Dicho procedimiento fue aplicado al análisis del contenido de plomo en muestras de bronce (50).

En la tabla III se relacionan las principales características de los complejos que forma el AMEDT con los cationes metálicos citados en la zona ultravioleta del espectro.

**TABLA III**  
**CARACTERÍSTICAS DE QUELATOS DE AMEDT EN LA ZONA**  
**ULTRAVIOLETA**

Catión	Máximo absorción (nm)	pH óptimo	Intervalo ley de Beer ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Absortividad molar ( $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
V (V)	210	4	1-12	8000
V (V)	260	10	1-12	3500
Bi (III)	267	3-6	0-34	175
Fe (III)	258	1,3-7,3	0,3-11,3	9700
Al (III)	215	4,5	$10^{-6}$ - $10^{-4}$ M	74
Mo (V)	296	2-9	$1-5 \cdot 10^{-4}$ M	--
Cu (II)	265	3,5-11,4	0,51-35,30	3338
Pb (II)	243	7-12	1-40	8960

### 1.1.3.- APLICACIONES A LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

CASTRO ROMERO y colaboradores (51) hicieron un estudio del sistema Fe(III)-AMEDT por espectrofotometría derivada de primero y segundo orden, en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm, a velocidad de  $2400 \text{ nm min}^{-1}$ , con  $\Delta\lambda = 36 \text{ nm}$  y  $31,5 \text{ nm}$  para la primera y segunda derivada, respectivamente, y en un intervalo de pH de 1 a 6. Describieron un método de determinación de Fe (III) con AMEDT, cumpliéndose la ley de Beer de 30 a



60  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para la primera y de 20 a 50  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para la segunda derivada del espectro de absorción.

Los mismos autores (52) efectuaron la determinación simultánea de Cu (II) y Co (II) en sus mezclas por espectrofotometría derivada de primer orden, en el intervalo de longitud de onda de 1000 a 300 nm, a velocidad de 2400  $\text{nm min}^{-1}$ , con  $\Delta\lambda = 72 \text{ nm}$ , en un intervalo de pH de 3,0 a 4,8. El procedimiento es adecuado para concentraciones de 0,2 a 8,0 mg Co(II)  $\text{ml}^{-1}$  y de 0,05 a 1,60 mg Cu(II)  $\text{ml}^{-1}$ , pudiendo eliminarse fácilmente la mayoría de las interferencias producidas por iones.

En la tabla IV se relacionan algunas de las características de los métodos de espectrofotometría derivada propuestos que hacen uso de AMEDT como reactivo complejante.

**TABLA IV**

**CARACTERÍSTICAS DE LOS MÉTODOS DE  
ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA CON AMEDT**

Catión	Orden derivada	Intervalo trabajo (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	pH óptimo	Intervalo linealidad ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )
Fe (III)	1	200-600	36	1-6	30-60
Fe (III)	2	200-600	31,5	1-6	20-50
Cu (II)	1	550-850	72	3,0-4,8	50-1600
Co (II)	1	400-550	72	3,0-4,8	200-8000

## 1.2.- ESPECTROFOTOMETRÍA DE DERIVADAS

### 1.2.1.- INTRODUCCIÓN

La técnica de derivadas fue introducida hace aproximadamente cuarenta años (53, 54) y se aplicó inicialmente en espectroscopía de absorción ultravioleta y visible, aunque posteriormente se aplicó también en la región infrarroja del espectro (55, 56), en la fotometría de absorción y emisión de llama (57, 58) y en luminiscencia (59).

En 1955 GIESE y FRENCH (60) demostraron la ventaja de la primera derivada de la transmitancia respecto a la longitud de onda para resolver bandas solapadas.

VANDERBELT y HENRICH (61) usaron un procedimiento de tanteo gráfico y construyeron curvas derivadas de bandas gaussianas solapadas de diferentes alturas, anchuras y separación, demostrando la utilidad teórica de la derivada para su resolución, incluso en los casos en los que las dos bandas aparecían como una sola.

MARTIN (62) realizó uno de los primeros trabajos teóricos, ya que discutió por medio de aproximaciones matemáticas el agudizamiento de las bandas debido a la diferenciación múltiple y llegó a la conclusión de que el ancho de banda se reduce de tres a cinco veces de la derivada segunda a la cuarta.

A pesar de estos comienzos tempranos, se considera la espectroscopía de derivadas un aspecto analítico joven, novedoso y con un gran futuro. La aplicación de los principios teóricos planteados en la década de los

cincuenta permitió más tarde el desarrollo de aparatos que lograban resolver ciertos problemas analíticos manipulando electrónicamente y de forma matemática la señal recibida por el detector del instrumento.

El término espectroscopía derivada se refiere a una técnica de medida espectral en la que se mide la pendiente del espectro, es decir, la razón entre la variación de la absorbancia con la longitud de onda. Así, la primera derivada del espectro de absorción es el lugar geométrico de la pendiente del espectro en unidades de absorbancia por nanómetro de longitud de onda. La segunda derivada del espectro de absorción es la derivada del espectro derivado, mide la curvatura del espectro y tiene unidades de absorbancia por  $\text{nm}^2$ . Usando unidades arbitrarias, la derivada del espectro obedece la misma relación con la concentración que el espectro "normal", es decir, cumple la ley de Beer si el espectro normal lo hace (63).

En definitiva, la espectroscopía derivada es un procedimiento por el cual se determinan y representan los sucesivos órdenes de las derivadas matemáticas de un espectro de absorción.

La técnica de la derivada es potencialmente aplicable a cualquier procedimiento espectrofotométrico o colorimétrico.

En el desarrollo de nuevos métodos de química analítica, uno de los objetivos que se plantean es la mejora de la selectividad de la medida o de los procesos de medida. Este aumento de la selectividad de las medidas hace que disminuya la necesidad de separaciones físicas o de reacciones químicas previas a la determinación de los constituyentes. Uno de los métodos que mejoran dicha selectividad es la espectrofotometría derivada (64), la cual, es insensible a algunas fuentes de error que afectan a la exactitud y precisión de

las medidas espectrofotométricas, como es el que estos métodos disminuyen o eliminan la contribución de la absorbancia de fondo.

### 1.2.2.- FORMA DE LAS DERIVADAS DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN

En la figura 1 se representa un espectro de absorción con un máximo simple y sus derivadas, primera y segunda. Para representar la primera derivada del espectro de absorción se calcula el incremento de la absorbancia ( $\Delta A$ ) en un intervalo pequeño de longitud de onda, y se efectúa la representación de  $\Delta A/\Delta\lambda$ , frente a la longitud de onda ( $\lambda$ ). Del mismo modo, efectuando la derivada, es decir, el incremento del incremento de la absorbancia  $\Delta(\Delta A/\Delta\lambda)/\Delta\lambda$ , se obtiene la segunda derivada del espectro ( $\Delta^2 A/\Delta\lambda^2$ ).

Algunas características de las derivadas de los espectros de absorción son las siguientes:

- El punto máximo de absorción del espectro normal corresponde al punto en que la primera derivada se anula y a un mínimo en la segunda derivada.
- Los picos máximo y mínimo de la primera derivada del espectro corresponden al punto en que la segunda derivada se hace cero y a los puntos de inflexión del espectro normal.
- Los picos máximo y mínimo de la segunda derivada del espectro corresponden a los puntos de máxima curvatura en el espectro normal.
- La derivada mide la pendiente espectral y por ello una meseta en el espectro

de absorción normal no tiene efecto ni en la primera ni en la segunda derivada.

También hay que tener en cuenta que la anchura del pico central de la segunda derivada es ligeramente menor que la anchura de un espectro normal y la altura o amplitud de la derivada de un espectro depende no sólo de la altura del espectro normal, sino también de su anchura.

Para el tratamiento cuantitativo de las derivadas de los espectros de absorción se usan generalmente los siguientes métodos (65):

– Se puede medir el valor que tiene la derivada a una determinada longitud de onda (salvo en los puntos de anulación). Hay que tener en cuenta que la sensibilidad de la medida varía fuertemente con el lugar en donde se efectúa.

– Método "pico-valle".- Se mide la diferencia entre los valores de la derivada obtenidos en un máximo y un mínimo contiguos. Este procedimiento posee una mayor sensibilidad que el anterior, pero el resultado puede ser erróneo si la derivada no se anula en ningún punto de la zona de medida.

– Método de la "tangente".- Se traza la recta tangente entre dos máximos (o mínimos) contiguos y se mide la distancia de esta tangente al mínimo (o máximo) intermedio. Este método permite corregir una variación en la línea de base.

En estos métodos las unidades utilizadas para las medidas de las distancias son de longitud, que se convierten en unidades de concentración mediante una curva de calibrado patrón (66).

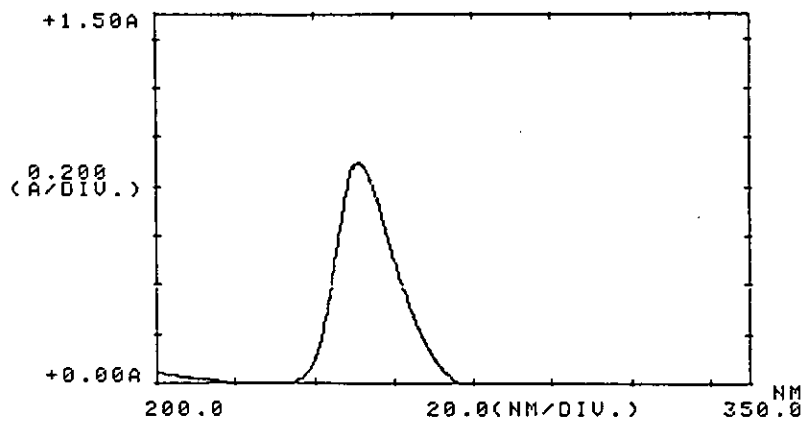


Figura 1 a)

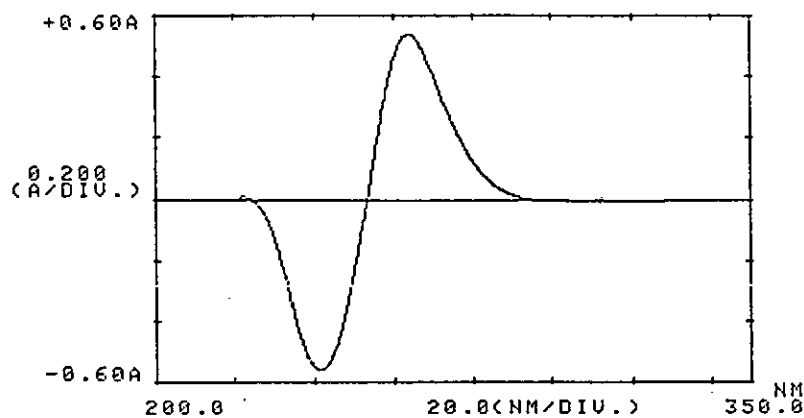


Figura 1 b)

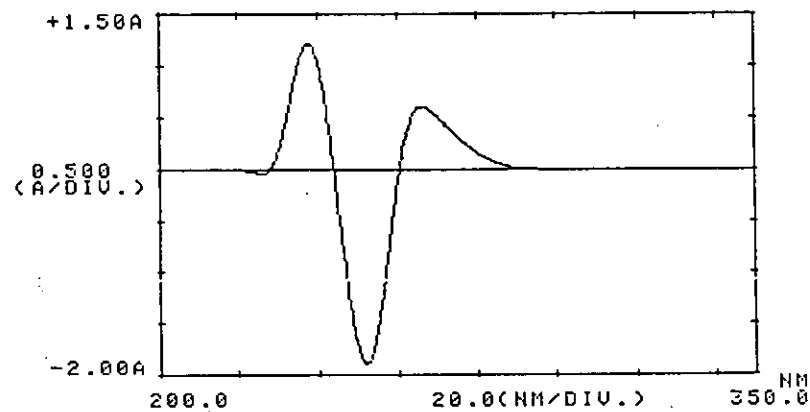


Figura 1 c)

**FIGURA 1.**— Forma de las derivadas de los espectros de absorción.  
a) Espectro de absorción de orden cero, b) primera derivada  
y c) segunda derivada.

### 1.2.3.- CÁLCULO DE LAS DERIVADAS EN ESPECTROSCOPIA

Las ventajas que ofrece el uso de derivadas de espectros de absorción de orden alto se ve muy coartado por la gran disminución de la relación señal/ruido (S/R). Debe establecerse, en cualquier caso, una situación de compromiso entre la fidelidad de la derivada y la relación S/R. El cálculo de la primera derivada se hará según:

$$\frac{dA}{d\lambda_{\lambda=\lambda_1}} = D^1_{\lambda_1} = \frac{\Delta A}{\Delta \lambda} = \frac{A[\lambda_1 + \Delta(\lambda/2)] - A[\lambda_1 - \Delta(\lambda/2)]}{\Delta \lambda}$$

y la segunda como:

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2_{\lambda=\lambda_1}} = D^2_{\lambda_1} = \frac{\Delta D^1_{\lambda}}{\Delta \lambda} = \frac{A(\lambda_1 + \Delta \lambda) - 2A_1 + A(\lambda_1 - \Delta \lambda)}{\Delta \lambda}$$

y así sucesivamente para el resto de las derivadas.

Para elegir el valor óptimo del incremento de la longitud de onda debe considerarse el efecto que éste produce sobre la relación S/R. En general, la resolución es menor al aumentar el incremento de longitud de onda.

En resumen, la técnica derivada ofrece dos ventajas generales para analizar las curvas espectrales, aumenta la resolución y discrimina en favor de detalles más finos. Al aumentar el orden de la derivada estas ventajas se hacen mayores, pero por contra la relación S/R disminuye mucho. Al aumentar el incremento de la longitud de onda aumenta la relación S/R, pero se pierden ventajas debido a la distorsión del espectro. Es tarea del investigador el valorar

la magnitud de estos parámetros para obtener el mejor espectro posible.

#### 1.2.4.- MÉTODOS EN ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

El espectro de un compuesto o de una mezcla puede ser diferenciado matemáticamente por la espectroscopía derivada, la cual se puede utilizar para determinar exactamente el punto de absorbancia máxima del espectro original, determinar propiedades cualitativas y cuantitativas.

Suponiendo que el espectro de absorción de una sustancia en disolución cumple la ley de Beer en un determinado intervalo de concentraciones, entonces la relación entre la señal derivada primera o segunda y la concentración es también lineal y cumple dicha ley. Así la espectrofotometría derivada puede ser usada para determinaciones cuantitativas.

Estas determinaciones se efectúan generalmente en mezclas de constituyentes que presentan picos de absorción próximos y generalmente superpuestos que por espectrofotometría simple son difíciles de determinar.

En el análisis cuantitativo de mezclas de dos componentes por medio de la técnica derivada se puede utilizar el método del punto de anulación o "zero-crossing point" en primera o segunda derivada. Este método desarrollado por O'HAVER (67) se basa en la medida de la derivada del espectro de la mezcla a un valor de abscisa (longitud de onda,  $\lambda$ ) donde la intensidad (valor de la primera derivada) de uno de los componentes de la mezcla vale cero. A esta longitud de onda, el valor de la derivada del espectro es directamente proporcional al otro componente.



Otro método utilizado en espectrofotometría derivada es el llamado "ratio-spectra" o razón entre los espectros (68). Este método se basa en el uso de la primera derivada de la razón de los espectros. Ésta se obtiene dividiendo las absorbancias, a longitudes de onda apropiadas, del espectro de absorción de la mezcla por el espectro de absorción de una disolución estándar de uno de los componentes. Así, la contribución del componente usado como divisor es eliminado en la primera derivada y permite determinar el otro componente a partir de un gráfico de calibrado hecho por medida de una señal de gran sensibilidad (un máximo o un mínimo).

También se pueden utilizar métodos numéricos para la obtención de resultados en espectrofotometría derivada. Con el uso de programas de ordenador con los datos espectrales se puede obtener la resolución de mezclas. Algunos de estos métodos de cálculo son: Filtro Kalman, Regresión Lineal de Multilongitud de Onda (MLRA), Mínimos Cuadrados (Least-Square), etc..

### **1.2.5.- VENTAJAS EN LAS MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS**

*Reducción de los efectos de turbidez.*— En la espectrofotometría convencional, uno de los grandes problemas es el debido a la dispersión de la luz producida por la turbidez de la disolución, por polvo o huellas en la cubeta, que afecta al espectro de absorción. Esta dispersión de la luz hace variar tanto la absorbancia a una longitud de onda como la desviación del máximo de absorción, problema que puede ser minimizado con la espectrofotometría derivada, puesto que la absorbancia de fondo no cambia prácticamente con la longitud de onda (51).

*Eliminación de la línea base.*— En espectrofotometría analítica es frecuente que se plantee una situación en la que los máximos de absorción del componente de interés se superponen con la absorción de otros componentes distintos y, frecuentemente, desconocidos (69). Esta absorción se denomina absorción o ruido de fondo.

Como puede verse en la figura 2, la espectrofotometría derivada disminuye o elimina el ruido o absorbancia de fondo. La línea de puntos representa el ruido de fondo, o absorbancia basal, que se supone lineal con la longitud de onda, por tanto, la primera derivada será constante y la segunda derivada será nula.

*Medidas de transmisión o reflexión de las superficies sólidas.*— Un problema frecuente en espectrofotometría, especialmente cuando se miden bajas absorbancias, es el desplazamiento de la línea base de una muestra a otra, debida a la diferencia entre cubetas, a los insignificantes errores en la posición de las cubetas en el paso de luz, a las pequeñas burbujas presentes en las disoluciones, a las diferencias entre el índice de refracción de las muestras y de los patrones, y otros. Todas estas variaciones se eliminan cuando se utiliza la espectrofotometría derivada.

*Análisis de mezclas de dos o más grupos cromóforos.*— La obtención de la primera y de la segunda derivada del espectro permite resolver picos que se hallen muy próximos entre sí en el espectro normal, o que incluso estén solapados, como puede verse en la figura 3 (70). Utilizando el método de la primera derivada se comprueba que esta técnica produce una separación real de las dos curvas, incluso cuando hay un considerable solapamiento entre ellas. El incremento de resolución va parejo con el orden de la derivada, así derivadas de órdenes superiores presentan una mayor resolución que sus anteriores.

*Aumento efectivo de la sensibilidad de la medida* de valores o cambios de absorbancias muy pequeños. Las medidas de estos pequeños cambios se esperaba que estuviesen sujetas a errores, pero posiblemente las derivadas de los espectros proveerían una medida de más confianza. Un aumento importante de la sensibilidad podría resultar de reducir los efectos de la turbidez.

Incluso en casos extremos la relación entre la señal derivada y la concentración es lineal, es decir, cumple la ley de Beer.

Otras ventajas que ofrece la espectrofotometría derivada es la reducción del efecto debido a una absorción elevada del blanco; la reducción del efecto debido a las interferencias espectrales producidas por otros grupos cromóforos con picos relativamente pequeños. Permite una simplificación de los métodos, al suprimir pasos como pueden ser los de extracción con disolventes, etc..

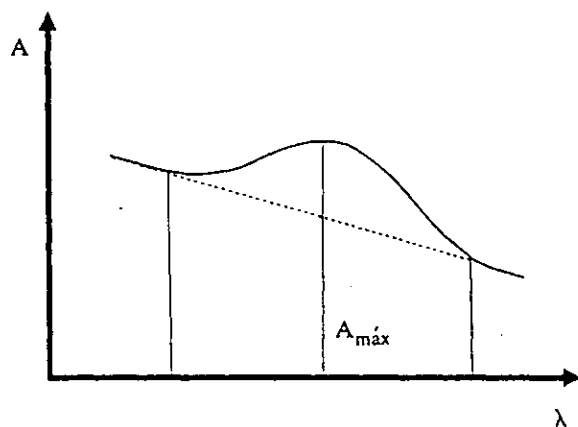


FIGURA 2.- Absorbancia de fondo en un espectro de absorción

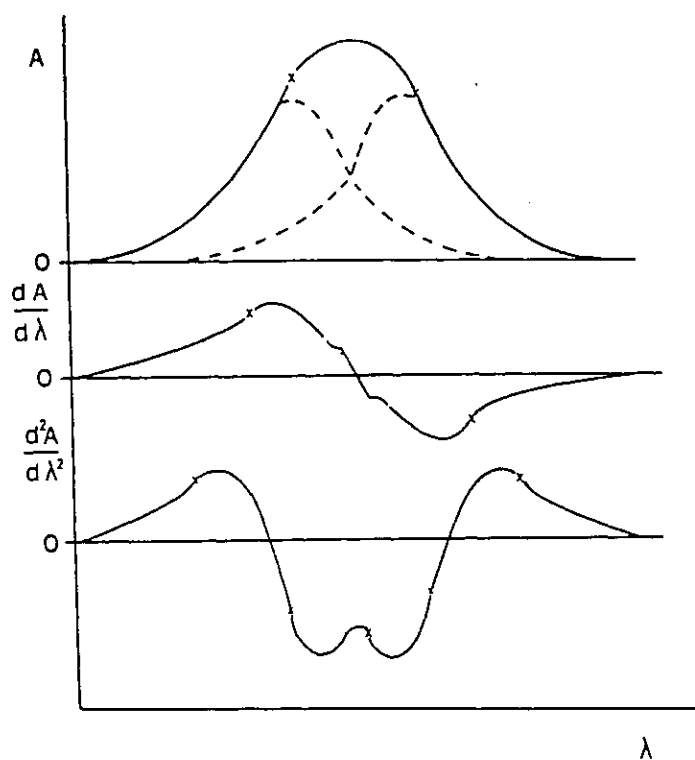


FIGURA 3.- Resolución de picos. Primera y segunda derivadas de dos bandas solapadas

### 1.2.6.- LIMITACIONES Y DESVENTAJAS EN LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

El problema más importante en relación con el empleo de la espectrofotometría derivada es el del ruido de fondo inherente a toda medida experimental. Este fenómeno proviene generalmente de causas independientes (por ejemplo, en un espectrofotómetro: variación de intensidad de la fuente luminosa, amplificación de la señal, etc.), su carácter aleatorio trae consigo la variación de la línea base en cada punto de medida.

La absorbancia del ruido de fondo es estadísticamente independiente de los puntos considerados y lo mismo ocurre para la diferencia entre dos puntos. Parece, por tanto, necesario aumentar el número de puntos para realizar la derivada del espectro, y así obtener un valor óptimo de la relación señal/ruido. No obstante, este aumento debe estar limitado, ya que tiene dos inconvenientes: la pérdida en cada extremo de la curva de un cierto número de puntos utilizados para el cálculo y la distorsión del espectro.

Uno de los aspectos negativos del alisado en la forma de las curvas, se debe a la deformación que introduce en el trazado de los picos, causando al mismo tiempo una disminución de la altura y un ensanchamiento de los mismos, lo que conlleva una reducción de la resolución espectral.

En análisis cuantitativo, la respuesta depende del número de productos, de su espectro y también del objetivo perseguido; se aumenta el factor de alisadura para obtener un ruido de fondo débil que dé una mejor reproducción de las medidas. Mientras que en el análisis cualitativo se limita el valor de la alisadura, para poner en evidencia de forma más clara la estructura fina de los espectros.

Así pues, se hace necesario llegar a un compromiso entre estos datos para que la fidelidad de la respuesta se encuentre alterada en unos límites admisibles.

Otra desventaja que hay que tener en cuenta en la espectrofotometría derivada es que los espectrofotómetros que las realizan requieren un registro de barrido, y generalmente son de doble haz, de luz ultravioleta y visible, por lo que son algo más costosos que un simple colorímetro. Sin embargo, esto podría ser evitado utilizando un monocromador de modulación de longitud de onda.

Finalmente, igual que en cualquier técnica de medida, es posible que la medida derivada, si es usada de forma incorrecta, puede introducir errores mayores de los que se habrían observado sin su uso. Un entendimiento mínimo del concepto derivado y un cuidado en su aplicación reducirán esta posibilidad.

### **1.2.7.- INSTRUMENTOS**

Los instrumentos que permiten obtener las derivadas de los espectros pueden dividirse en dos tipos:

1.- Espectrofotómetros que hacen uso de la señal eléctrica de salida para la obtención de la derivada del espectro, según el tratamiento de la misma se subdividen en:

- 1.1.- de diferenciación electrónica,
- 1.2.- de diferenciación mecánica y
- 1.3.- con tacómetro numérico.

2.- Espectrofotómetros que hacen uso del sistema óptico para obtener la derivada del espectro y pueden ser:

2.1.- de doble longitud de onda y

2.2.- de modulación de longitud de onda.

La diferenciación electrónica es la diferenciación del voltaje de salida del espectrofotómetro respecto al tiempo. La modulación de la longitud de onda ha sido la técnica más usada para obtener derivadas de espectros de absorción. Si se modula la longitud de onda del monocromador sobre un intervalo espectral pequeño, entonces la amplitud de los resultados es proporcional al cambio de intensidad espectral en dicho intervalo.

Las técnicas de modulación de longitud de onda son muy superiores a las de diferenciación electrónica en cuanto a la relación S/R, aunque actualmente el procedimiento más usado es el de doble longitud de onda y diferenciación electrónica. El primer procedimiento sólo proporciona de manera directa la primera derivada, siendo necesario obtener las siguientes por medios electrónicos.

Los modernos aparatos permiten obtener espectros por medio de diferenciación electrónica y los espectrofotómetros antiguos son fácilmente adaptables al intercalar un accesorio de diferenciación entre la salida del instrumento y la entrada del registrador.

La reciente disponibilidad de espectrofotómetros comerciales de bajo coste, capaces de operar en forma derivada y el creciente número de trabajos publicados sobre dicha técnica (71-74) han llevado al desarrollo de numerosas aplicaciones en la Química Analítica.

El uso de la espectroscopía derivada es mayor cada día, pudiendo realizarse determinaciones en presencia de turbidez, así BOTTEN (75) demostró que las derivadas de los espectros dan mediante una sencilla interpretación información cualitativa sobre muestras con bandas de absorción solapadas y ayudan al análisis cualitativo cuando en los espectros aparece un ruido de fondo no deseable.

HAWTHORNE y colaboradores (76) propusieron la segunda derivada del espectro de absorción ultravioleta como método de análisis de trazas orgánicas. También, FELL (77) determinó fenol y una larga serie de alcoholes aromáticos por el mismo procedimiento.

O'HAVER (78) realizó un estudio de las ventajas de la espectroscopía derivada aplicada a medidas de parámetros clínicos.

En los últimos años se han publicado numerosos trabajos que detallan los más recientes avances en la técnica derivada, haciendo especial hincapié en la relación S/R (79, 80).

WAINER y colaboradores (81) realizaron un estudio crítico-comparativo de los instrumentos disponibles en el mercado.

TALSKY (82-85) evaluó el uso de derivadas de orden superior al sexto para la resolución de espectros UV-VIS, curvas de valoración y diagramas temperatura-tiempo y las aplicó a la determinación de diversas isoenzimas.

GILL y colaboradores (86) realizaron un estudio de las aplicaciones de la espectroscopía derivada a la medicina, de modo especial a la toxicología



forense. En este campo GAO y YOAWU (87) determinaron distintos medicamentos como aspirina, vitamina B<sub>6</sub>, cortisona, hidrocortisona, etc., mediante el uso de dicha técnica.

WEISER y PARDUE (88) evaluaron la utilización de los espectros multiderivados en Química Clínica.

También se ha aplicado la técnica derivada a la determinación de metales a nivel de traza.

O'HAVER y GREEN (89) realizaron un estudio numérico acerca de los errores en espectrofotometría derivada, para el análisis cuantitativo de mezclas.

GUISASOLA (90) determinó hierro, bismuto, cobre y níquel con AEDT usando la primera derivada, obteniendo una notable mejoría respecto a los métodos convencionales.

HERRERO (91) determinó Fe (III) con el ácido AEDDH (ácido etilendiamino-N,N'-bis(o-hidroxifenilacético)) por espectrofotometría derivada de primer orden proponiendo un método que aplicó a la determinación del contenido de hierro en el agua del suministro municipal de Santiago de Compostela.

La espectrofotometría derivada se utiliza desde hace poco tiempo para la determinación de distintos compuestos en sus mezclas, sin necesidad de separarlos previamente. Recientemente se han publicado algunos trabajos de la aplicación de la espectrofotometría derivada a la determinación simultánea de metales usando agentes quelatantes, obteniendo buenos resultados, ya que

tradicionalmente la determinación espectrofotométrica de dos componentes en una mezcla ha sido encaminada a la medida de la absorbancia total a dos longitudes de onda y posterior resolución de las ecuaciones para calcular la concentración de cada componente. Este método requiere un conocimiento de las absorptividades molares de los componentes y resulta tedioso y poco preciso.

BAUTISTA y colaboradores (92) realizaron una comparación de varios métodos gráficos y numéricos utilizados en espectrofotometría derivada para el análisis de mezclas de compuestos sin separación previa.

MORELLI (93) estudió la determinación espectrofotométrica de bismuto con ácido 2-tiobarbitúrico (TBA: 4-dihidroxi-2-mercaptopirimidina) en la cual interfería seriamente el cobre. Para solucionar este problema aplicó la espectrofotometría derivada pudiendo así determinar bismuto (III) en presencia de cobre sin procedimientos previos de separación, obteniendo para la primera y segunda derivada una alta sensibilidad y buena precisión.

Más tarde describió un método sensible para la determinación de rutenio (III) y paladio (III) (94) en mezclas (por encima de  $16 \mu\text{g Ru(III) ml}^{-1}$  y  $4,5 \mu\text{g Pd(III) ml}^{-1}$ ) mediante la primera y segunda derivada del espectro de absorción. Este método, basado en los complejos coloreados que el rutenio y el paladio forman con el ácido 2-tiobarbitúrico, tiene una fiabilidad y precisión aceptables, con la ventaja de la rapidez, simplicidad y excelente sensibilidad. La primera derivada presenta alguna ventaja más que la segunda derivada para la aplicación en análisis prácticos rutinarios de paladio (III) y rutenio (III) en mezclas.

Finalmente, el mismo autor (95) expuso un estudio comparativo de la determinación simultánea de hierro y cobre con ácido 2-tiobarbitúrico por

espectrofotometría normal y derivada (primero y segundo orden). Las medidas de las alturas de los picos en la primera y segunda derivada del espectro de absorción se realizan mediante el trazado de la tangente por la línea de base y por medidas gráficas. Se hace también un análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos por los distintos métodos.

### 1.3.- MÉTODO DEL PUNTO DE ANULACIÓN O "ZERO-CROSSING"

En el análisis cuantitativo de mezclas de dos componentes con espectros solapados por espectrofotometría derivada, se utiliza muchas veces el método del punto de anulación o "*zero-crossing point*" en primera (63) o segunda derivada (96), que se basa en que a la longitud de onda del máximo de absorción de un componente el valor de la primera derivada es cero, y así, en una mezcla la primera derivada a esa longitud de onda depende únicamente de la concentración del segundo componente.

Incluso si la concentración de un componente cambia, su punto de anulación debería, idealmente, estar en el mismo lugar. Sin embargo, para evitar errores importantes en la reproducibilidad de la longitud de onda, esta técnica es mejor realizarla con modulación de longitud de onda, o también ajustando el monocromador al punto de anulación del grupo cromóforo interferido para cada serie de medidas. De la misma forma se trabaja en la segunda derivada, con resultados similares, la diferencia es que existen dos puntos de anulación para poder elegir en cada derivada del espectro.

Con este método se eliminan los movimientos e inclinaciones de la línea base como ocurre en otras técnicas de espectrofotometría derivada.

En la figura 4 se indican los espectros de absorción de dos sustancias que se solapan en una amplia zona del espectro. Para poder cuantificar una de ellas en una mezcla de ambas, se debe utilizar o bien el análisis multicomponente o bien la derivada. Al efectuar la derivada, los máximos del espectro de orden cero se traducen en un punto de anulación, donde la derivada es cero. De este modo, en una mezcla de ambos componentes se realiza el espectro de orden cero, del cual se obtiene la primera derivada, y

eligiendo como punto de referencia aquella longitud de onda que corresponde en el espectro de orden cero con el máximo de absorción de uno de los componentes al efectuar la derivada, en ese punto, la contribución de ese componente (a) es nula, de modo que si se efectúan las medidas en ese punto, la derivada es función únicamente del componente (b). Y si se cumple la ley de Beer para el espectro de orden cero, también se cumplirá para la derivada del espectro, de manera que el valor de la derivada en ese punto es directamente proporcional a la concentración del componente (b).

La cuantificación del componente (a) se puede hacer cambiando la longitud de onda hasta el punto en el cual la derivada del espectro de absorción del componente (b) es cero. De una forma similar se puede razonar para la segunda derivada del espectro y el punto de anulación de la segunda derivada se puede utilizar para determinar un compuesto en una mezcla de dos que tengan espectros de absorción solapados.

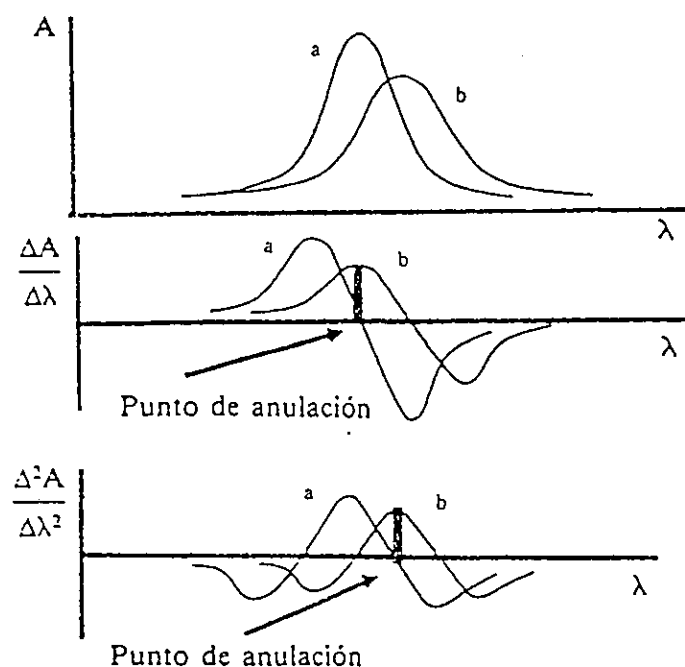


FIGURA 4.- Método del punto de anulación en espectrofotometría derivada

### 1.3.1.- ERRORES EN EL MÉTODO DEL PUNTO DE ANULACIÓN

Las medidas del método del punto de anulación podrían parecer ideales en términos de **errores sistemáticos**, pero, de hecho, sufren errores accidentales por su relativa gran sensibilidad a los pequeños cambios en la posición de las bandas de interferencia. Por lo tanto, es interesante determinar que extensión tienen los cambios en los parámetros de la banda de interferencia y como influyen en las diversas medidas; una medida ideal no debería ser, por supuesto, una función de la banda de interferencia. En la práctica analítica actual, los parámetros de la banda de interferencia pueden cambiar de un ejemplo a otro, o de medida a medida.

Otra posible fuente de error en las medidas del punto de anulación podrían resultar de las variaciones en los valores exactos de la abscisa (longitudes de onda) a la cual se mide la derivada de la mezcla. Esto depende del tipo de espectrofotómetro que se use para hacer las medidas de derivadas. Con un instrumento de modulación de longitud de onda, puede leerse la derivada a una longitud de onda fija, aunque habría un pequeño problema con la posible variación de la longitud de onda. En la mayoría de los casos, las medidas del punto de anulación uniendo un tacómetro electrónico o mecánico a un espectrofotómetro permiten descartar la dificultad de un perfecto registro de la reproducibilidad de la longitud de onda.

La presencia de picos adicionales que provienen de otras sustancias también pueden perturbar la medida de la longitud de onda de trabajo. Hay que cerciorarse que el error debido a su presencia no sobrepase un límite tolerable.

Los **errores accidentales** resultan de la presencia de ruido accidental en el espectro medido. En particular, se define el error accidental

como la desviación estándar relativa por cien de una serie de determinaciones repetitivas de una medida hecha en presencia de ruido de fondo (89).

El efecto de las medidas derivadas es intercambiar un error sistemático por un error accidental. El error sistemático decrece para cada derivada sucesiva, mientras que el error accidental crece. Así, la selección de una medida basada en sólo el error sistemático no es suficiente.

Aunque el "zero-crossing" no tiene errores sistemáticos, tiene muchos errores accidentales en el caso en que la banda interferente del punto de anulación caiga en una región extrema de la derivada.

El método del punto de anulación en espectrofotometría derivada utilizado en el análisis de mezclas de compuestos con derivadas de espectros solapadas es usado sobre todo en Química Clínica. Recientemente se han publicado algunos trabajos aplicando este método a la determinación de dos metales de forma simultánea.

BERZAS NEVADO y colaboradores (97) utilizaron la espectrofotometría derivada de orden uno, usando el método "zero-crossing" (punto de anulación) y el "ratio-spectra" (razón entre espectros) para la determinación en mezclas binarias de los colorantes: Ponceau 4R, Carmoisina y Amarante, sin separación previa. Las longitudes de onda utilizadas en el método "zero-crossing" para la determinación de dichos compuestos fueron: 507 y 515,5 nm, para Carmoisina y Ponceau 4R, respectivamente; y 507 y 521 nm, para Amarante y Ponceau 4R, respectivamente, en sus mezclas.

Los mismos autores (98) determinaron mezclas ternarias de salicilaldehído, 3-hidroxibenzaldehído y 4-hidroxibenzaldehído por

espectrofotometría derivada de orden uno combinando los métodos "ratio-spectra" y "zero-crossing". El espectro resultante de primera derivada es obtenido por división del espectro de absorción de la mezcla por el espectro de absorción de una disolución estándar de uno de los componentes. Entonces las concentraciones de los otros componentes son determinadas por sus gráficas de calibrado respectivas establecidas por la medida de la señal de la razón derivada a los puntos seleccionados por el método "zero-crossing". Este método combinado es comparable con otros métodos espectrofotométricos.

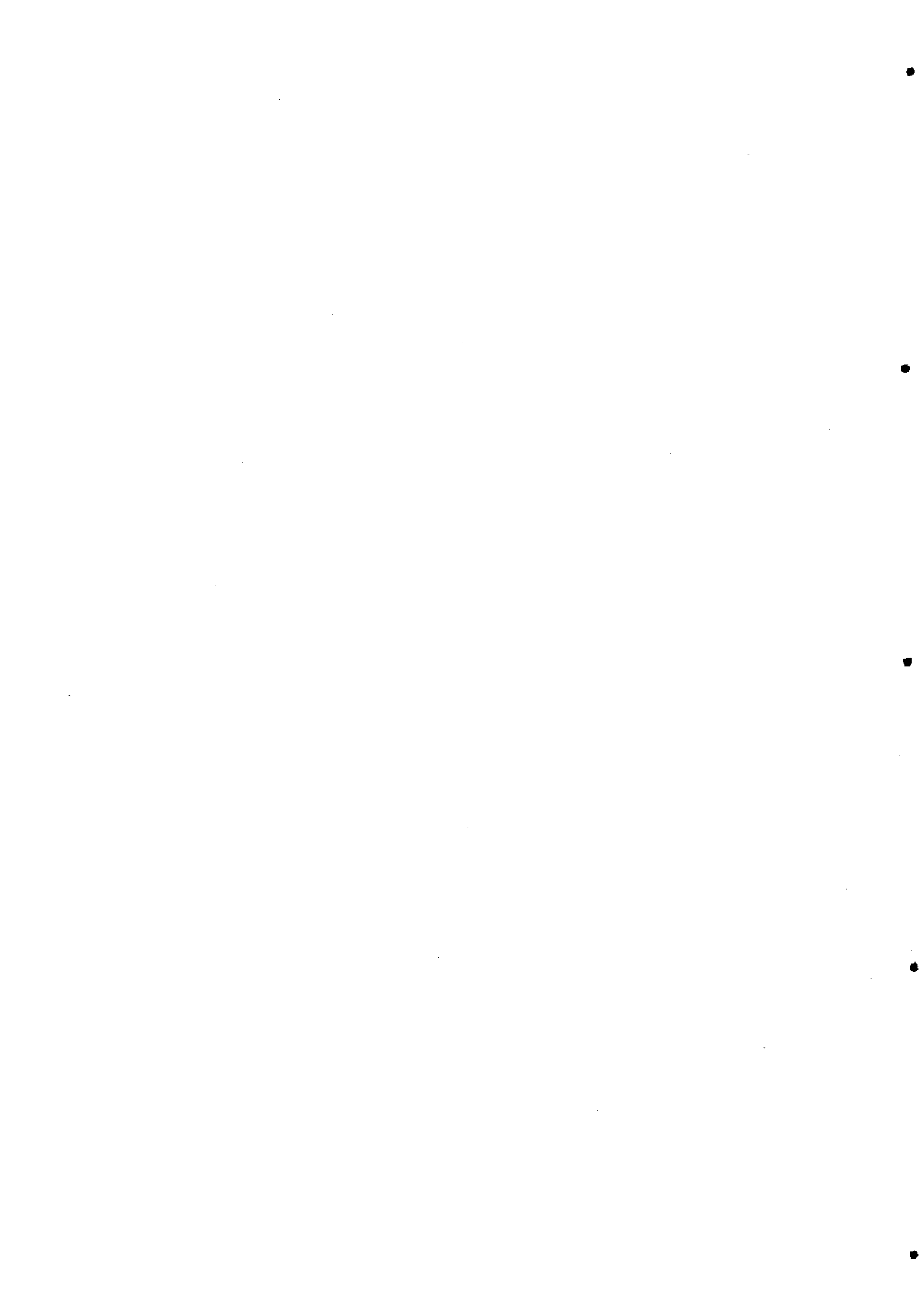
BAUTISTA y colaboradores (92) realizaron una comparación de varios métodos gráficos y numéricos para la resolución de mezclas binarias y ternarias, entre ellos el del punto de anulación. Los resultados obtenidos para los métodos comparados de análisis de varias mezclas sintéticas de ácido acetilsalicílico, cafeína y tiamina fueron bastante consistentes y los errores en la cuantificación simultánea de los analitos son, en todos los casos, < 5 %.

MOHIE SHARAF y colaboradores (99) aplicaron el método punto de anulación a la segunda derivada del espectro de absorción para la determinación simultánea de acetaminofeno con citrato de orfenadrina, Ibuprofen o clorzoxazona, en sus mezclas binarias. El método ha sido aplicado satisfactoriamente a mezclas de laboratorio y a comprimidos comerciales conteniendo estas drogas. Su precisión, expresada en desviación estándar, es < 4 %. Los autores concluyen que con dicho método se puede aumentar la rapidez de los análisis y reducir costes, sin disminuir la precisión.

ZORANA GRABARIC y colaboradores (100) realizaron una determinación simultánea de níquel y cinc con 2-(2-piridilmetilnamino)fenol por espectrofotometría derivada de orden uno utilizando la técnica de medida del "zero-crossing".



## **2.- PARTE EXPERIMENTAL**



## 2.1.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE PLOMO (II) Y NÍQUEL (II) CON AMEDT USANDO ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

### 2.1.1.- INTRODUCCIÓN

En la bibliografía consultada se han encontrado pocos métodos de determinación simultánea de plomo (II) y níquel (II), ninguno de los cuales utiliza la espectrofotometría derivada de primer orden.

Los complejos de Pb (II) y Ni (II) con dietilditiocarbamato fueron estudiados por DILLI (101) utilizando la técnica de HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) normal y en fase reversa. Los gráficos de calibrado son lineales en el intervalo de 200 a 450 ng para níquel (II).

Para la determinación simultánea de plomo (II) y níquel (II), GÓMEZ y colaboradores (102) emplearon un método espectrofotométrico basado en un programa de cálculo múltiple utilizando la regresión lineal de los espectros de los complejos que forman los iones de estos elementos con 4-(piridil-2-azo)resorcinol (PAR). Los límites de detección en este método son  $0,10 \mu\text{g ml}^{-1}$  para el Pb (II) y  $0,02 \mu\text{g ml}^{-1}$  para el Ni (II).

ZHANG y colaboradores (103) han propuesto la determinación simultánea de plomo y níquel por un método de polarografía de adsorción, usando 1-(2-piridilazo)-2,7-dihidroxinaftaleno como agente complejante. Los gráficos de calibrado son lineales en los intervalos  $2,0\text{--}200 \text{ ng ml}^{-1}$  para el Pb(II) y  $0,5\text{--}60 \text{ ng ml}^{-1}$  para el Ni (II) a  $\text{pH} = 9,8$ .

El níquel (II) ha sido determinado simultáneamente con cobre (II) y cobalto (II) con 5-Br-TADAPs y OP por ZHENPU WANG y colaboradores (104) mediante un método espectrofotométrico con programación, aplicando las variantes: a) matriz-CPA (basado en la inversa de la expresión de la ley de Lambert-Beer) y b) gradiente conjugado (CG). Comparando y discutiendo ambos métodos de cálculo, se concluye que los resultados correspondientes al método matriz-CPA son superiores a los obtenidos por CG en el procesado de sistemas multicomponentes con espectros de absorción similares.

FANG y ZHAO (105) determinaron níquel y cobalto midiendo las absorbancias de sus complejos con etilxantato a 410 nm en medio acuo-etanólico. Para ello midieron espectrofotométricamente Co (II) y la concentración de Ni (II) fue calculada por diferencia. Las rectas de calibrado son lineales hasta  $28 \mu\text{g ml}^{-1}$  para Ni (II) y hasta  $16 \mu\text{g ml}^{-1}$  para Co (II).

DOLEZEL y KUBAN (106) estudiaron la determinación de Ni (II), Cu (II) y Co (III) usando ácido 2-(2-piridilazo)-1-naftol-4-sulfónico (1PAN4S) por análisis multicomponente de inyección en flujo (MC-FIA). Los intervalos para la determinación de estos metales son  $5-50 \mu\text{mol dm}^{-3}$  para el Ni (II) y el Cu (II) y  $5-60 \mu\text{mol dm}^{-3}$  para el Co (III) en mezclas binarias y ternarias con razones que varían de 1:1 a 1:10; la desviación máxima relativa es de 1 % para los componentes mayores y de 10 % para los menores.

ZHILIANG LI y colaboradores (107) han utilizado la espectrofotometría por filtro Kalman con bromuro de cetilpiridinio (CPB) y 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-BrPADAP) para la determinación simultánea de níquel, cobalto, cobre, cinc y cadmio.

ROY y colaboradores (108) han realizado una determinación

espectrofotométrica de Ni (II) y Pd (II) individualmente y en sus mezclas con 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-metoxiazobenceno. El intervalo de cumplimiento de la ley de Beer es 2-14  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Ni (II) a una longitud de onda de 520 nm y 1-12  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Pd (II) a una longitud de onda de 590 nm. La desviación estándar es 0,22 % y 0,40 % para la determinación de 4  $\mu\text{g ml}^{-1}$  de Ni (II) y 3  $\mu\text{g ml}^{-1}$  de Pd (II), respectivamente.

ZORANA GRABARIC y colaboradores (100) realizaron una determinación simultánea de níquel y cinc con 2-(2-piridilmetileno)fenol en medio acuo-metanólico a pH = 8 por espectrofotometría derivada de primer orden utilizando la técnica de medida del "zero-crossing". Los rangos de concentración lineales son: 0,3-3,0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Ni (II) y 1,0-6,0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Zn (II). El método propuesto fue aplicado a la determinación de níquel y cinc en una muestra de bronce elaborada en su propio laboratorio.

ZUTING PAN y colaboradores (109) determinaron plomo juntamente con cadmio y mercurio con tetrakis(4-trimetilamoniofenil)porfirina y bromuro de cetilpiridinio en presencia de alcohol etílico al 30 % mediante un programa de ordenador a pH = 11, encontrando un máximo de absorción a una longitud de onda de 466 nm para Pb (II), 436 nm para Cd (II) y 449 nm para Hg (II). La ley de Beer se cumple hasta 0,28  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Cd (II), 0,4  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Hg (II) y 0,4  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Pb (II). El error relativo de los resultados obtenidos por este método es  $\leq 10$  % y los resultados son satisfactorios.

GONZÁLEZ RODRÍGUEZ y colaboradores (110) determinaron simultáneamente níquel (II), cobalto (II) y cobre (II) por HPLC en fase reversa, previa extracción, utilizando ácido dietilditiocarbámico como agente extractante. El intervalo de pH óptimo es de 9 a 11. Los rangos de concentración lineales son: 25-500 ppm, para Ni (II) y 2,5-50 ppm, para Co (II) y Cu (II).

### 2.1.2.- APARATOS

- Espectrofotómetro UV-Visible "SHIMADZU-160" equipado con microprocesador, registrador óptico y copiadora. Realiza de la primera a la cuarta derivada con un  $\Delta\lambda$  de 0,6 a 72,0 nm, con un rango de absorbancia de  $-2,500$  a  $+2,500 \pm 0,002$ . Usa células prismáticas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.

- Medidor de pH "Tacussel", modelo U8N, con electrodo estándar combinado, KCl saturado como electrolito de referencia, y rango de pH  $0,0-14,0 \pm 0,1$ .

### 2.1.3.- REACTIVOS

- Plomo (II), disolución patrón. Preparada a partir de acetato de plomo trihidratado,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando negro de eriocromo-T como indicador, operando a pH 8-10 e impidiendo la precipitación de plomo por adición de tartrato, resultó ser  $2,64 \cdot 10^{-3}$  M. A partir de ésta se preparan disoluciones más diluidas.

- Níquel (II), disolución patrón. Preparada a partir de cloruro de níquel (II) hexahidratado,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador resultó ser  $8,41 \cdot 10^{-2}$  M. A partir de ésta se preparan disoluciones más diluidas.

- Disolución de AMEDT al 5 %.- Preparada disolviendo la

cantidad necesaria de ácido metiletilendiaminotetraacético, AMEDT (R.A.), en agua destilada con ayuda de disolución saturada de hidróxido sódico. Contrastada con disolución patrón de cinc (II), su concentración es  $1,63 \cdot 10^{-1}$  M.

- Hidróxido sódico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

- Ácido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

#### 2.1.4.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y PRIMERAS DERIVADAS DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA DE COMPLEJOS Pb(II)-AMEDT Y Ni(II)-AMEDT

Se efectúa el registro de los espectros de absorción y sus primeras derivadas, a la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT, con objeto de encontrar las condiciones óptimas para realizar la primera derivada del espectro de absorción y poder determinar ambos metales simultáneamente.

Para ello, en matraces aforados de 10 ml se ponen partes alícuotas de disolución patrón de plomo (II) y de disolución patrón de níquel (II), se añaden 2,5 ml de disolución de AMEDT al 5 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta llevar las disoluciones a medio ácido, neutro y básico, respectivamente, enrasando con agua destilada al volumen final. La concentración final de plomo (II) resulta  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  y la de níquel (II),  $2,00 \text{ mg ml}^{-1}$ .

Los espectros de absorción se realizan frente a un blanco de una disolución de AMEDT de concentración similar a la de las disoluciones medidas en un intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm. Se muestran en

las figuras 5 a), 6 a) y 7 a) y de ellas se deduce la presencia de dos amplios máximos, uno sobre 258 nm correspondiente al complejo de plomo (II) y otro sobre 382 nm correspondiente al complejo de níquel (II).

A estas disoluciones, y en las mismas condiciones anteriores, se les realiza la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm a alta velocidad ( $2400 \text{ nm min}^{-1}$ ), usando un  $\Delta\lambda$  de 16,0 nm. Las derivadas se representan en las figuras 5 b), 6 b) y 7 b) y de ellas se deduce que la región de la derivada del espectro entre 225 y 300 nm corresponde al complejo Pb(II)-AMEDT y que la comprendida entre 300 y 475 nm al complejo Ni(II)-AMEDT. Las diferencias entre el mínimo y el máximo en cada región,  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$ , respectivamente, son los parámetros usados para medir la concentración de los iones, como se verá en las curvas de calibrado y en el resto de las experiencias.



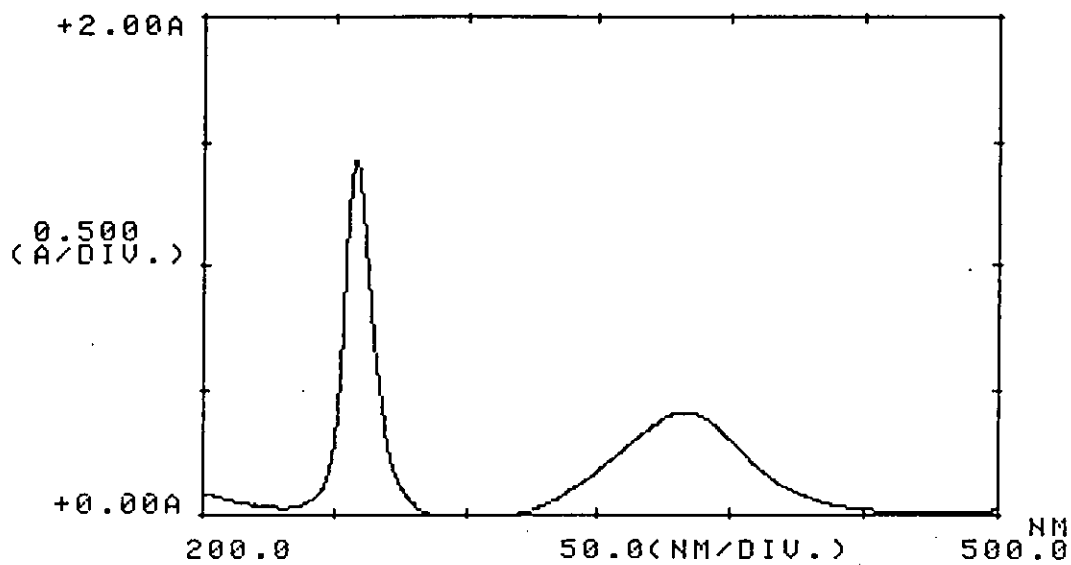


Figura 5 a)

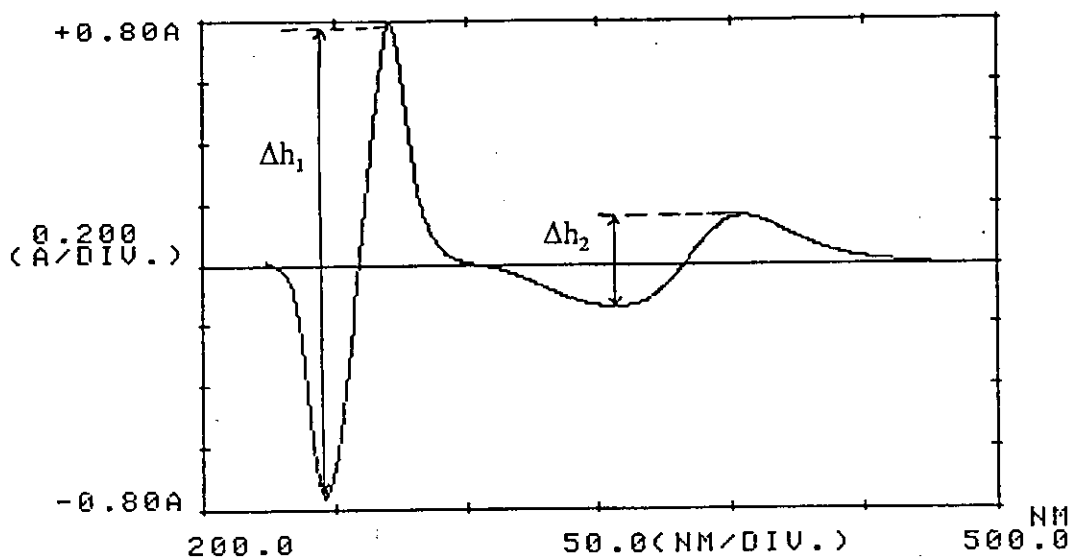


Figura 5 b)

**FIGURA 5.-** a) Espectro de absorción y b) primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT. pH = 2,0  
 Concentración de Pb (II) = 0,10 mg ml<sup>-1</sup>  
 Concentración de Ni (II) = 2,00 mg ml<sup>-1</sup>  
 Δh<sub>1</sub>, plomo y Δh<sub>2</sub>, níquel

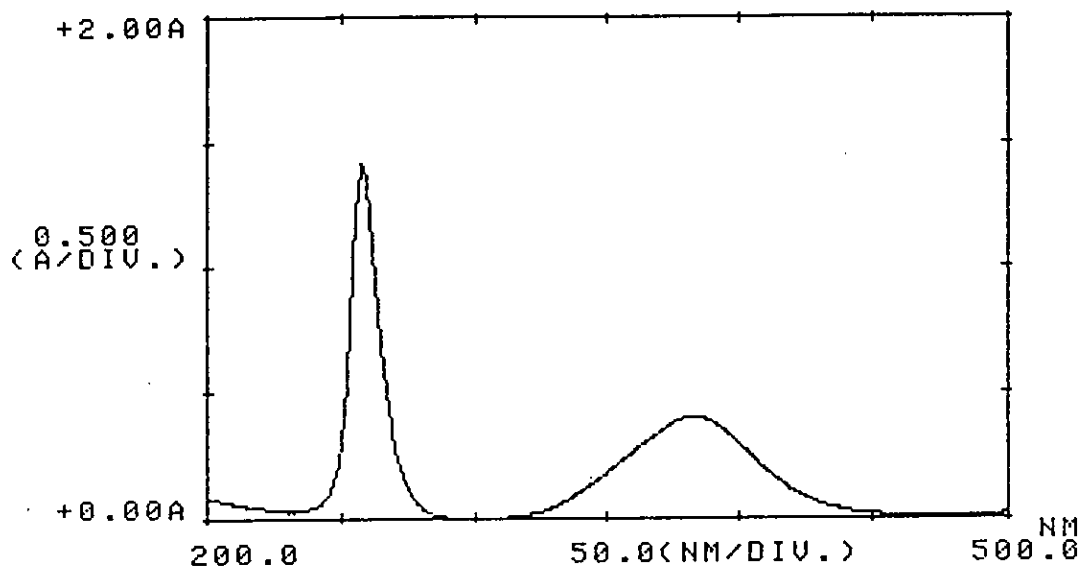


Figura 6 a)

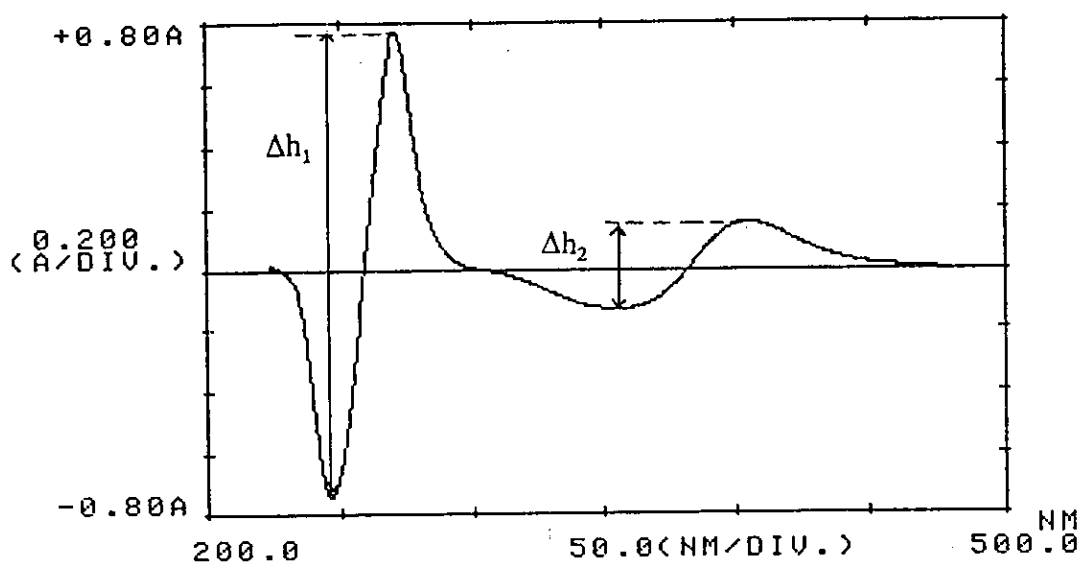


Figura 6 b)

**FIGURA 6.-** a) Espectro de absorción y b) primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT. pH = 5,0  
 Concentración de Pb (II) = 0,10 mg ml<sup>-1</sup>  
 Concentración de Ni (II) = 2,00 mg ml<sup>-1</sup>  
 $\Delta h_1$ , plomo y  $\Delta h_2$ , níquel

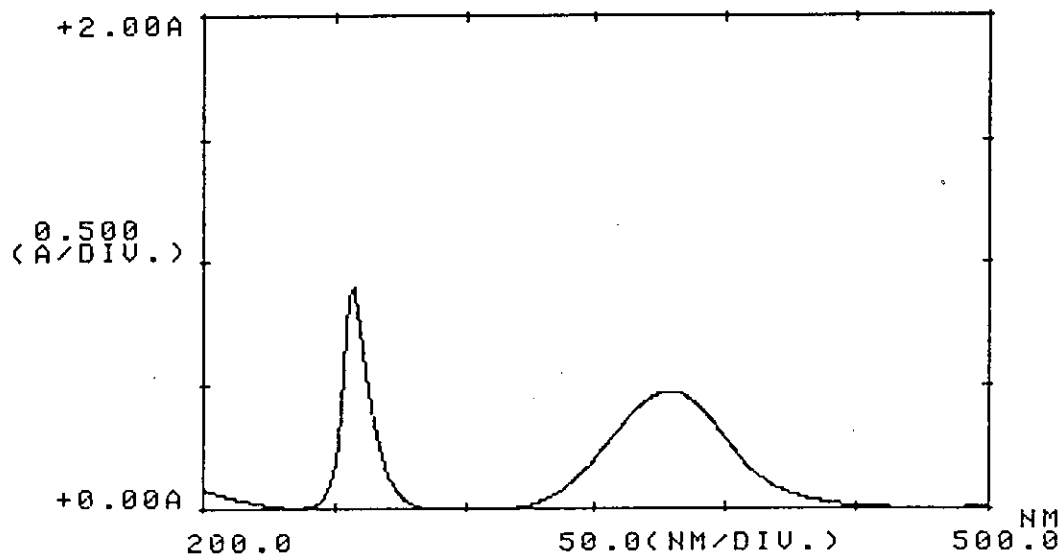


Figura 7 a)

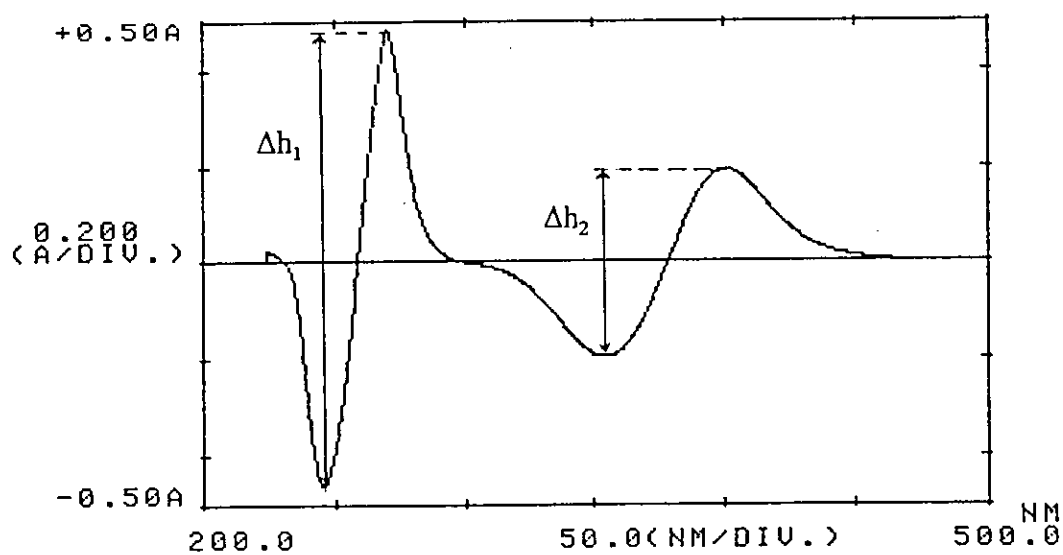


Figura 7 b)

**FIGURA 7.-** a) Espectro de absorción y b) primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT. pH = 10,0  
 Concentración de Pb (II) = 0,10 mg ml<sup>-1</sup>  
 Concentración de Ni (II) = 2,00 mg ml<sup>-1</sup>  
 Δh<sub>1</sub>, plomo y Δh<sub>2</sub>, níquel

### 2.1.5.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto del pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT, se procede en las condiciones que se indican. En matraces aforados de 10 ml se ponen partes alícuotas de disolución patrón de plomo y de disolución patrón de níquel, se añaden 2,5 ml de disolución de AMEDT al 5 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta obtener una serie de disoluciones que cubran el intervalo más amplio posible de pH, enrasando con agua destilada al volumen final. Se encuentra que para una concentración final de Pb (II) de 0,10 mg ml<sup>-1</sup> y de Ni (II) de 2,00 mg ml<sup>-1</sup>, los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  se mantienen constantes entre los valores de pH desde 4,0 hasta 9,0.

Los resultados se indican en la tabla V y se representan en la figura 8. Se elige un valor de pH 5,0 para las posteriores determinaciones.

TABLA V

## INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda: 200–500 nm  
Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  – Plomo  
Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  – Níquel

pH	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
1,0	0,809	0,413
2,0	0,941	0,385
3,0	1,310	0,330
4,0	1,523	0,278
5,0	1,524	0,277
6,0	1,533	0,280
7,0	1,527	0,280
8,0	1,532	0,277
9,0	1,538	0,283
10,0	1,550	0,297
11,0	1,561	0,305

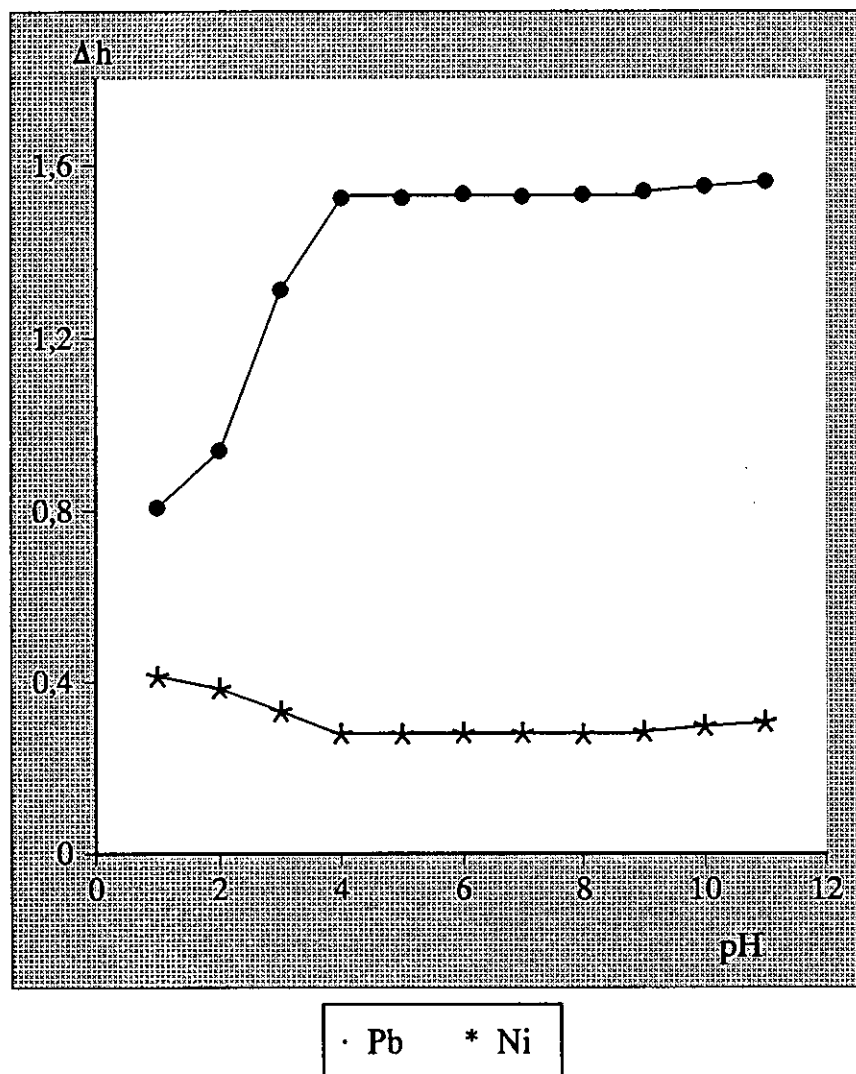


FIGURA 8.- Influencia del pH sobre la variación de los parámetros ( $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$ ) de la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT

### 2.1.6.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Con el fin de estudiar el efecto que la cantidad de reactivo produce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriormente establecidas con una serie de disoluciones de concentraciones finales de plomo y níquel de  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  y  $2,00 \text{ mg ml}^{-1}$ , respectivamente, a las que se les adiciona cantidades progresivamente crecientes de AMEDT al 5 %, ajustando los respectivos pH de las disoluciones con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) al valor de trabajo 5,0, enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml.

Se procede en las condiciones señaladas a registrar la primera derivada y los resultados obtenidos se indican en la tabla VI y se representan en la figura 9. De ellos se deduce que para complejar el plomo se necesitan como mínimo 2,0 ml de disolución de AMEDT al 5 %, que a su vez complejan totalmente al níquel.

También se comprueba que cantidades bastante superiores de disolución de AMEDT no influyen en la estabilidad del sistema.

TABLA VI

## INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda: 200–500 nm; pH = 5,0  
Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  – Plomo  
Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  – Níquel

AM EDT 5 % (ml)	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
0,5	0,239	0,168
1,0	0,376	0,194
1,5	0,667	0,229
2,0	1,525	0,279
2,5	1,531	0,283
3,0	1,529	0,278
3,5	1,524	0,282
4,0	1,529	0,283
4,5	1,529	0,282
5,0	1,529	0,283
6,0	1,534	0,279
7,0	1,538	0,280



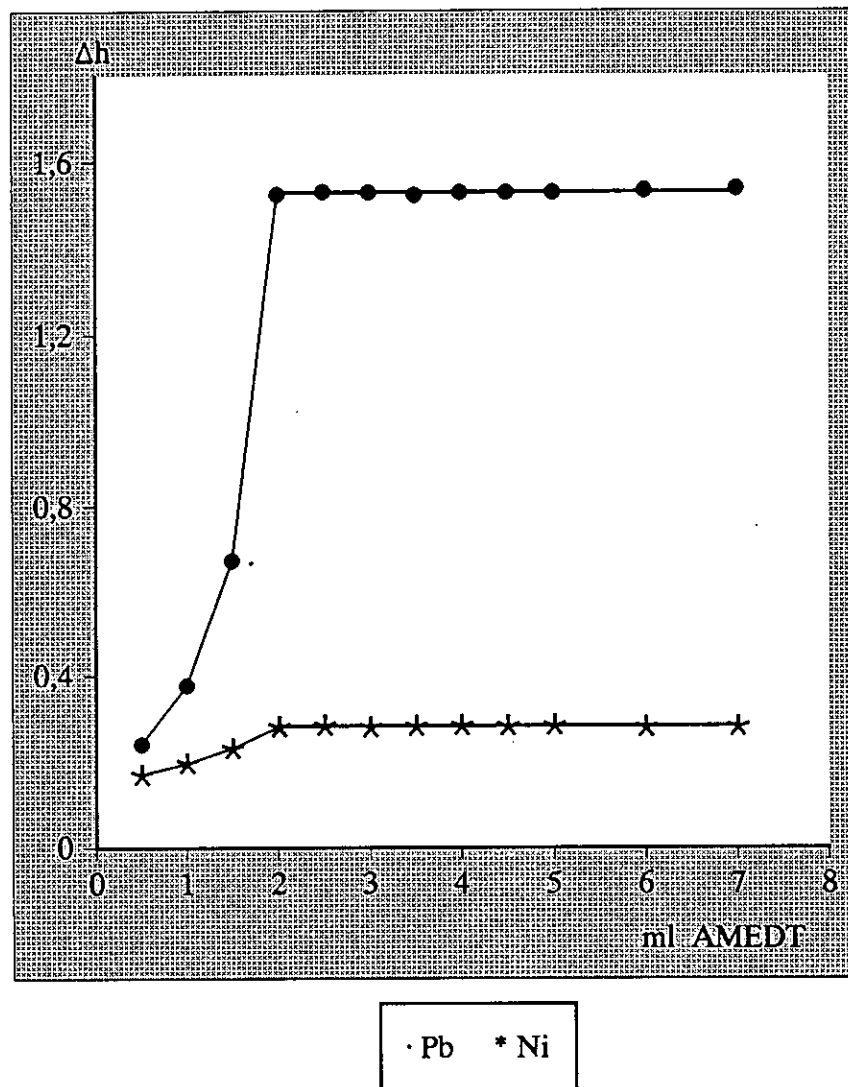


FIGURA 9.- Influencia de la cantidad de reactivo

### 2.1.7.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, TIEMPO DE CALENTAMIENTO Y TIEMPO

Para estudiar el efecto que la temperatura y el tiempo de calentamiento ejercen sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriores con una serie de 25 disoluciones; veinte de ellas calentadas durante 1, 3, 5, 7 y 10 min a 40, 60, 80 y 100°C, dejándolas enfriar a temperatura ambiente y enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml, siendo las concentraciones finales de plomo (II) y níquel (II), 0,10 y 2,00 mg ml<sup>-1</sup>, respectivamente.

Se realiza a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones ya conocidas obteniendo los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  que se indican en la tabla VII y los correspondientes a 5 min de calentamiento se representan en la figura 10. De ellos se deducen que la temperatura y el tiempo de calentamiento no influyen sobre la estabilidad del sistema.

El estudio de la influencia que el tiempo ejerce sobre la estabilidad del sistema se efectúa en las condiciones anteriores. Una vez constituida la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT se realiza la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de quelatos es instantánea. Posteriormente se hace la primera derivada del espectro de absorción a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos correspondientes a los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  se indican en la tabla VIII y se representan en la figura 11. De ellos se deduce que el sistema formado por los quelatos es estable al menos durante 24 horas.

**TABLA VII**  
**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE**  
**CALENTAMIENTO**

Intervalo de longitud de onda: 200-500 nm; pH = 5,0  
 Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  - Plomo  
 Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  - Níquel

Temperatura (°C)	Tiempo cal. (min)	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
20	1	1,530	0,280
20	3	1,530	0,280
20	5	1,528	0,280
20	7	1,523	0,280
20	10	1,528	0,280
40	1	1,530	0,280
40	3	1,528	0,277
40	5	1,524	0,281
40	7	1,524	0,277
40	10	1,521	0,277
60	1	1,530	0,282
60	3	1,528	0,280
60	5	1,523	0,282
60	7	1,530	0,278
60	10	1,521	0,278
80	1	1,523	0,283
80	3	1,522	0,281
80	5	1,522	0,280
80	7	1,524	0,280
80	10	1,524	0,281
100	1	1,521	0,280
100	3	1,522	0,280
100	5	1,521	0,282
100	7	1,522	0,280
100	10	1,524	0,280

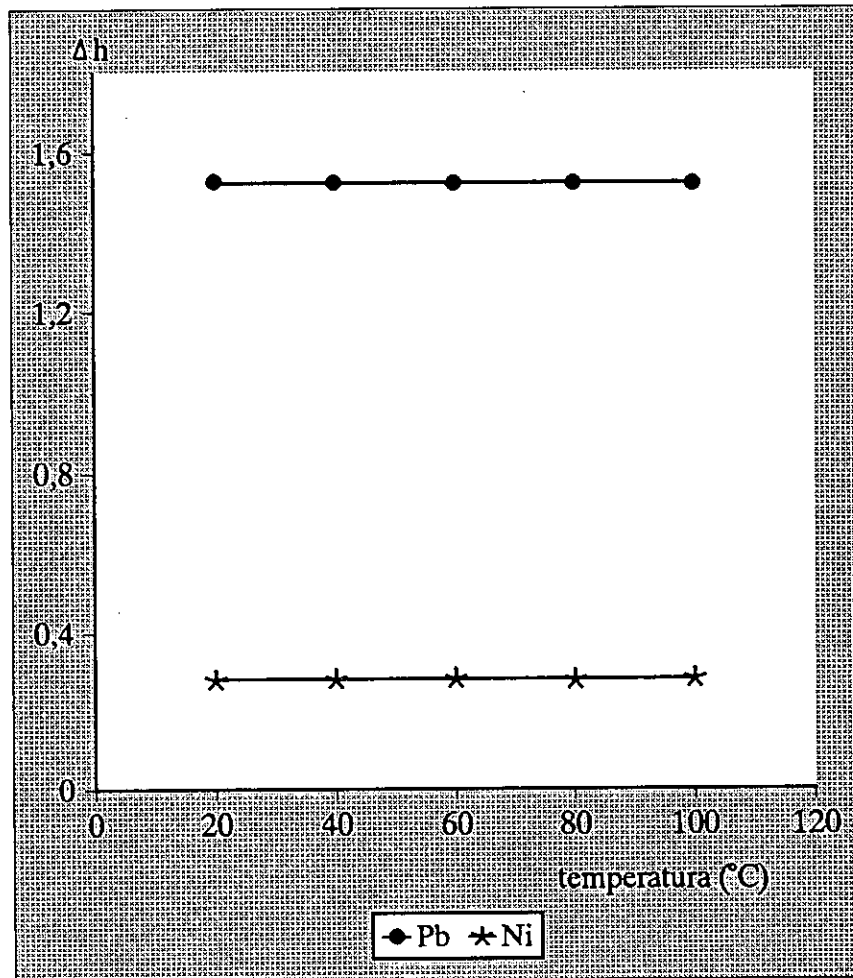


FIGURA 10.- Influencia de la temperatura a los 5 min de calentamiento

TABLA VIII

## INFLUENCIA DEL TIEMPO

Intervalo de longitud de onda: 200–500 nm; pH = 5,0  
Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  – Plomo  
Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  – Níquel

Tiempo (min)	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
0	1,530	0,280
1	1,530	0,280
3	1,530	0,280
5	1,528	0,280
7	1,524	0,280
10	1,528	0,280
15	1,532	0,280
30	1,532	0,280
60	1,532	0,280
120	1,530	0,280
180	1,528	0,280
-	-	-
300	1,534	0,280
-	-	-
-	-	-
-	-	-
1440	1,528	0,278

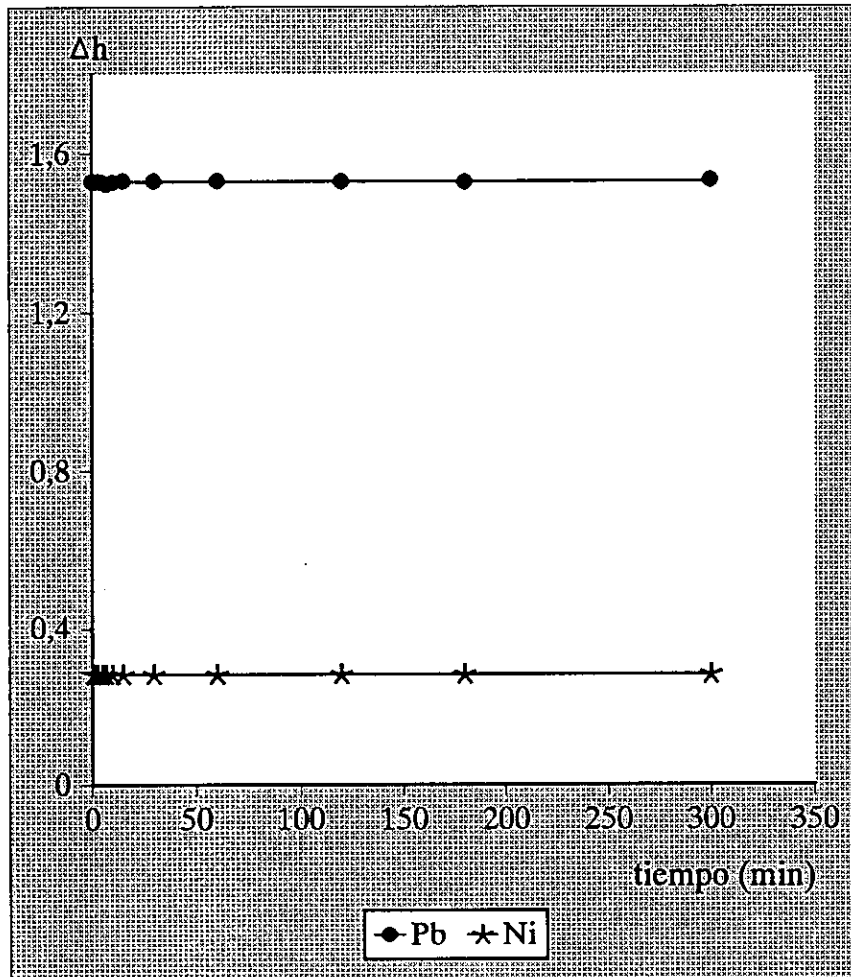


FIGURA 11.- Influencia del tiempo

### 2.1.8.- CURVA DE CALIBRADO PARA PLOMO (II) EN LA MEZCLA PLOMO(II)-AMEDT Y NÍQUEL(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el plomo (II) manteniendo constante la concentración de níquel (II), en la que se representa el parámetro  $\Delta h_1$  (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 225 a 300 nm) frente a la concentración de plomo (II).

Para ello, se preparan una serie de disoluciones con cantidades crecientes de disolución patrón de plomo (II) y 1,0 ml de disolución patrón de níquel (II) de 20,00 mg ml<sup>-1</sup> en matraces aforados de 10 ml, añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustando el pH a 5,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de una disolución preparada bajo las mismas condiciones que las disoluciones citadas pero que no contenga ninguno de los iones.

Los valores obtenidos se recogen en la tabla X y se representan en la figura 12. Estos datos se ajustan al modelo  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 1,193 \pm 0,010$$

$$b = 3,32 \pm 0,04$$

$$r = 0,9990$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$\Delta h_1 = 1,193 + 3,32 \cdot \text{Conc} [\text{mg Pb(II) ml}^{-1}]$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $\Delta h_1$ /concentración de plomo (II) es lineal para las disoluciones de la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT entre los límites 0,04 y 0,30 mg Pb(II) ml<sup>-1</sup>; siendo la concentración de Ni (II) constante e igual a 2,00 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución *t* de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} \gg t_{\text{Student}}$ , el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Dada la bondad del ajuste, este valor tan alto del parámetro  $\Delta h_1$  correspondiente a una concentración cero puede ser debido a un error sistemático, no achacable al complejo.

A continuación, y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla IX) correspondiente al ajuste de la recta  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$  por lo tanto es válido el ajuste realizado para la recta de calibrado de plomo (II).



**TABLA IX**

**TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Pb(II)-AMEDT**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 2,80 \cdot 10^{-1}$	1	$MC_R = 2,80 \cdot 10^{-1}$
Residuos	$SC_r = 9,93 \cdot 10^{-4}$	9	$\sigma^2 = 1,10 \cdot 10^{-4}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 = 2,81 \cdot 10^{-1}$	10	

$$F_{\text{calculada}} = 2538,21$$

$$F_{\text{Snedecor}} (1, 9, 0,05) = 5,12$$

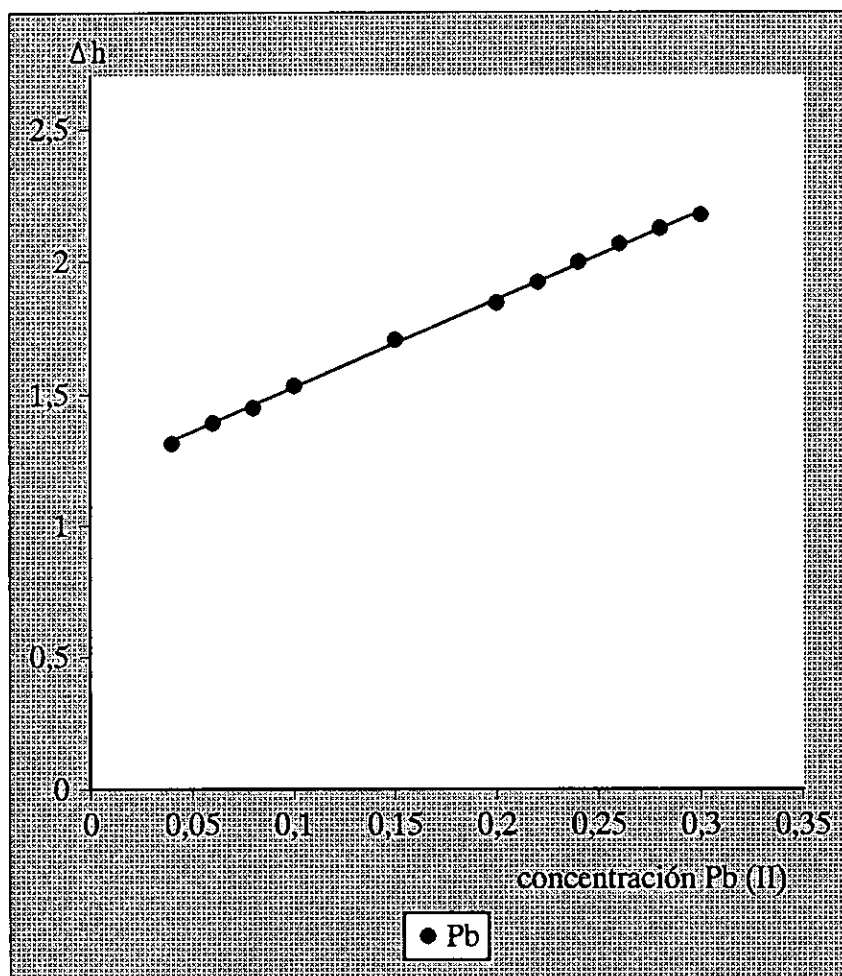
$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

TABLA X

VARIACIÓN DE  $\Delta h_1$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO  
DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Pb(II)-AMEDT Y  
Ni(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE PLOMO

Intervalo de longitud de onda: 200-500 nm  
Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>      pH = 5,0

Pb (II) (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_1$
0,02	1,207
0,04	1,316
0,06	1,395
0,08	1,451
0,10	1,533
0,15	1,705
0,20	1,844
0,22	1,922
0,24	1,998
0,26	2,066
0,28	2,124
0,30	2,174
0,32	2,208
0,35	2,256
0,40	2,313



**FIGURA 12.-** Curva de calibrado para Pb (II) en las mezclas de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT  
Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>  
pH = 5,0

### 2.1.9.- CURVA DE CALIBRADO PARA NÍQUEL (II) EN LA MEZCLA PLOMO(II)-AMEDT Y NÍQUEL(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el níquel (II) manteniendo constante la concentración de plomo (II), donde se representa el parámetro  $\Delta h_2$  (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 300 a 475 nm) frente a la concentración de níquel (II).

Con esta finalidad se preparan una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de níquel (II) y 1,0 ml de disolución patrón de plomo (II) de  $1,00 \text{ mg ml}^{-1}$  en matraces aforados de 10 ml, añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustando el pH a 5,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de una disolución preparada bajo las mismas condiciones anteriores que las disoluciones pero que no contenga ninguno de los iones.

Los valores obtenidos se encuentran en la tabla XII y se representan en la figura 13. Estos datos se ajustan al modelo  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = -0,005 \pm 0,002$$

$$b = 0,143 \pm 0,001$$

$$r = 0,9997$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$\Delta h_2 = -0,005 + 0,143 \cdot \text{Conc} [\text{mg Ni(II) ml}^{-1}]$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $\Delta h_2$ /concentración de níquel (II) es lineal para las disoluciones de la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT entre los límites 0,20 y 2,60 mg Ni(II) ml<sup>-1</sup>; siendo la concentración de Pb (II) constante e igual a 0,10 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución *t* de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} > t_{\text{Student}}$ , el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Se aplica el test de Arley al valor de la ordenada en el origen y se obtiene que la  $t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$ , por lo que se concluye que el valor de la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero.

$$t'_{\text{calculada}} = 1,517$$

$$t_{\text{Student}} = 3,355$$

$$t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$$

A continuación y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla XI) correspondiente al ajuste de la recta  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$ , por lo tanto es válido el ajuste realizado para la recta de calibrado de níquel (II).

TABLA XI

TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Ni(II)-AMEDT

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 1,43 \cdot 10^{-1}$	1	$MC_R = 1,43 \cdot 10^{-1}$
Residuos	$SC_r = 3,90 \cdot 10^{-5}$	8	$\sigma^2 = 4,88 \cdot 10^{-6}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 =$ $= 1,43 \cdot 10^{-1}$	9	

$$F_{\text{calculada}} = 29239,54$$

$$F_{\text{Snedecor}}(1, 8, 0,05) = 5,32$$

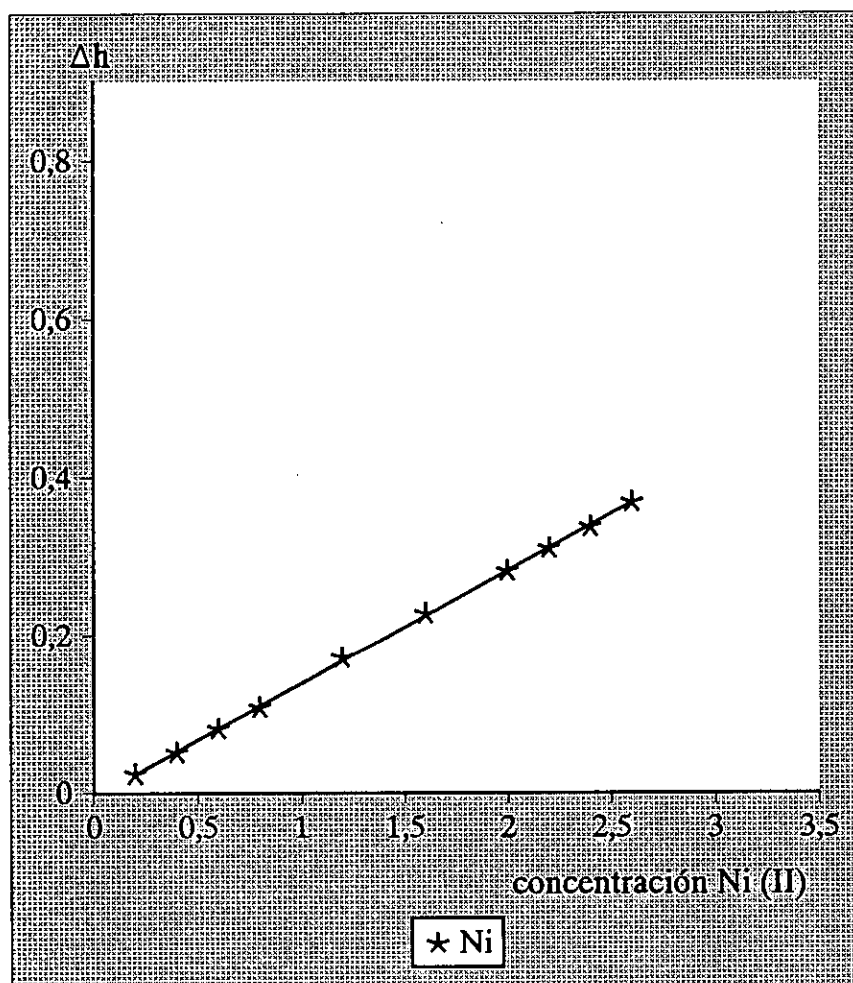
$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

TABLA XII

VARIACIÓN DE  $\Delta h_2$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO  
DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Pb(II)-AMEDT Y  
Ni(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL

Intervalo de longitud de onda: 200-500 nm  
Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>      pH = 5,0

Ni (II) (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_2$
0,10	0,012
0,20	0,024
0,40	0,051
0,60	0,081
0,80	0,108
1,20	0,171
1,60	0,228
2,00	0,281
2,20	0,310
2,40	0,337
2,60	0,369
2,80	0,382
3,00	0,400
3,20	0,419
3,60	0,461
4,00	0,496



**FIGURA 13.**– Curva de calibrado para Ni (II) en las mezclas de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT  
Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>  
pH = 5,0



### 2.1.10.- REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para llevar a cabo esta experiencia se prepara una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo una concentración de  $0,05 \text{ mg ml}^{-1}$  de Pb (II) y de  $1,00 \text{ mg ml}^{-1}$  de Ni (II), 1,5 ml de disolución de AMEDT al 5 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta  $\text{pH} = 5,0$ , enrasando con agua destilada al volumen final.

Se preparan otras tres series semejantes, de concentraciones  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  de Pb (II) y  $2,00 \text{ mg ml}^{-1}$  de Ni (II);  $0,15 \text{ mg ml}^{-1}$  de Pb (II) y  $1,50 \text{ mg ml}^{-1}$  de Ni (II) y  $0,20 \text{ mg ml}^{-1}$  de Pb (II) y  $2,60 \text{ mg ml}^{-1}$  de Ni (II), con cantidades suficientes de disolución de AMEDT al 5 %.

Se les realiza a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de una disolución de AMEDT de concentración similar a la de las muestras leídas. Los resultados correspondientes a todos los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  se recogen en las tablas XIII y XIV.

**TABLA XIII**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (I)**

SERIE A: 0,05 mg ml <sup>-1</sup> Pb (II) y 1,00 mg ml <sup>-1</sup> Ni (II)			
$\Delta h_1$	Desviación	$\Delta h_2$	Desviación
0,531	0,000	0,156	0,003
0,531	0,000	0,152	0,001
0,538	0,007	0,154	0,001
0,527	0,004	0,153	0,000
0,526	0,005	0,152	0,001
0,537	0,006	0,156	0,003
0,535	0,004	0,152	0,001
0,529	0,002	0,154	0,001
0,528	0,003	0,152	0,001
0,531	0,000	0,151	0,002
$\bar{x} = 0,531$		$\bar{x} = 0,153$	
SERIE B: 0,10 mg ml <sup>-1</sup> Pb (II) y 2,00 mg ml <sup>-1</sup> Ni (II)			
$\Delta h_1$	Desviación	$\Delta h_2$	Desviación
1,528	0,002	0,280	0,000
1,532	0,006	0,281	0,001
1,529	0,003	0,279	0,001
1,519	0,007	0,279	0,001
1,522	0,004	0,282	0,002
1,532	0,006	0,281	0,001
1,519	0,007	0,279	0,001
1,529	0,003	0,280	0,000
1,521	0,005	0,283	0,003
1,529	0,003	0,279	0,001
$\bar{x} = 1,526$		$\bar{x} = 0,280$	

**TABLA XIV**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (II)**

SERIE C: 0,15 mg ml <sup>-1</sup> Pb (II) y 1,50 mg ml <sup>-1</sup> Ni (II)			
$\Delta h_1$	Desviación	$\Delta h_2$	Desviación
1,763	0,000	0,226	0,002
1,766	0,003	0,226	0,002
1,761	0,002	0,224	0,000
1,764	0,001	0,223	0,001
1,764	0,001	0,220	0,004
1,763	0,000	0,225	0,001
1,761	0,002	0,224	0,000
1,764	0,001	0,225	0,001
1,764	0,001	0,223	0,001
1,760	0,003	0,223	0,001
$\bar{x} = 1,763$		$\bar{x} = 0,224$	
SERIE D: 0,20 mg ml <sup>-1</sup> Pb (II) y 2,60 mg ml <sup>-1</sup> Ni (II)			
$\Delta h_1$	Desviación	$\Delta h_2$	Desviación
1,873	0,001	0,403	0,005
1,870	0,002	0,404	0,004
1,876	0,004	0,404	0,004
1,868	0,004	0,413	0,005
1,869	0,003	0,403	0,005
1,876	0,004	0,411	0,003
1,870	0,002	0,404	0,004
1,873	0,001	0,413	0,005
1,878	0,006	0,412	0,004
1,869	0,003	0,412	0,004
$\bar{x} = 1,872$		$\bar{x} = 0,408$	

### 2.1.10.1.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Se aplica el cálculo estadístico, indicado en el capítulo de ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis, a las disoluciones de la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT, utilizando los valores de los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  obtenidos en la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada serie, con el fin de determinar la precisión del método empleado.

Se obtienen los siguientes resultados:

#### SERIE A: 0,05 mg ml<sup>-1</sup> Pb (II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 4,14 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,31 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,531 \pm 0,009 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,531 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 0,56 \% \end{aligned}$$

#### SERIE A: 1,00 mg ml<sup>-1</sup> Ni (II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 1,75 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 5,54 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,153 \pm 0,004 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,153 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 0,65 \% \end{aligned}$$

#### SERIE B: 0,10 mg ml<sup>-1</sup> Pb (II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 5,19 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,64 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 1,526 \pm 0,012 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 1,526 \pm 0,004 \\ e_r &= \pm 0,26 \% \end{aligned}$$

SERIE B: 2,00 mg ml<sup>-1</sup> Ni (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,42 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 4,48 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,280 \pm 0,003 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,280 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 0,36 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 0,15 mg ml<sup>-1</sup> Pb (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,83 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 5,77 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 1,763 \pm 0,004 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 1,763 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 0,06 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 1,50 mg ml<sup>-1</sup> Ni (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,79 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 5,67 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,224 \pm 0,004 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,224 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 0,45 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 0,20 mg ml<sup>-1</sup> Pb (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 3,52 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,11 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 1,872 \pm 0,008 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 1,872 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 0,16 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 2,60 mg ml<sup>-1</sup> Ni (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 4,58 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,45 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,408 \pm 0,010 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,408 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 0,74 \%\end{aligned}$$

Todas las medidas dentro de cada serie, deben encontrarse con un 95 % de probabilidad entre los valores:

Serie	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
A	0,522 – 0,540	0,149 – 0,157
B	1,514 – 1,538	0,277 – 0,283
C	1,759 – 1,767	0,220 – 0,228
D	1,864 – 1,880	0,398 – 0,418

El verdadero valor medio con un 95 % de probabilidad, debe encontrarse para cada serie en el intervalo:

Serie	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
A	0,528 – 0,534	0,152 – 0,154
B	1,522 – 1,530	0,279 – 0,281
C	1,762 – 1,764	0,223 – 0,225
D	1,869 – 1,875	0,405 – 0,411

El porcentaje de error encontrado para cada serie es bueno, inferior a otros admitidos como válidos en el análisis fotométrico.

### 2.1.11.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones comunes que pueden afectar a la determinación simultánea de plomo y níquel en la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT, usando la primera derivada del espectro de absorción, se procede del modo siguiente:

Se pasan partes alícuotas de disoluciones de plomo y de níquel que contengan 0,10 mg Pb(II) ml<sup>-1</sup> y 2,00 mg Ni(II) ml<sup>-1</sup> a matraces aforados de 10 ml, se adicionan los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 2,5 ml de disolución de AMEDT al 5 %, se lleva el pH a un valor de 5,0, añadiendo gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y se enrasa con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla se realiza en las condiciones anteriores en un intervalo de longitud de onda de 200–500 nm con un  $\Delta\lambda = 16,0$  nm, empleando como blanco una disolución de AMEDT, de concentración similar a la de las muestras preparadas.

En las tablas XV y XVI se indican los valores de los parámetros obtenidos, correspondientes a los diferentes aniones y cationes, respectivamente; en las que  $\Delta h_1$  es la variación entre el mínimo y el máximo en la región 225–300 nm y  $\Delta h_2$  la variación entre el mínimo y el máximo en la región 300–475 nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados obtenidos se deduce que la presencia de wolframato y nitrato interfiere la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla a partir de una concentración 0,10 mg ml<sup>-1</sup>; mientras nitrito y

molibdato lo hacen a partir de una concentración  $0,01 \text{ mg ml}^{-1}$  y cromato, a partir de una concentración  $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$ .

En el estudio relativo a los cationes se encuentra interferencia a partir de una concentración  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  para bismuto (III), aluminio (III), manganeso (II), cinc (II) y magnesio (II); a partir de una concentración  $0,01 \text{ mg ml}^{-1}$  para cerio (III), hierro (III), cobalto (II), cromo (III) y cerio (IV) y a partir de una concentración  $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$  para cobre (II) y cromo (II).



TABLA XV

## INTERFERENCIAS DE ANIONES

Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>;      $\Delta h_1$  - Plomo  
 Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>;      $\Delta h_2$  - Níquel  
 Intervalo de longitud de onda: 200-500 nm;     pH = 5,0

Anión	Adicionado como sal	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
Bromuro	Sódica	1,00	1,520	0,278
Fluoruro	Sódica	1,00	1,515	0,277
Carbonato	Sódica	1,00	1,518	0,278
Yoduro	Sódica	1,00	1,529	0,283
Oxalato	Sódica	1,00	1,521	0,282
Acetato	Sódica	1,00	1,519	0,281
Tetraborato	Sódica	1,00	1,519	0,280
Tiosulfato	Sódica	1,00	1,531	0,283
Sulfocianuro	Sódica	1,00	1,532	0,281
Sulfato	Sódica	1,00	1,528	0,281
Fosfato	Sódica	1,00	1,519	0,280
Cloruro	Sódica	1,00	1,531	0,277
Wolframato	Sódica	0,10	1,520	0,283
Nitrato	Sódica	0,10	1,518	0,279
Nitrito	Sódica	0,01	1,528	0,281
Molibdato	Sódica	0,01	1,519	0,282
Cromato	Potásica	0,001	1,521	0,283

**TABLA XVI**  
**INTERFERENCIAS DE CATIONES**

Concentración de Pb (II): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  - Plomo  
 Concentración de Ni (II): 2,00 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  - Níquel  
 Intervalo de longitud de onda: 200-500 nm; pH = 5,0

Catión	Adicionado como	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
Cadmio (II)	Cloruro	1,00	1,532	0,280
Estroncio (II)	Cloruro	1,00	1,534	0,281
Amonio (I)	Cloruro	1,00	1,520	0,283
Sodio (I)	Cloruro	1,00	1,520	0,279
Potasio (I)	Cloruro	1,00	1,536	0,280
Calcio (II)	Cloruro	1,00	1,529	0,283
Litio (I)	Cloruro	1,00	1,534	0,280
Bario (II)	Cloruro	1,00	1,530	0,281
Bismuto (III)	Nitrato	0,10	1,525	0,283
Aluminio (III)	Cloruro	0,10	1,529	0,283
Manganeso (II)	Cloruro	0,10	1,526	0,283
Cinc (II)	Cloruro	0,10	1,529	0,281
Magnesio (II)	Cloruro	0,10	1,530	0,283
Cerio (III)	Cloruro	0,01	1,529	0,279
Hierro (III)	Cloruro	0,01	1,533	0,279
Cobalto (II)	Cloruro	0,01	1,534	0,283
Cromo (III)	Nitrato	0,01	1,529	0,279
Cerio (IV)	Sulfato	0,01	1,535	0,278
Cobre (II)	Cloruro	0,001	1,534	0,277
Cromo (II)	Cloruro	0,001	1,530	0,277

**2.1.12.- MÉTODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN  
POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA DE MEZCLAS DE Pb (II)  
Y Ni (II)**

*APARATOS:*

Espectrofotómetro capacitado para derivar espectros de absorción  
Medidor de pH

*REACTIVOS:*

AMEDT, disolución acuosa al 5 %  
Níquel (II), disolución patrón  
Plomo (II), disolución patrón  
Ácido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 M)  
Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 M)

*PROCEDIMIENTO:*

Pasar a un matraz aforado de 10 ml una parte alícuota de la disolución de la muestra, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,04 y 0,30 mg ml<sup>-1</sup> de Pb (II) y entre 0,20 y 2,60 mg ml<sup>-1</sup> de Ni (II). Añadir cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustar el pH a 5,0 con disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada del espectro de

absorción en el intervalo de 200–500 nm con un  $\Delta\lambda = 16,0$  nm, utilizando como referencia un blanco de una disolución preparada en las mismas condiciones que las muestras pero sin contener ninguno de los iones estudiados, obteniendo las variaciones entre el mínimo y el máximo en las regiones de 225 a 300 nm y de 300 a 475 nm correspondientes a los complejos de plomo (II) y de níquel (II), respectivamente.

Para calcular las concentraciones de plomo (II) y de níquel (II) es necesario realizar previamente una curva de calibrado para plomo (II) y otra para níquel (II), con disoluciones de concentración conocida.

### 2.1.13.- COMPARACIÓN CON OTRO MÉTODO

Con la finalidad de verificar su validez, el método propuesto se aplica a la determinación de los metales objeto de estudio en diversos medios y se realiza un estudio comparativo de los resultados con los obtenidos por un procedimiento de espectrofotometría de absorción atómica.

Para ello se preparan 4 matrices diferentes conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio en disolución, así como de otros cationes, previamente estudiados, en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

De estas matrices se toman partes alícuotas, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,04 y 0,30 mg ml<sup>-1</sup> de Pb (II) y entre 0,20 y 2,60 mg ml<sup>-1</sup> de Ni (II), añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustando el pH a 5,0 con disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua

destilada al volumen final.

Se determinan los valores de los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  frente a un blanco de una disolución de AMEDT de igual concentración que la de las disoluciones medidas y con  $\Delta\lambda = 16,0$  nm, obteniendo la variación de los mismos en la región de 225 a 300 nm correspondiente al complejo de Pb (II) y en la región de 300 a 475 nm correspondiente al de Ni (II).

Posteriormente, aplicando las ecuaciones de las rectas de regresión, se calculan las concentraciones de los cationes objeto de estudio. Los datos obtenidos se recogen en las tablas XVII, XXI, XXV y XXIX.

Se prepara igual número de muestras de las mismas matrices para la determinación de las concentraciones de plomo (II) y níquel (II) por espectrofotometría de absorción atómica.

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380, equipado con lámparas de cátodo hueco de la misma casa comercial. Las condiciones de operación utilizadas fueron las siguientes:

Metal	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Sensibilidad ( $\text{mg l}^{-1}$ )
Pb	217,0	0,7	0,19
Ni	232,0	0,2	0,14

Los resultados obtenidos se recogen en las tablas XVIII, XXII, XXVI y XXX.

Se realiza un estudio estadístico comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios de cada serie, con el fin de verificar si ambos conducen a los mismos valores de concentraciones de plomo y de níquel. Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis.

Los resultados obtenidos para las diferentes matrices se resumen en las tablas XIX, XX, XXIII, XXIV, XXVII, XXVIII, XXXI y XXXII.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que los dos métodos son comparables.

TABLA XVII

ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 1

COMPOSICIÓN: 2,78 % Pb<sup>2+</sup>; 55,56 % Ni<sup>2+</sup>;  
13,89 % Sr<sup>2+</sup>; 27,78 % Na<sup>+</sup>

$\Delta h_1$	[Pb <sup>2+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Ni <sup>2+</sup> ]
1,523	0,099	0,278	1,98
1,529	0,101	0,277	1,97
1,521	0,099	0,280	1,99
1,523	0,099	0,279	1,99
1,533	0,102	0,283	2,01
1,519	0,098	0,280	1,99
1,520	0,098	0,277	1,97
1,522	0,099	0,277	1,97
1,522	0,099	0,278	1,98
1,520	0,098	0,278	1,98
$\bar{x}_{\text{Pb}} = 0,099$		$\bar{x}_{\text{Ni}} = 1,98$	

TABLA XVIII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 1

[Pb <sup>2+</sup> ]	[Ni <sup>2+</sup> ]
0,12	1,76
0,11	1,79
0,11	1,89
0,10	1,95
0,09	1,75
0,11	1,95
0,11	1,94
0,12	1,87
0,10	1,95
0,11	1,75
$\bar{x}_{\text{bPb}} = 0,11$	$\bar{x}_{\text{bNi}} = 1,86$



**TABLA XIX**  
**ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)**

MATRIZ 1: PLOMO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,16 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 6,12 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 3,87 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 3,87 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 7,76 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 4,31 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,011$$

$$\sigma_d = 2,94 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,936$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

**TABLA XX**  
**ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)**

MATRIZ 1: NÍQUEL (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,48 \cdot 10^{-1}$	19	$V_T = 7,78 \cdot 10^{-3}$
Variación de los tratamientos	$B = 7,56 \cdot 10^{-2}$	1	$V_t = 7,56 \cdot 10^{-2}$
Variación del error experimental	$A-B = 7,22 \cdot 10^{-2}$	18	$V_e = 4,01 \cdot 10^{-3}$

$$d = 0,12$$

$$\sigma_d = 2,83 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\text{exp}} = 2,058$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

TABLA XXI

ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 2

COMPOSICIÓN: 4,50 % Pb<sup>2+</sup>; 90,09 % Ni<sup>2+</sup>;  
3,15 % Al<sup>3+</sup>; 2,25 % Mg<sup>2+</sup>

$\Delta h_1$	[Pb <sup>2+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Ni <sup>2+</sup> ]
1,517	0,098	0,279	1,99
1,520	0,098	0,280	1,99
1,522	0,099	0,279	1,99
1,524	0,100	0,279	1,99
1,516	0,097	0,279	1,99
1,523	0,099	0,280	1,99
1,517	0,098	0,277	1,97
1,520	0,098	0,279	1,99
1,516	0,097	0,280	1,99
1,524	0,100	0,277	1,97
$\bar{x}_{aPb} = 0,098$		$\bar{x}_{aNi} = 1,99$	

TABLA XXII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 2

[Pb <sup>2+</sup> ]	[Ni <sup>2+</sup> ]
0,08	1,87
0,08	1,91
0,10	1,96
0,08	1,98
0,08	1,87
0,09	1,98
0,09	1,92
0,08	1,99
0,08	1,90
0,09	1,90
$\bar{x}_{bPb} = 0,09$	$\bar{x}_{bNi} = 1,93$

## TABLA XXIII

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

MATRIZ 2: PLOMO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,36 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 7,15 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 8,98 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 8,98 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 4,60 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 2,56 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,008$$

$$\sigma_d = 2,26 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,881$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA XXIV

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

MATRIZ 2: NÍQUEL (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 3,64 \cdot 10^{-2}$	19	$V_T = 1,92 \cdot 10^{-3}$
Variación de los tratamientos	$B = 1,68 \cdot 10^{-2}$	1	$V_t = 1,68 \cdot 10^{-2}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,96 \cdot 10^{-2}$	18	$V_e = 1,09 \cdot 10^{-3}$

$$d = 0,06$$

$$\sigma_d = 1,48 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\text{exp}} = 2,016$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

TABLA XXV

ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 3

COMPOSICIÓN: 3,15 % Pb<sup>2+</sup>; 63,09 % Ni<sup>2+</sup>;  
2,21 % Zn<sup>2+</sup>; 31,55 % K<sup>+</sup>

$\Delta h_1$	[Pb <sup>2+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Ni <sup>2+</sup> ]
1,532	0,102	0,283	2,01
1,529	0,101	0,281	2,00
1,538	0,104	0,281	2,00
1,530	0,102	0,276	1,97
1,528	0,101	0,280	1,99
1,538	0,104	0,282	2,01
1,530	0,102	0,281	2,00
1,527	0,101	0,277	1,97
1,537	0,104	0,283	2,01
1,525	0,100	0,283	2,01
$\bar{x}_{aPb} = 0,102$		$\bar{x}_{aNi} = 2,00$	

TABLA XXVI

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 3

[Pb <sup>2+</sup> ]	[Ni <sup>2+</sup> ]
0,12	1,98
0,10	2,01
0,09	2,05
0,12	2,02
0,09	2,00
0,10	2,03
0,12	2,05
0,12	2,02
0,12	2,00
0,11	2,01
$\bar{x}_{\text{bPb}} = 0,11$	$\bar{x}_{\text{bNi}} = 2,02$



TABLA XXVII

ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

MATRIZ 3: PLOMO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,75 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 9,19 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 2,38 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 2,38 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,51 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 8,38 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,008$$

$$\sigma_d = 4,09 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,398$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA XXVIII

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

MATRIZ 3: NÍQUEL (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 8,62 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 4,54 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 2,00 \cdot 10^{-3}$	1	$V_t = 2,00 \cdot 10^{-3}$
Variación del error experimental	$A-B = 6,62 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 3,68 \cdot 10^{-4}$

$$d = 0,02$$

$$\sigma_d = 8,58 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,527$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

TABLA XXIX

ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 4

COMPOSICIÓN: 3,03 % Pb<sup>2+</sup>; 60,61 % Ni<sup>2+</sup>;  
15,15 % Ca<sup>2+</sup>; 21,21 % Li<sup>+</sup>

$\Delta h_1$	[Pb <sup>2+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Ni <sup>2+</sup> ]
1,519	0,098	0,277	1,97
1,523	0,099	0,278	1,98
1,523	0,099	0,280	1,99
1,520	0,098	0,277	1,97
1,519	0,098	0,278	1,98
1,529	0,101	0,277	1,97
1,525	0,100	0,280	1,99
1,529	0,101	0,277	1,97
1,524	0,100	0,278	1,98
1,521	0,099	0,277	1,97
$\bar{x}_{aPb} = 0,099$		$\bar{x}_{aNi} = 1,98$	

TABLA XXX

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 4

[Pb <sup>2+</sup> ]	[Ni <sup>2+</sup> ]
0,10	1,94
0,08	1,90
0,08	1,97
0,09	1,89
0,11	1,96
0,09	1,98
0,10	1,92
0,10	1,99
0,09	1,95
0,10	1,98
$\bar{x}_{\text{bPb}} = 0,09$	$\bar{x}_{\text{bNi}} = 1,95$

## TABLA XXXI

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

MATRIZ 4: PLOMO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 9,93 \cdot 10^{-4}$	19	$V_T = 5,22 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 1,40 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 1,40 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A - B = 8,52 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 4,73 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,009$$

$$\sigma_d = 3,08 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,710$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA XXXII

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

MATRIZ 4: NÍQUEL (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,58 \cdot 10^{-2}$	19	$V_T = 8,30 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 4,21 \cdot 10^{-3}$	1	$V_t = 4,21 \cdot 10^{-3}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,16 \cdot 10^{-2}$	18	$V_e = 6,43 \cdot 10^{-4}$

$$d = 0,03$$

$$\sigma_d = 1,13 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,627$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## 2.2.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE CROMO (III) Y COBRE (II) CON AMEDT USANDO ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

### 2.2.1.- INTRODUCCIÓN

En la bibliografía consultada se han encontrado muy pocos métodos para la determinación simultánea de cromo (III) y cobre (II), ninguno de los cuales utiliza la espectrofotometría derivada de primer orden.

WANHUA SONG y colaboradores (111) realizaron una determinación espectrofotométrica simultánea de macrocantidades de cromo y cobre por los métodos del coeficiente Kalman y de mínimos cuadrados por medio de microordenadores, pudiéndose eliminar las interferencias espectrales. Dicha determinación fue realizada con AEDT, a un pH = 4,2. Para el primer método fueron usadas las absorbancias leídas a 540 y 730 nm. Los resultados son aceptables comparados con los obtenidos por métodos convencionales.

DILLI y colaboradores (101) determinaron Cr (III) y Cu (II) por formación de sus complejos con dietiltiocarbamato usando HPLC, normal y en fase reversa. Las rectas de calibrado se cumplen para valores comprendidos entre 200 y 300 ng para cromo y entre 200 y 400 ng para cobre.

LIHANG LIU y colaboradores (112) estudiaron un método absorciométrico para la determinación simultánea de mezclas multicomponentes por sustracción de la absorbancia, obteniendo resultados satisfactorios para la determinación simultánea de Cr (III) y Cu (II), así como Co (II) y Fe (III) en sus mezclas.

YAN y WORSFOLD (113) investigaron las condiciones óptimas para la determinación por inyección en flujo de Cr (III) y Cu (II), con Co (II) y Fe (III) por cromatografía iónica con detección por quimioluminiscencia, a  $\text{pH} = 11,7$ .

HARVEY y BOWMAN (114) describen un experimento de laboratorio en el que emplean un factor de análisis para identificar y cuantificar espectrofotométricamente los componentes de mezclas conteniendo Cu (II), Cr (III), Ni (II) y Co (II).

MORELLI (95) expuso un estudio comparativo para la determinación simultánea de cobre y hierro con ácido 2-tiobarbitúrico por espectrofotometría normal y derivada (primer y segundo orden). Las medidas de las alturas de los picos en la primera y segunda derivada se realizan mediante el trazado de la tangente por la línea de base y por medidas gráficas. Se hace también un análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos por distintos métodos.

La determinación conjunta de cobre (II) y cobalto (II) fue estudiada por STOLYAROV y AGREST (115), que describieron un método para determinar cobre, cobalto y níquel con EDTA midiendo las absorbancias a 380, 465 y 735 nm y resolviendo un sistema de ecuaciones. El método puede ser también aplicado a la determinación individual de cobre o de mezclas binarias, midiendo la absorbancia a 380 nm para el níquel a 465 o 545 nm para el cobalto y a 735 nm para el cobre.

Se han propuesto otros dos métodos para la determinación de mezclas de cobre y cobalto, en el primero (116) se usó dietilditiocarbamato como agente complejante, el complejo se extrae con tetracloruro de carbono y



la absorbancia se mide a 436 y 367 nm. En el segundo (117) se usa espectrofotometría diferencial en medio ácido perclórico y la absorbancia se mide a 815 nm para cobre y a 310 nm para cobalto.

Se ha propuesto la determinación simultánea de cobre y cobalto con AEDT por espectrofotometría derivada de primer orden, determinando de 0,06 a 2,37 mg ml<sup>-1</sup> de Cu y de 0,06 a 2,25 mg ml<sup>-1</sup> de Co (118).

YONGNIAN NI (119) determinó cobre, cobalto, níquel, cinc y hierro mediante un sistema doble 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol y 4-(2-piridilazo)resorcinol como agentes cromogénicos usando un método de calibración multivariado.

JIE SUN y colaboradores (120) determinaron simultáneamente Cu (II) y Co (II) y Cu (II) y Cd (II) por un método FIA con naranja de xilenol como agente cromogénico, en un intervalo de pH desde 4,47 hasta 6,47. La concentración de cada especie fue obtenida resolviendo matrices por un método de regresión lineal multivariado.

LI y YANG (121) propusieron un método para la determinación simultánea de dos componentes por adición estándar, haciendo una combinación adecuada de dos longitudes de onda. Aplicaron este método a la determinación simultánea de cromo y manganeso, con resultados satisfactorios.

### 2.2.2.- APARATOS

- Espectrofotómetro UV-Visible "SHIMADZU-160" equipado con microprocesador, registrador óptico y copiadora. Realiza de la primera a la cuarta derivada con un  $\Delta\lambda$  de 0,6 a 72,0 nm, con rango de absorbancia de  $-2,500$  a  $+2,500 \pm 0,002$ . Usa células prismáticas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.

- Medidor de pH "Tacussel", modelo U8N, con electrodo estándar combinado, KCl saturado como electrolito de referencia, y rango de pH  $0,0-14,0 \pm 0,1$ .

### 2.2.3.- REACTIVOS

- Cromo (III), disolución patrón. Preparada a partir de nitrato de cromo (III) nonahidratado,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . La disolución ha sido valorada oxidándola a dicromato por medio de un persulfato en presencia de nitrato de plata que actúa como catalizador. El exceso de persulfato se destruye por ebullición y el dicromato formado se hace reaccionar con un exceso de disolución valorada de  $\text{Fe}^{2+}$ . El sobrante de ésta es determinado con disolución  $0,1 \text{ N}$  de dicromato. La concentración obtenida es  $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . A partir de ésta se preparan otras más diluidas.

- Cobre (II), disolución patrón. Preparada a partir de cloruro de cobre (II) dihidratado,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La disolución ha sido valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador, resultando ser su concentración,  $1,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . A partir de ésta se preparan otras más diluidas.

- Disolución de AMEDT al 5 %.- Preparada disolviendo la cantidad necesaria de ácido metiletilendiaminotetraacético, AMEDT (R.A.), en agua destilada con ayuda de disolución saturada de hidróxido sódico. Contrastada con disolución patrón de cinc (II), su concentración es  $1,63 \cdot 10^{-1}$  M.

- Hidróxido sódico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

- Ácido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

#### **2.2.4.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y PRIMERAS DERIVADAS DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA DE COMPLEJOS Cr(III)-AMEDT Y Cu(II)-AMEDT**

Se efectúa el registro de los espectros de absorción y sus primeras derivadas, a la mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT, con objeto de encontrar las condiciones óptimas para realizar la primera derivada del espectro de absorción y poder determinar ambos metales simultáneamente.

Para ello, en matraces aforados de 10 ml se ponen partes alícuotas de disolución patrón de cromo (III) y de disolución patrón de cobre (II), se añade 1,0 ml de disolución de AMEDT al 5 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta llevar las disoluciones a medio ácido, enrasando con agua destilada al volumen final. La concentración final de cromo (III) es  $1,20 \text{ mg ml}^{-1}$  y la de cobre (II),  $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$ .

Los espectros de absorción se realizan frente a un blanco de agua destilada en un intervalo de longitud de onda de 430 a 1100 nm. Se muestran en las figuras 14 a) y 15 a) y en ellas se observan la presencia de dos máximos,

uno sobre 591 nm correspondiente al complejo de cromo (III) y otro a 728 nm correspondiente al complejo de cobre (II).

A estas mismas disoluciones, y en las mismas condiciones anteriores, se les realiza la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 430 a 1100 nm, a alta velocidad, usando un  $\Delta\lambda$  de 32,0 nm. Las primeras derivadas se representan en las figuras 14 b) y 15 b) y de ellas se deduce que la región de la derivada del espectro comprendida entre 490 y 660 nm corresponde al complejo Cr(III)-AMEDT y que la comprendida entre 660 y 1020 nm al complejo Cu(II)-AMEDT. Las diferencias entre el mínimo y el máximo en cada región,  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$ , respectivamente, son los parámetros usados para medir la concentración de los iones, como se verá en las curvas de calibrado y en el resto de las determinaciones.

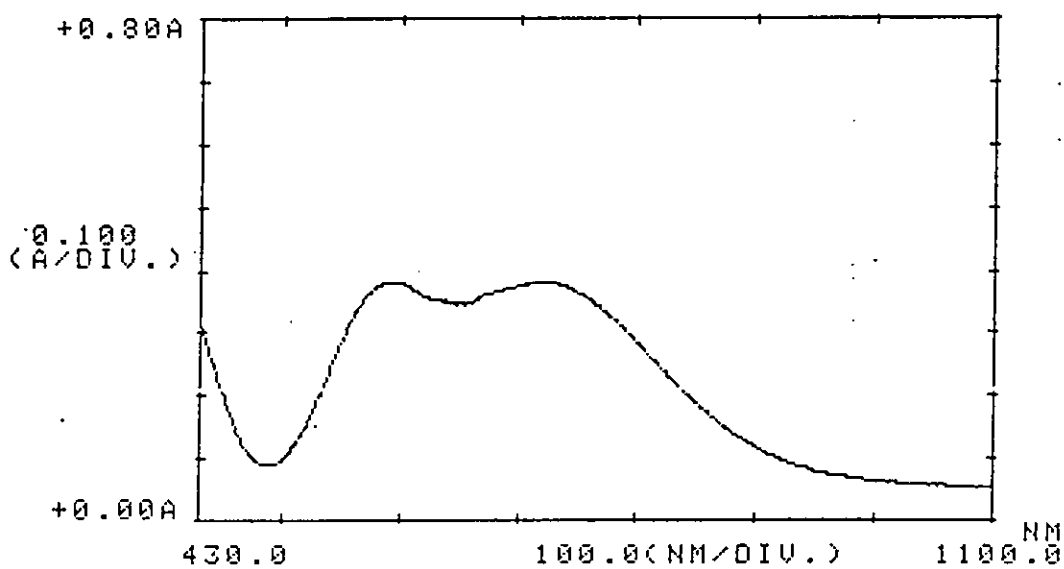


Figura 14 a)

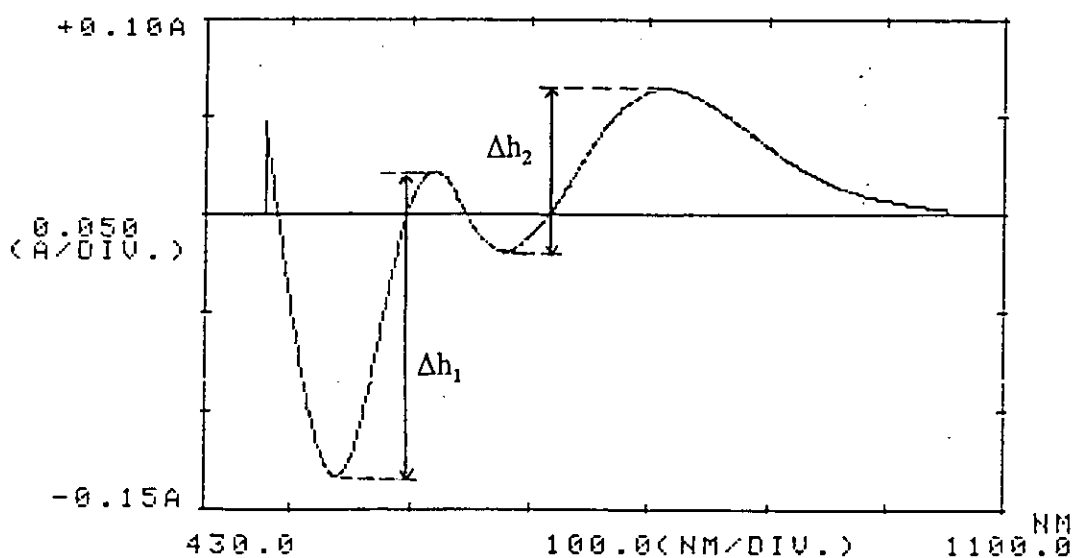


Figura 14 b)

**FIGURA 14.**— a) Espectro de absorción y b) primera derivada de una mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT. pH = 3,0  
 Concentración de Cr (III) = 1,20 mg ml<sup>-1</sup>  
 Concentración de Cu (II) = 0,25 mg ml<sup>-1</sup>  
 Δh<sub>1</sub>, cromo y Δh<sub>2</sub>, cobre

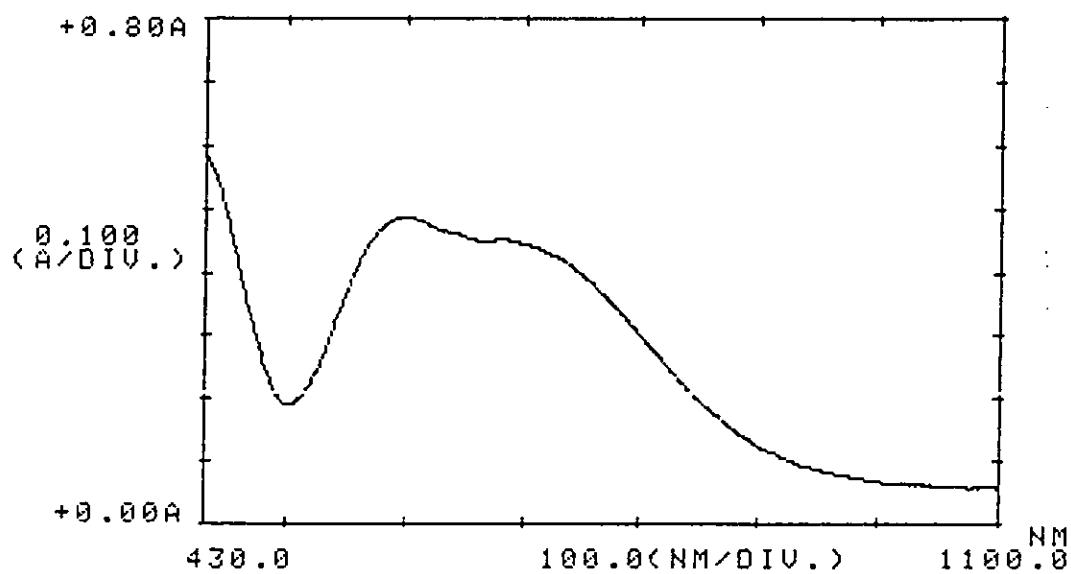


Figura 15 a)

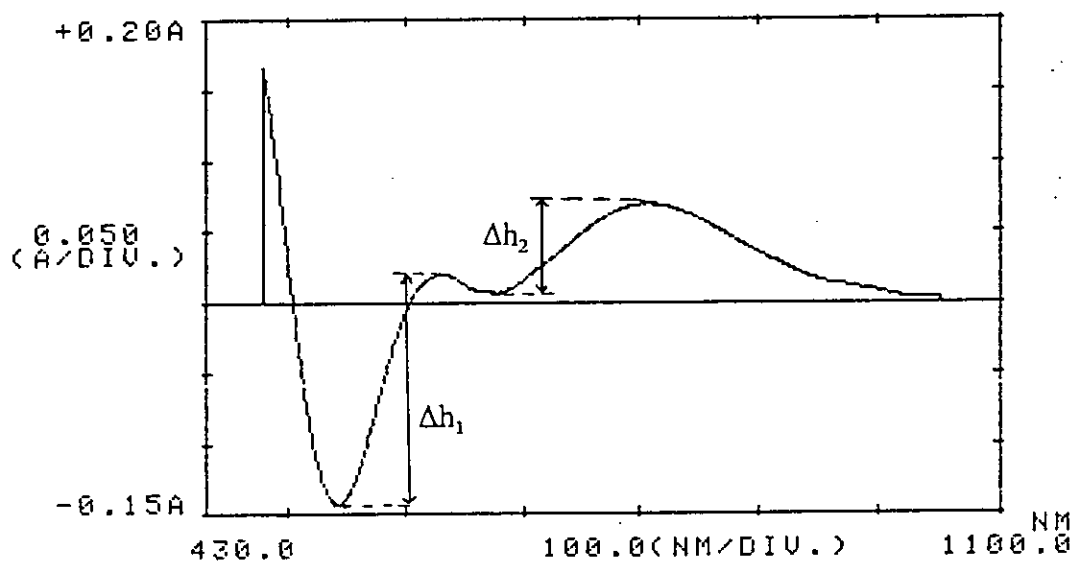


Figura 15 b)

**FIGURA 15.-** a) Espectro de absorción y b) primera derivada de una mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT. pH = 5,0  
 Concentración de Cr (III) = 1,20 mg ml<sup>-1</sup>  
 Concentración de Cu (II) = 0,25 mg ml<sup>-1</sup>  
 $\Delta h_1$ , cromo y  $\Delta h_2$ , cobre

### 2.2.5.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto del pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT, se procede en las condiciones que se indican previamente. En matraces aforados de 10 ml se ponen partes alícuotas de disolución patrón de cromo y de disolución patrón de cobre, se añade 1,0 ml de disolución de AMEDT al 5 % y gotas de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta obtener una serie de disoluciones que cubran el intervalo más amplio posible de pH, enrasando con agua destilada al volumen final. Se encuentra que con una concentración final de Cr (III) de  $1,20 \text{ mg ml}^{-1}$  y de Cu (II) de  $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$ , los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  se mantienen constantes entre los valores de pH de 2,0 a 4,0. A partir de pH 5,0 aparece un precipitado en el seno de la disolución, por lo que no se han tenido en cuenta los valores obtenidos.

Los resultados se indican en la tabla XXXIII y se representan en la figura 16. Se elige un valor de pH 3,0 para las posteriores experiencias.

TABLA XXXIII

## INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda: 430–1100 nm  
Concentración de Cr (III): 1,20 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  - Cromo  
Concentración de Cu (II): 0,25 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  - Cobre

pH	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
1,0	0,181	0,046
1,5	0,170	0,066
2,0	0,161	0,079
2,5	0,162	0,080
3,0	0,161	0,081
3,5	0,159	0,082
4,0	0,156	0,082
4,5	0,146	0,078
5,0	0,147	0,075



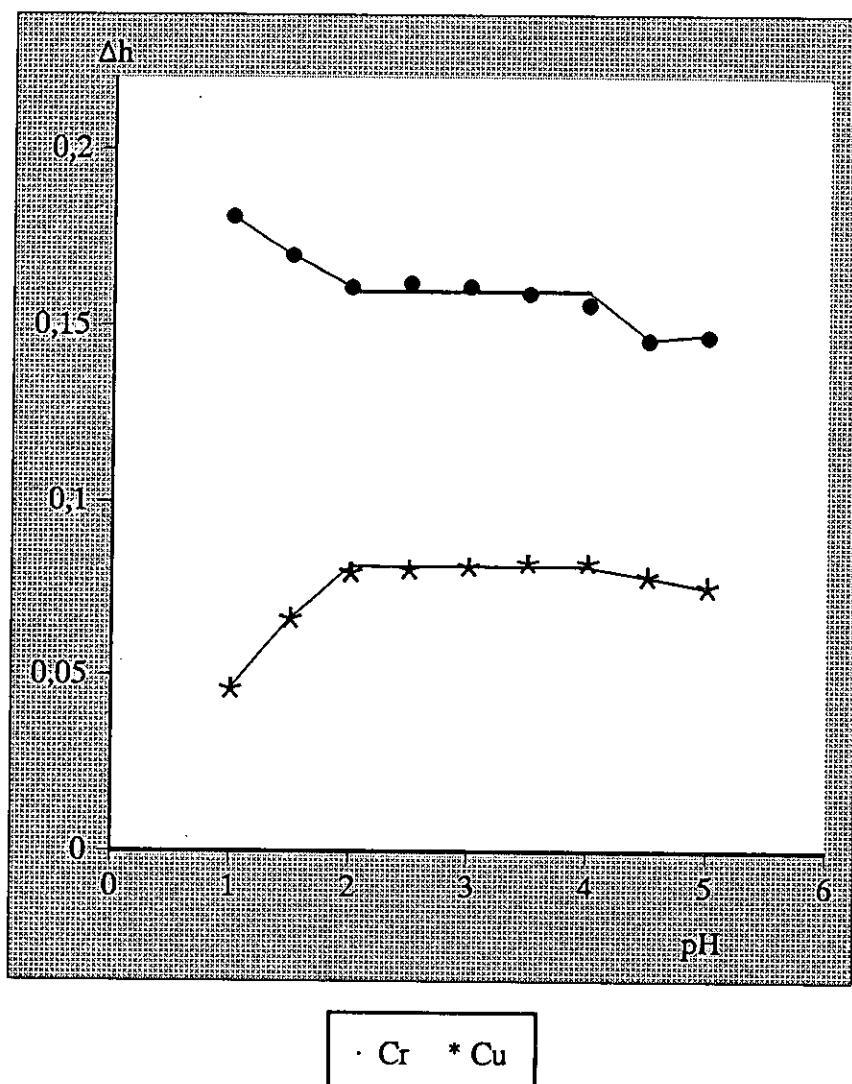


FIGURA 16.- Influencia del pH sobre la variación de los incrementos ( $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$ ) en la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT

### 2.2.6.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Con el fin de estudiar el efecto que la cantidad de reactivo produce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriores con una serie de disoluciones de concentraciones finales de cromo y cobre de  $1,20 \text{ mg ml}^{-1}$  y  $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$ , respectivamente, a las que se les adicionan cantidades progresivamente crecientes de disolución de AMEDT al 5 %, ajustando los respectivos pH de las disoluciones con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) a la zona de trabajo 3,0 y enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml.

Se procede en las condiciones establecidas a realizar la primera derivada y los resultados se indican en la tabla XXXIV y se representan en la figura 17. De ellos se deduce que para complejar el cobre se necesitan como mínimo 0,4 ml de disolución de AMEDT al 5 %, que a su vez complejan totalmente al cromo.

También se comprueba que cantidades bastante superiores de disolución de AMEDT no influyen en la estabilidad del sistema.

TABLA XXXIV

## INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda: 430–1100 nm; pH = 3,0  
Concentración de Cr (III): 1,20 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  – Cromo  
Concentración de Cu (II): 0,25 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  – Cobre

AMEDT 5 % (ml)	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
0,1	0,157	0,049
0,2	0,161	0,065
0,3	0,160	0,074
0,4	0,158	0,080
0,5	0,162	0,082
0,6	0,159	0,081
0,8	0,162	0,083
1,0	0,162	0,079
1,2	0,163	0,083
1,5	0,166	0,080
2,0	0,167	0,078
3,0	0,169	0,080
4,0	0,166	0,082
5,0	0,165	0,080

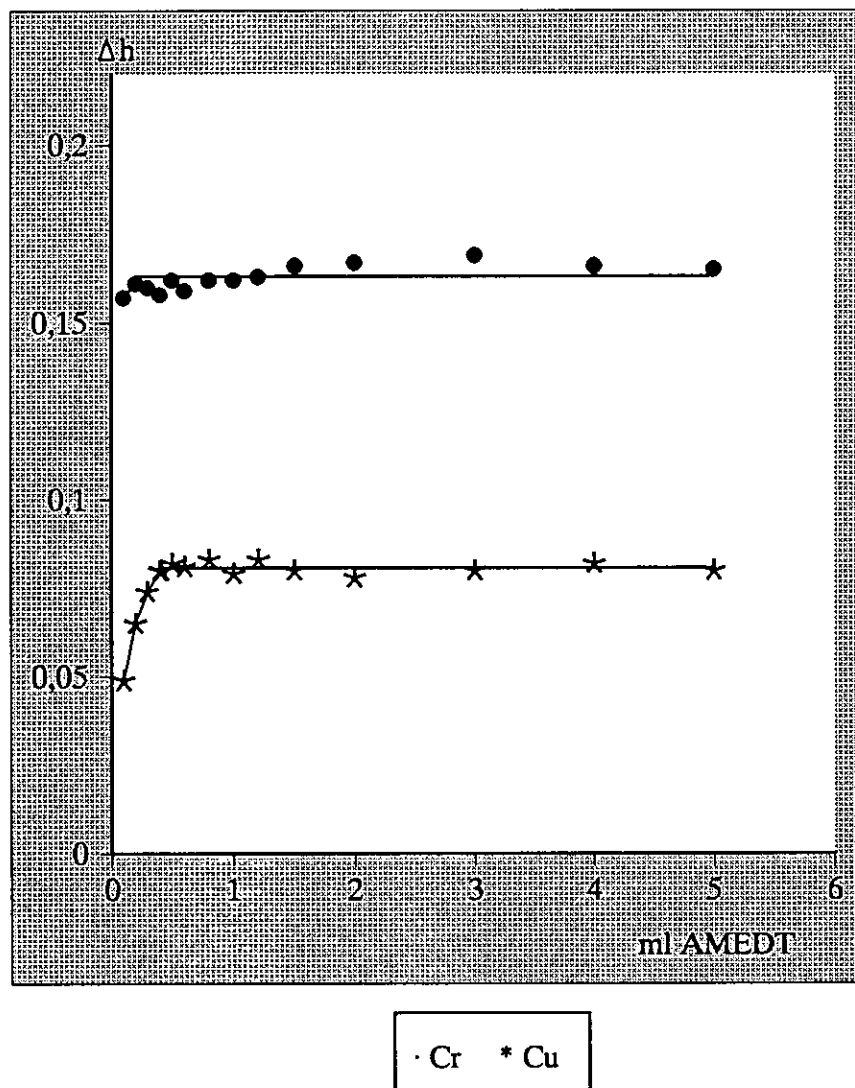


FIGURA 17.- Influencia de la cantidad de reactivo

### 2.2.7.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, TIEMPO DE CALENTAMIENTO Y TIEMPO

Para estudiar el efecto que la temperatura y el tiempo de calentamiento ejercen sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriormente establecidas con una serie de 25 disoluciones; veinte de ellas calentadas durante 1, 3, 5, 7 y 10 min a 40, 60, 80 y 100°C, dejándolas enfriar a temperatura ambiente y enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml, siendo las concentraciones finales de cromo (III) y de cobre (II), 1,20 y 0,25 mg ml<sup>-1</sup>, respectivamente.

Se realiza a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones ya conocidas obteniendo los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  que se indican en la tabla XXXV. De ellos se deduce que la temperatura influye sobre la estabilidad del sistema. Al calentar durante 3 minutos o más tiempo a 40°C empieza a aumentar ligeramente la absorbancia del complejo de cromo y a disminuir la del complejo de cobre. Si se calienta a temperaturas superiores a 40°C, el sistema deja de ser estable, ya que la primera derivada del espectro no se mantiene constante, como se observa en dicha tabla. Los valores para un tiempo de calentamiento de 5 min se representan en la figura 18.

El estudio de la influencia que el tiempo ejerce sobre la estabilidad del sistema se efectúa en las condiciones anteriores. Una vez constituida la mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT se realiza la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de quelatos es instantánea. Posteriormente se hace la primera derivada del espectro de absorción a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos de los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  se indican en la tabla XXXVI y se representan en la figura 19. De ellos se deduce que el sistema formado por los quelatos deja de ser estable al cabo de 1 hora.

**TABLA XXXV**  
**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE**  
**CALENTAMIENTO**

Intervalo de longitud de onda: 430–1100 nm; pH = 3,0  
 Concentración de Cr (III): 1,20 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  – Cromo  
 Concentración de Cu (II): 0,25 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  – Cobre

Temperatura (°C)	Tiempo cal. (min)	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
20	1	0,162	0,081
20	3	0,163	0,081
20	5	0,163	0,081
20	7	0,164	0,082
20	10	0,165	0,081
40	1	0,162	0,077
40	3	0,172	0,078
40	5	0,180	0,078
40	7	0,185	0,072
40	10	0,185	0,072
60	1	0,201	0,071
60	3	0,309	0,057
60	5	0,600	0,036
60	7	0,686	0,030
60	10	0,750	0,027
80	1	0,355	0,057
80	3	1,322	0,006
80	5	1,415	0,005
80	7	1,515	0,005
80	10	1,741	0,006
100	1	1,238	0,009
100	3	1,418	0,006
100	5	1,741	0,006
100	7	1,779	0,005
100	10	1,762	0,005

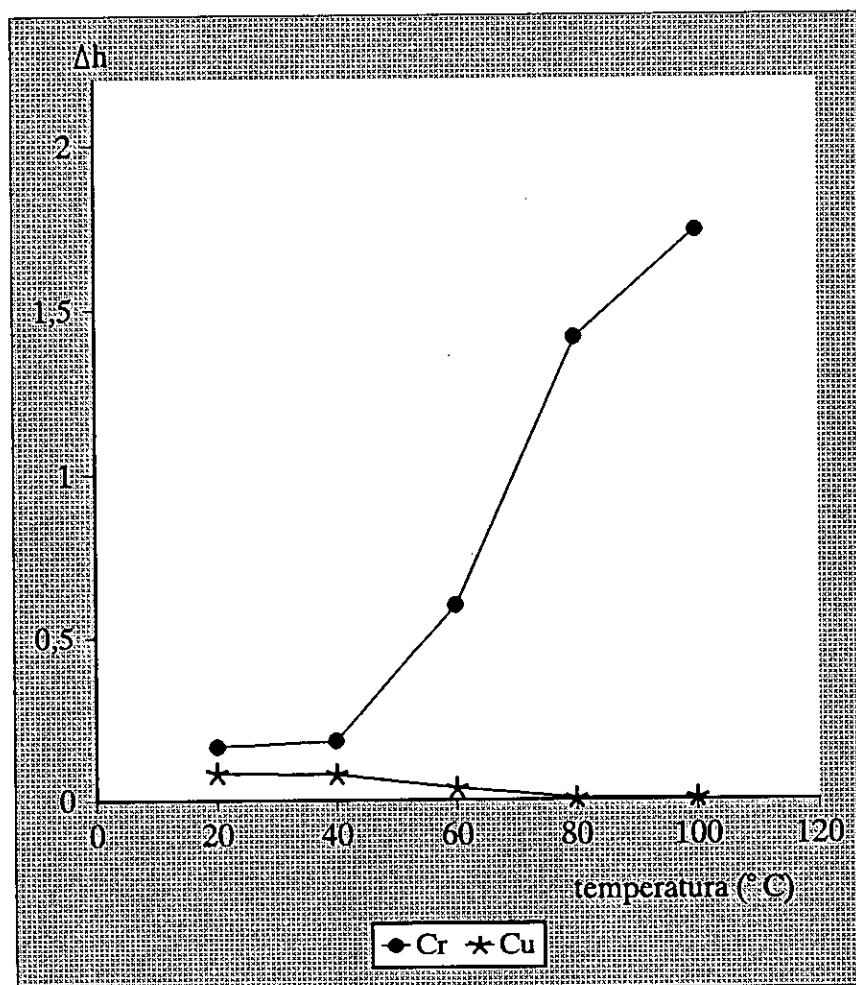


FIGURA 18.- Influencia de la temperatura a los 5 min de calentamiento



**TABLA XXXVI**  
**INFLUENCIA DEL TIEMPO**

Intervalo de longitud de onda: 430–1100 nm; pH = 3,0  
Concentración de Cr (III): 1,20 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  - Cromo  
Concentración de Cu (II): 0,25 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  - Cobre

Tiempo (min)	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
0	0,162	0,081
1	0,162	0,081
3	0,163	0,081
5	0,163	0,081
7	0,164	0,082
10	0,165	0,081
15	0,165	0,081
30	0,168	0,080
45	0,170	0,080
60	0,171	0,080
75	0,181	0,079
90	0,186	0,079
120	0,192	0,078
150	0,200	0,076
180	0,206	0,074
210	0,215	0,071
240	0,227	0,066
-	-	-
-	-	-
1440	0,658	0,035

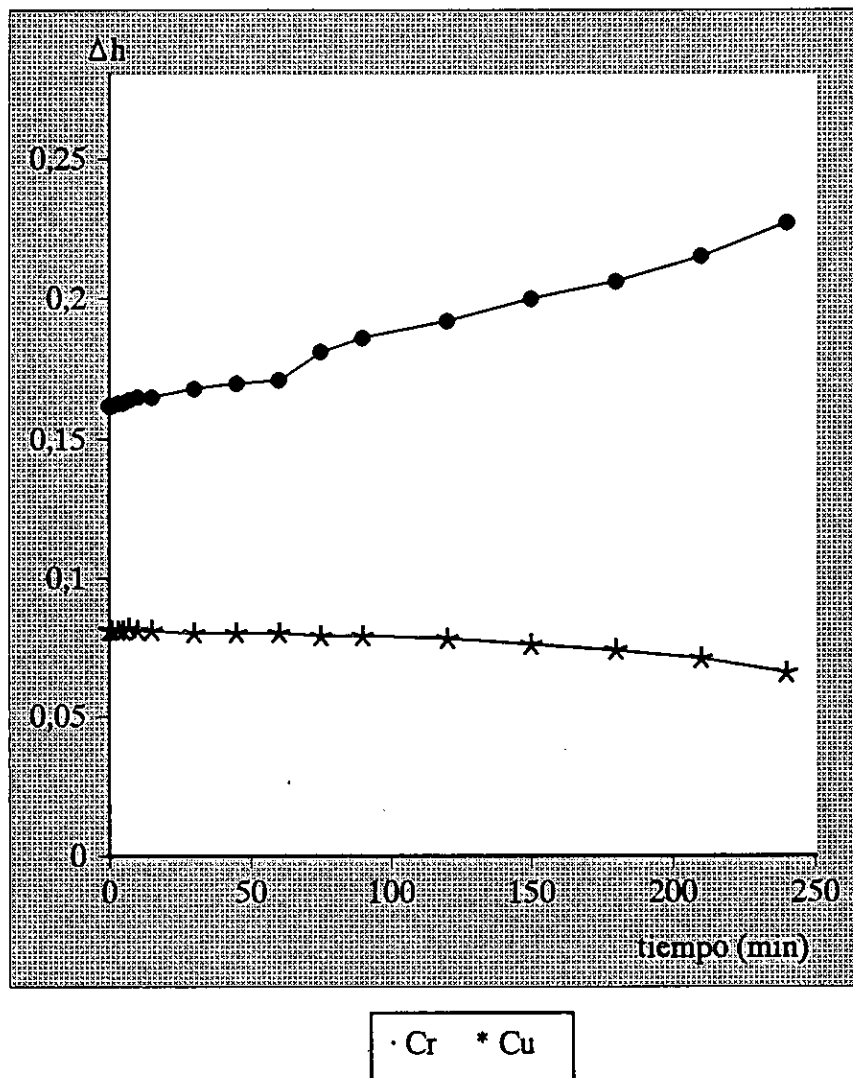


FIGURA 19.- Influencia del tiempo

### 2.2.8.- CURVA DE CALIBRADO PARA CROMO (III) EN LA MEZCLA CROMO(III)-AMEDT Y COBRE(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el cromo (III) manteniendo constante la concentración de cobre (II), en la que se representa el parámetro  $\Delta h_1$  (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 490 a 660 nm) frente a la concentración de cromo (III).

Para ello, se preparan una serie de disoluciones con cantidades crecientes de disolución patrón de Cr (III) y 1,0 ml de disolución de Cu (II) de 2,50 mg ml<sup>-1</sup> en matraces aforados de 10 ml, añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustando el pH a 3,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y se enrasa con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de agua destilada.

Los valores obtenidos se recogen en la tabla XXXVIII y se representan en la figura 20. Estos datos se ajustan al modelo  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = -0,053 \pm 0,002$$

$$b = 0,180 \pm 0,001$$

$$r = 0,9997$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$\Delta h_1 = - 0,053 + 0,180 \cdot \text{Conc} [\text{mg Cr(III) ml}^{-1}]$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $\Delta h_1$ /concentración de cromo (III) es lineal para las disoluciones de la mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT entre los límites 0,40 y 2,60 mg Cr(III) ml<sup>-1</sup>, siendo la concentración de Cu (II) constante e igual a 0,25 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución *t* de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} > t_{\text{Student}}$ , el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Se aplica el test de Arley al valor de la ordenada en el origen y se obtiene que la  $t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$ , por lo que se concluye que el valor de la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero.

$$t'_{\text{calculada}} = 2,297$$

$$t_{\text{Student}} = 2,977$$

$$t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$$

A continuación, y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla XXXVII) correspondiente al ajuste  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$ , por lo tanto es válido el ajuste realizado para la recta de calibrado de cromo (III).

TABLA XXXVII

**TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Cr(III)-AM EDT**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 3,20 \cdot 10^{-1}$	1	$MC_R = 3,20 \cdot 10^{-1}$
Residuos	$SC_r = 9,50 \cdot 10^{-5}$	14	$\sigma^2 = 6,79 \cdot 10^{-6}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 =$ $= 3,20 \cdot 10^{-1}$	15	

$$F_{\text{calculada}} = 47107,79$$

$$F_{\text{Snedecor}} (1, 14, 0,05) = 4,60$$

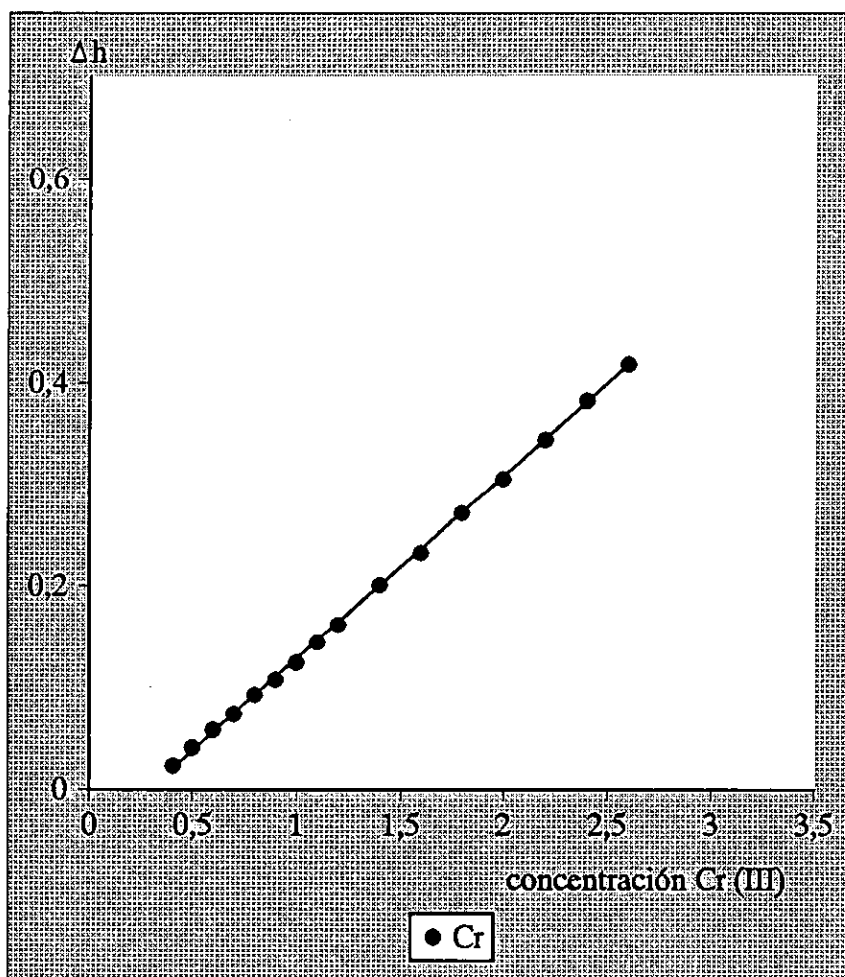
$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

TABLA XXXVIII

VARIACIÓN DE  $\Delta h_1$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO  
DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Cr(III)-AMEDT Y  
Cu(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE CROMO

Intervalo de longitud de onda: 430-1100 nm  
Concentración de Cu (II): 0,25 mg ml<sup>-1</sup>      pH = 3,0

Cr (III) (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_1$
0,20	0,002
0,30	0,008
0,40	0,023
0,50	0,041
0,60	0,058
0,70	0,073
0,80	0,092
0,90	0,107
1,00	0,124
1,10	0,144
1,20	0,162
1,40	0,201
1,60	0,233
1,80	0,272
2,00	0,307
2,20	0,345
2,40	0,383
2,60	0,418
2,80	0,446
3,00	0,483
3,20	0,525
3,40	0,561



**FIGURA 20.**— Curva de calibrado para Cr(III) en las mezclas Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT  
Concentración de Cu(II):  $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$   
pH = 3,0

### 2.2.9.- CURVA DE CALIBRADO PARA COBRE (II) EN LA MEZCLA CROMO(III)-AMEDT Y COBRE(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el cobre (II) manteniendo constante la concentración de cromo (III), donde se representa el parámetro  $\Delta h_2$  (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 660 a 1020 nm) frente a la concentración de cobre (II).

Con esta finalidad, se preparan una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de Cu (II) y 1,0 ml de disolución de Cr (III) de 12,00 mg ml<sup>-1</sup> en matraces aforados de 10 ml, añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustando el pH a 3,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de agua destilada.

Los valores obtenidos se encuentran en la tabla XL y se representan en la figura 21. Estos datos se ajustan al modelo  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = -0,041 \pm 0,002$$

$$b = 0,507 \pm 0,004$$

$$r = 0,9995$$



La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$\Delta h_2 = - 0,041 + 0,507 \cdot \text{Conc} [\text{mg Cu(II) ml}^{-1}]$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $\Delta h_2$ /concentración de cobre (II) es lineal para las disoluciones de la mezcla de complejos Cu(II)-AM EDT y Cr(III)-AM EDT entre los límites 0,15 y 0,60 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup>, siendo la concentración de Cr (III) constante e igual a 1,20 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución *t* de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} > t_{\text{Student}}$  el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Se aplica el test de Arley al valor de la ordenada en el origen y se obtiene que la  $t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$  por lo que se concluye que el valor de la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero.

$$t'_{\text{calculada}} = 2,693$$

$$t_{\text{Student}} = 3,355$$

$$t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$$

A continuación, y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla XXXIX) correspondiente al ajuste  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$ , por lo tanto es válido el ajuste realizado para la recta de calibrado de cobre (II).

TABLA XXXIX

**TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Cu(II)-AMEDT**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 5,54 \cdot 10^{-3}$	1	$MC_R = 5,54 \cdot 10^{-3}$
Residuos	$SC_r = 2,90 \cdot 10^{-5}$	8	$\sigma^2 = 3,63 \cdot 10^{-6}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 =$ $= 5,57 \cdot 10^{-3}$	9	

$$F_{\text{calculada}} = 1528,79$$

$$F_{\text{Snedecor}}(1, 8, 0,05) = 5,32$$

$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

**TABLA XL**  
**VARIACIÓN DE  $\Delta h_2$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO**  
**DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Cr(III)-AMEDT Y**  
**Cu(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE COBRE**

Intervalo de longitud de onda: 430–1100 nm  
Concentración de Cr (III): 1,20 mg ml<sup>-1</sup>      pH = 3,0

Cu (II) (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_2$
0,05	0,005
0,10	0,020
0,15	0,037
0,20	0,059
0,25	0,085
0,30	0,110
0,35	0,138
0,40	0,164
0,45	0,189
0,50	0,210
0,55	0,239
0,60	0,263
0,65	0,301
0,70	0,323
0,80	0,372
0,90	0,428
1,00	0,479

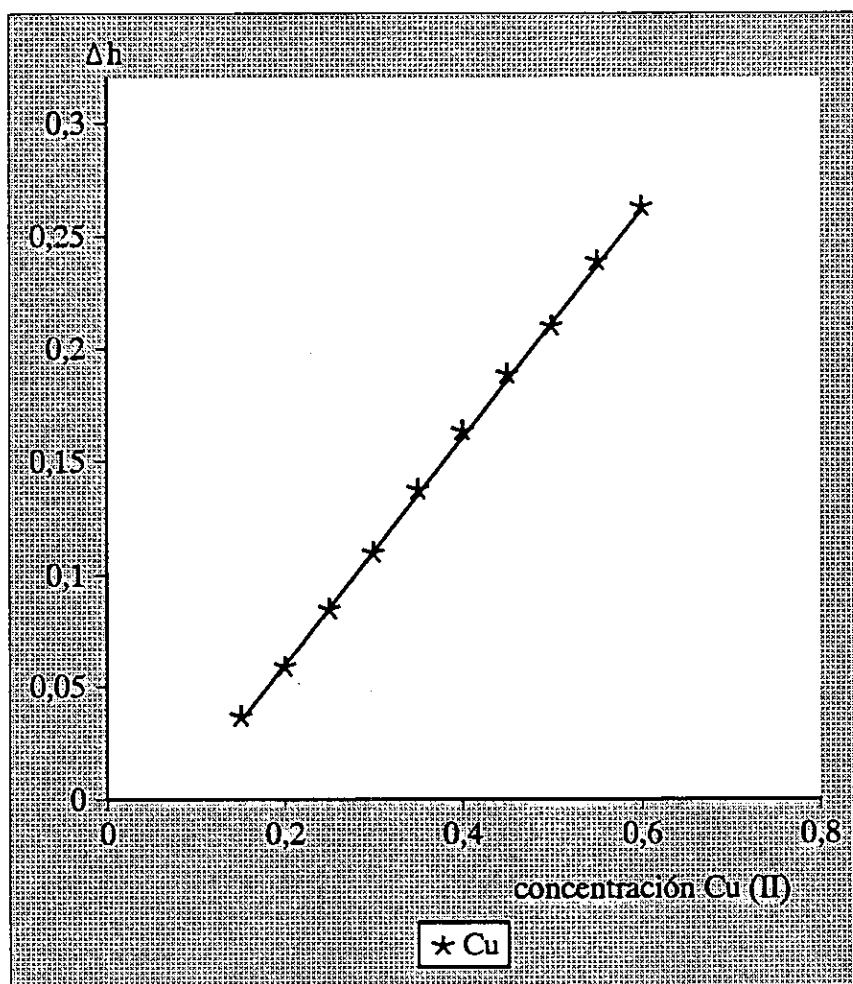


FIGURA 21.- Curva de calibrado para Cu (II) en las mezclas Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT  
Concentración de Cr (III):  $1,20 \text{ mg ml}^{-1}$   
pH = 3,0

### 2.2.10.- REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para llevar a cabo esta experiencia se prepara una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo unas concentraciones  $0,90 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cr (III) y  $0,20 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II), 1,0 ml de disolución de AMEDT al 5 %, gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta  $\text{pH} = 3,0$ , enrasando con agua destilada al volumen final.

Se preparan otras tres series semejantes, de concentraciones  $1,20 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cr (III) y  $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II);  $1,50 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cr (III) y  $0,30 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II); y  $1,80 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cr (III) y  $0,40 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II).

Se realiza a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de agua destilada. Los resultados correspondientes a todos los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  se recogen en las tablas XLI y XLII.

**TABLA XLI**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (I)**

SERIE A: 0,90 mg ml <sup>-1</sup> Cr (III) y 0,20 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II)			
Δh <sub>1</sub>	Desviación	Δh <sub>2</sub>	Desviación
0,127	0,001	0,064	0,001
0,127	0,001	0,065	0,000
0,127	0,001	0,065	0,000
0,122	0,004	0,066	0,001
0,128	0,002	0,064	0,001
0,128	0,002	0,065	0,000
0,122	0,004	0,067	0,002
0,126	0,000	0,065	0,000
0,124	0,002	0,063	0,002
0,124	0,002	0,067	0,002
$\bar{x} = 0,126$		$\bar{x} = 0,065$	
SERIE B: 1,20 mg ml <sup>-1</sup> Cr (III) y 0,25 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II)			
Δh <sub>1</sub>	Desviación	Δh <sub>2</sub>	Desviación
0,162	0,001	0,082	0,001
0,162	0,001	0,081	0,000
0,166	0,003	0,079	0,002
0,159	0,004	0,081	0,000
0,168	0,005	0,081	0,000
0,162	0,001	0,079	0,002
0,161	0,002	0,083	0,002
0,167	0,004	0,080	0,001
0,163	0,000	0,082	0,001
0,158	0,005	0,084	0,003
$\bar{x} = 0,163$		$\bar{x} = 0,081$	

**TABLA XLII**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (II)**

SERIE C: 1,50 mg ml <sup>-1</sup> Cr (III) y 0,30 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II)			
$\Delta h_1$	Desviación	$\Delta h_2$	Desviación
0,218	0,003	0,091	0,001
0,219	0,002	0,093	0,001
0,223	0,002	0,091	0,001
0,215	0,006	0,090	0,002
0,221	0,000	0,092	0,000
0,221	0,000	0,093	0,001
0,225	0,004	0,092	0,000
0,223	0,002	0,091	0,001
0,223	0,002	0,093	0,001
0,224	0,003	0,091	0,001
$\bar{x} = 0,221$		$\bar{x} = 0,092$	
SERIE D: 1,80 mg ml <sup>-1</sup> Cr (III) y 0,40 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II)			
$\Delta h_1$	Desviación	$\Delta h_2$	Desviación
0,259	0,003	0,127	0,000
0,259	0,003	0,128	0,001
0,258	0,004	0,127	0,000
0,260	0,002	0,127	0,000
0,265	0,003	0,126	0,001
0,263	0,001	0,128	0,001
0,262	0,000	0,126	0,001
0,263	0,001	0,126	0,001
0,265	0,003	0,127	0,000
0,266	0,004	0,126	0,001
$\bar{x} = 0,262$		$\bar{x} = 0,127$	

### 2.2.10.1.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Se aplica el cálculo estadístico, indicado en el capítulo de ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis, a las disoluciones de la mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT, utilizando los valores de los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  obtenidos en la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada serie, con el fin de determinar la precisión del método empleado.

Se obtienen los siguientes resultados:

#### SERIE A: 0,90 mg ml<sup>-1</sup> Cr (III)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 2,32 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 7,34 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,126 \pm 0,005 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,126 \pm 0,002 \\ e_r &= \pm 1,59 \% \end{aligned}$$

#### SERIE A: 0,20 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 1,29 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 4,07 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,065 \pm 0,003 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,065 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 1,54 \% \end{aligned}$$

#### SERIE B: 1,20 mg ml<sup>-1</sup> Cr (III)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 3,29 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,04 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,163 \pm 0,007 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,163 \pm 0,002 \\ e_r &= \pm 1,23 \% \end{aligned}$$



SERIE B: 0,25 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,62 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 5,12 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,081 \pm 0,004 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,081 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 1,23 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 1,50 mg ml<sup>-1</sup> Cr (III)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 3,08 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 9,75 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,221 \pm 0,007 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,221 \pm 0,002 \\ e_r &= \pm 0,90 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 0,30 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,06 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 3,35 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,092 \pm 0,002 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,092 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 1,09 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 1,80 mg ml<sup>-1</sup> Cr (III)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 2,87 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 9,07 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,262 \pm 0,006 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,262 \pm 0,002 \\ e_r &= \pm 0,76 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 0,40 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 7,89 \cdot 10^{-4} & \sigma_m &= \pm 2,49 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,127 \pm 0,002 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,127 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 0,79 \%\end{aligned}$$

Todas las medidas dentro de cada serie, deben encontrarse con un 95 % de probabilidad entre los valores:

Serie	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
A	0,121 - 0,131	0,062 - 0,068
B	0,156 - 0,170	0,077 - 0,085
C	0,214 - 0,228	0,090 - 0,094
D	0,256 - 0,268	0,125 - 0,129

El verdadero valor medio con un 95 % de probabilidad, debe encontrarse para cada serie en el intervalo:

Serie	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
A	0,124 - 0,128	0,064 - 0,066
B	0,161 - 0,165	0,080 - 0,082
C	0,219 - 0,223	0,091 - 0,093
D	0,260 - 0,264	0,126 - 0,128

El porcentaje de error encontrado para cada serie es bueno, inferior a otros admitidos como válidos en el análisis fométrico.

### 2.2.11.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones comunes que pueden afectar a la determinación simultánea de cromo (III) y de cobre (II), usando la primera derivada del espectro de absorción, en la mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT, se procede del modo siguiente:

A matraces aforados de 10 ml se pasan partes alícuotas de las disoluciones patrones de cromo y cobre conteniendo 1,20 mg Cr(III) ml<sup>-1</sup> y 0,25 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup>, se adicionan los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 1,0 ml de disolución de AMEDT al 5 %, se lleva el pH a un valor de 3,0, añadiendo gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla se realiza en las condiciones anteriormente establecidas en un intervalo de longitud de onda de 430-1100 nm con un  $\Delta\lambda = 32,0$  nm, empleando como blanco agua destilada.

En las tablas XLIII y XLIV se muestran los valores obtenidos correspondientes a los diferentes aniones y cationes, respectivamente; donde  $\Delta h_1$  es la variación entre el mínimo y el máximo en la región 490-660 nm y  $\Delta h_2$  la variación entre el mínimo y el máximo en la región 660-1020 nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados obtenidos se deduce que la presencia de fluoruro, carbonato, oxalato, acetato, tetraborato, wolframato, nitrito y molibdato interfiere la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de

complejos a partir de una concentración de  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$ ; mientras tiosulfato y fosfato lo hacen a partir de una concentración de  $0,01 \text{ mg ml}^{-1}$ .

En el estudio relativo a los cationes se encuentra interferencia a partir de una concentración de  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  para bismuto (III) y cobalto (II); a partir de una concentración de  $0,01 \text{ mg ml}^{-1}$  para níquel (II) y a partir de una concentración de  $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$  para cerio (IV).

TABLA XLIII

## INTERFERENCIAS DE ANIONES

Intervalo de longitud de onda: 430–1100 nm; pH = 3,0  
 Concentración de Cr (III): 1,20 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  – Cromo  
 Concentración de Cu (II): 0,25 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  – Cobre

Anión	Adicionado como sal	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
Bromuro	Sódica	1,00	0,163	0,078
Yoduro	Sódica	1,00	0,165	0,076
Sulfocianuro	Sódica	1,00	0,167	0,077
Sulfato	Sódica	1,00	0,169	0,078
Cloruro	Sódica	1,00	0,163	0,077
Nitrato	Sódica	1,00	0,166	0,078
Fluoruro	Sódica	0,10	0,161	0,080
Carbonato	Sódica	0,10	0,170	0,080
Oxalato	Sódica	0,10	0,165	0,084
Acetato	Sódica	0,10	0,165	0,085
Tetraborato	Sódica	0,10	0,162	0,085
Wolframato	Sódica	0,10	0,162	0,077
Nitrito	Sódica	0,10	0,163	0,077
Molibdato	Sódica	0,10	0,165	0,078
Tiosulfato	Sódica	0,01	0,164	0,078
Fosfato	Sódica	0,01	0,165	0,077

**TABLA XLIV**  
**INTERFERENCIAS DE CATIONES**

Concentración de Cr (III): 1,20 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_1$  - Cromo  
 Concentración de Cu (II): 0,25 mg ml<sup>-1</sup>;  $\Delta h_2$  - Cobre  
 Intervalo de longitud de onda: 430-1100 nm; pH = 3,0

Catión	Adicionado como	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$
Cadmio (II)	Cloruro	1,00	0,164	0,078
Estroncio (II)	Cloruro	1,00	0,166	0,078
Amonio (I)	Cloruro	1,00	0,164	0,079
Sodio (I)	Cloruro	1,00	0,163	0,077
Potasio (I)	Cloruro	1,00	0,163	0,077
Calcio (II)	Cloruro	1,00	0,162	0,081
Litio (I)	Cloruro	1,00	0,160	0,080
Bario (II)	Cloruro	1,00	0,162	0,079
Aluminio (III)	Cloruro	1,00	0,165	0,078
Manganeso (II)	Cloruro	1,00	0,165	0,080
Cinc (II)	Cloruro	1,00	0,165	0,080
Magnesio (II)	Cloruro	1,00	0,166	0,083
Cerio (III)	Cloruro	1,00	0,161	0,078
Hierro (III)	Cloruro	1,00	0,162	0,078
Plomo (II)	Cloruro	1,00	0,160	0,078
Mercurio (II)	Cloruro	1,00	0,168	0,078
Bismuto (III)	Nitrato	0,10	0,164	0,078
Cobalto (II)	Cloruro	0,10	0,162	0,077
Níquel (II)	Cloruro	0,01	0,166	0,077
Cerio (IV)	Sulfato	0,001	0,163	0,077

### **2.2.12.- MÉTODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA DE MEZCLAS DE Cr (III) Y Cu (II)**

#### *APARATOS:*

Espectrofotómetro capacitado para derivar espectros de absorción  
Medidor de pH

#### *REACTIVOS:*

AMEDT, disolución acuosa al 5%  
Cromo (III), disolución patrón  
Cobre (II), disolución patrón  
Ácido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 M)  
Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 M)

#### *PROCEDIMIENTO:*

Pasar a un matraz aforado de 10 ml una parte alícuota de la disolución de la muestra, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,40 y 2,60 mg ml<sup>-1</sup> de Cr (III) y entre 0,15 y 0,60 mg ml<sup>-1</sup> de Cu (II). Añadir cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustar el pH a 3,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada del espectro de

absorción en el intervalo de longitud de onda de 430 a 1100 nm con un  $\Delta\lambda = 32,0$  nm, utilizando como referencia un blanco de agua destilada, obteniendo las variaciones entre el mínimo y el máximo en las regiones de 490 a 660 nm y de 660 a 1020 nm correspondientes a los complejos de cromo (III) y de cobre (II), respectivamente.

Para calcular la concentración de cromo (III) y la de cobre (II) es necesario realizar previamente curvas de calibrado para Cr (III) y para Cu (II), con disoluciones de concentración conocida.

### 2.2.13.- COMPARACIÓN CON OTRO MÉTODO

Con el fin de verificar la validez de los resultados obtenidos por el método propuesto, se realiza un estudio comparativo del mismo con un método de espectrofotometría de absorción atómica.

Para ello se preparan 4 matrices diferentes conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio, así como de otros cationes, previamente considerados, en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

De estas matrices se toman partes alícuotas, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,40 y 2,60 mg ml<sup>-1</sup> de Cr (III) y entre 0,15 y 0,60 mg ml<sup>-1</sup> de Cu (II), añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 5 %, ajustando el pH a 3,0 con disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml.



Se determinan los parámetros  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$  en la primera derivada del espectro de absorción frente a un blanco de agua destilada y con  $\Delta\lambda = 32,0$  nm, obteniendo el valor de los mismos en la región de 490 a 660 nm correspondiente al complejo de cromo (III) y en la región de 660 a 1020 nm correspondiente al de cobre (II).

Posteriormente, aplicando las ecuaciones de las rectas de regresión, se calculan las concentraciones de los cationes objeto de estudio. Los datos obtenidos se recogen en las tablas XLV, IL, LIII y LVII.

Se prepara igual número de muestras de las mismas matrices para la determinación de las concentraciones de cromo (III) y cobre (II) por espectrofotometría de absorción atómica.

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380, equipado con lámparas de cátodo hueco de la misma casa comercial. Las condiciones de operación utilizadas fueron las siguientes:

Metal	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Sensibilidad ( $\text{mg l}^{-1}$ )
Cr	357,9	0,7	0,078
Cu	324,8	0,7	0,077

Los resultados obtenidos se recogen en la tablas XLVI, L, LIV y LVIII.

Se realiza un estudio estadístico comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios de cada serie, con el fin de verificar si ambos conducen a los mismos valores de concentraciones de Cr (III) y de Cu (II). Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis Doctoral.

Los resultados obtenidos para las diferentes matrices se resumen en las tablas XLVII, XLVIII, LI, LII, LV, LVI, LIX y LX.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que los dos métodos son comparables.

## TABLA XLV

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 1

COMPOSICIÓN: 40,68 % Cr<sup>3+</sup>; 8,47 % Cu<sup>2+</sup>;  
33,90 % Pb<sup>2+</sup>; 16,95 % Zn<sup>2+</sup>

$\Delta h_1$	[Cr <sup>3+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Cu <sup>2+</sup> ]
0,164	1,21	0,079	0,24
0,164	1,21	0,079	0,24
0,164	1,21	0,079	0,24
0,166	1,22	0,079	0,24
0,163	1,20	0,079	0,24
0,164	1,21	0,079	0,24
0,166	1,22	0,079	0,24
0,164	1,21	0,078	0,23
0,162	1,19	0,078	0,23
0,165	1,21	0,079	0,24
$\bar{x}_{Cr} = 1,21$		$\bar{x}_{Cu} = 0,24$	

## TABLA XLVI

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 1

[Cr <sup>3+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]
1,18	0,26
1,18	0,25
1,17	0,26
1,19	0,24
1,20	0,25
1,20	0,25
1,19	0,26
1,20	0,26
1,20	0,27
1,17	0,24
$\bar{x}_{\text{Cr}} = 1,19$	$\bar{x}_{\text{Cu}} = 0,25$

## TABLA XLVII

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

## MATRIZ 1: CROMO (III)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 4,26 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 2,24 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 2,21 \cdot 10^{-3}$	1	$V_1 = 2,21 \cdot 10^{-3}$
Variación del error experimental	$A - B = 2,05 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 1,14 \cdot 10^{-4}$

$$d = 0,02$$

$$\sigma_d = 4,77 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 2,047$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

**TABLA XLVIII**  
**ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)**

MATRIZ 1: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 2,28 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 1,20 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 1,28 \cdot 10^{-3}$	1	$V_1 = 1,28 \cdot 10^{-3}$
Variación del error experimental	$A - B = 1,00 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 5,56 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 3,33 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,732$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

**TABLA IL**  
**ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA**

MATRIZ 2

COMPOSICIÓN: 45,28 % Cr<sup>3+</sup>; 9,43 % Cu<sup>2+</sup>;  
26,42 % Cd<sup>2+</sup>; 18,87 % Na<sup>+</sup>

$\Delta h_1$	[Cr <sup>3+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Cu <sup>2+</sup> ]
0,163	1,20	0,079	0,24
0,166	1,22	0,079	0,24
0,166	1,22	0,080	0,24
0,166	1,22	0,079	0,24
0,164	1,21	0,080	0,24
0,163	1,20	0,078	0,23
0,164	1,21	0,079	0,24
0,162	1,19	0,078	0,23
0,162	1,19	0,078	0,23
0,164	1,21	0,079	0,24
$\bar{x}_{Cr} = 1,21$		$\bar{x}_{Cu} = 0,24$	

TABLA L

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 2

[Cr <sup>3+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]
1,19	0,24
1,17	0,25
1,20	0,26
1,18	0,24
1,18	0,24
1,21	0,25
1,20	0,25
1,19	0,25
1,18	0,26
1,21	0,26
$\bar{x}_{bCr} = 1,19$	$\bar{x}_{bCu} = 0,25$



**TABLA LI**  
**ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)**

MATRIZ 2: CROMO (III)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 4,18 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 2,20 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 1,28 \cdot 10^{-3}$	1	$V_1 = 1,28 \cdot 10^{-3}$
Variación del error experimental	$A-B = 2,90 \cdot 10^{-3}$	18	$V_c = 1,61 \cdot 10^{-4}$

$$d = 0,02$$

$$\sigma_d = 5,68 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,877$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

**TABLA LII**  
**ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)**

MATRIZ 2: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,66 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 8,71 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 8,45 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 8,45 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A - B = 8,10 \cdot 10^{-4}$	18	$V_c = 4,50 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 3,00 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,826$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

TABLA LIII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 3

COMPOSICIÓN: 47,06 % Cr<sup>3+</sup>; 9,80 % Cu<sup>2+</sup>;  
3,92 % Co<sup>2+</sup>; 39,21 % K<sup>+</sup>

$\Delta h_1$	[Cr <sup>3+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Cu <sup>2+</sup> ]
0,158	1,17	0,083	0,24
0,158	1,17	0,081	0,24
0,161	1,19	0,080	0,24
0,162	1,19	0,078	0,23
0,166	1,22	0,077	0,23
0,160	1,18	0,081	0,24
0,164	1,21	0,080	0,24
0,166	1,22	0,078	0,23
0,166	1,22	0,078	0,23
0,161	1,19	0,080	0,24
$\bar{x}_{Cr} = 1,20$		$\bar{x}_{Cu} = 0,24$	

## TABLA LIV

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 3

[Cr <sup>3+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]
1,18	0,24
1,17	0,25
1,18	0,26
1,19	0,25
1,20	0,26
1,19	0,24
1,20	0,26
1,21	0,23
1,18	0,26
1,20	0,25
$\bar{x}_{bCr} = 1,19$	$\bar{x}_{bCu} = 0,25$

## TABLA LV

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

## MATRIZ 3: CROMO (III)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 5,22 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 2,75 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 1,80 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 1,80 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A - B = 5,04 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 2,80 \cdot 10^{-4}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 7,48 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,156$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA LVI

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

## MATRIZ 3: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 2,22 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 1,17 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 9,80 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 9,80 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,24 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 6,89 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 3,71 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,641$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

TABLA LVII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 4

COMPOSICIÓN: 53,33 % Cr<sup>3+</sup>; 11,11 % Cu<sup>2+</sup>;  
22,22 % Bi<sup>3+</sup>; 13,33 % Co<sup>2+</sup>

$\Delta h_1$	[Cr <sup>3+</sup> ]	$\Delta h_2$	[Cu <sup>2+</sup> ]
0,158	1,17	0,079	0,24
0,159	1,18	0,079	0,24
0,160	1,18	0,080	0,24
0,164	1,21	0,084	0,25
0,160	1,18	0,084	0,25
0,163	1,20	0,085	0,25
0,162	1,19	0,083	0,24
0,166	1,22	0,084	0,25
0,158	1,17	0,081	0,24
0,160	1,18	0,085	0,25
$\bar{x}_{Cr} = 1,19$		$\bar{x}_{Cu} = 0,25$	

## TABLA LVIII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 4

[Cr <sup>3+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]
1,19	0,25
1,17	0,26
1,17	0,26
1,21	0,24
1,18	0,26
1,19	0,26
1,17	0,25
1,18	0,27
1,20	0,24
1,18	0,26
$\bar{x}_{bCr} = 1,18$	$\bar{x}_{bCu} = 0,26$



## TABLA LIX

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

## MATRIZ 4: CROMO (III)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 4,28 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 2,25 \cdot 10^{-4}$
Variación de los tratamientos	$B = 8,00 \cdot 10^{-5}$	1	$V_t = 8,00 \cdot 10^{-5}$
Variación del error experimental	$A-B = 4,20 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 2,33 \cdot 10^{-4}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 6,83 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,210$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA LX

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

## MATRIZ 4: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,60 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 8,42 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 5,00 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 5,00 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,11 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 6,11 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 3,50 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,691$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## 2.3.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE COBRE (II) Y MERCURIO (II) CON AMEDT POR EL MÉTODO "ZERO-CROSSING" APLICADO A LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

### 2.3.1.- INTRODUCCIÓN

En la bibliografía consultada se han encontrado pocos métodos para la determinación simultánea de cobre (II) y mercurio (II).

QI y GUO (122) determinaron simultáneamente por espectrofotometría Cu (II) y Hg (II), como complejos de ditizona (HDZ), en presencia de micelas Peregál O para aumentar la solubilidad de los complejos con HDZ. Tanto el  $\text{Cu}^{2+}$  como el  $\text{Hg}^{2+}$  forman complejos 1:2 con HDZ. Las absorbancias fueron medidas a varias longitudes de onda en el rango de 480 a 525 nm. Las concentraciones de los metales fueron calculadas analizando los datos de las absorbancias por regresión lineal mediante un miniprograma de ordenador. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios.

El Hg (II) se ha determinado simultáneamente con Cu (II) por análisis de disoluciones mediante flujo de corriente continua con un electrodo de fibra de oro. Los resultados obtenidos para mercurio y cobre en una orina han sido publicados por HUILIANG HUANG y colaboradores (123) y fueron 47,7 y 39,7  $\mu\text{g l}^{-1}$  con desviación estándar de 2,1 y 4,2, respectivamente. Los valores certificados para Hg y Cu fueron 51 y 45  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente.

GALLARDO MELGAREJO y colaboradores (124) determinaron simultáneamente cobre, níquel y cinc usando espectrofotometría derivada de

orden dos del espectro de absorción con 1-(2-piridilazo)-2-naftol como agente complejante, en medio acuo-etanólico. Los intervalos de cumplimiento de la ley de Beer son: 0,5-3,0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Cu (II), 0,3-2,0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Ni (II) y 0,5-3,0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Zn (II).

BLANCO y colaboradores (125) realizaron determinaciones espectrofotométricas derivadas de primer orden de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias de Cu, Al, Fe, Ti y Ni por extracción con 8-hidroxiquinoleína, resolviendo el espectro de la mezcla por medio de un programa numérico de análisis de multicomponentes. El rango de longitud de onda utilizado fue de 400 a 650 nm para las mezclas conteniendo hierro y de 400 a 460 nm para las demás, con un pH de trabajo de 5,5.

El mercurio fue determinado simultáneamente con cinc por un método de espectrofotometría de adición estándar de doble longitud de onda por WANG y WU (126). Este método se aplica a la determinación simultánea de dos o más componentes de la misma disolución cuando los espectros de absorción se solapan, y concretamente a la determinación de Hg (II) y Zn (II) con 3,5-diBr-PADAP en presencia de SLS.

El cobre (II) fue determinado simultáneamente con cinc (II) y níquel (II) por espectrofotometría usando el método del filtro Kalman, con PAN y Triton X-100 como reactivos en disolución  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH = 9,0. Las longitudes de onda usadas por LIU y QIN (127) para esta determinación fueron 520-580 nm.

DONGJIN WANG y colaboradores (128) determinaron simultáneamente Cu (II) y Zn (II) usando meso-tetrakis(4-acetoxifenil)porfirina como reactivo por espectrofotometría derivada. El Cu (II) y el Zn (II) fueron

determinados a 417 y 428 nm a un pH = 6,5 usando la cuarta derivada del espectro de absorción. Las absorptividades molares obtenidas fueron  $1,76 \cdot 10^6$  y  $7,38 \cdot 10^6$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> para los complejos de cobre y cinc, respectivamente. La máxima concentración posible obtenida en la determinación de ambos metales es 0,10 µg ml<sup>-1</sup>. El método es selectivo en presencia de CyDTA, oxalato y tartrato como agentes enmascarantes.

### 2.3.2.- APARATOS

- Espectrofotómetro UV-Visible "SHIMADZU-160" equipado con microprocesador, registrador óptico y copiadora. Realiza de la primera a la cuarta derivada con un  $\Delta\lambda$  de 0,6 a 72,0 nm, con rango de absorbancia de -2,500 a +2,500  $\pm$  0,002. Usa células prismáticas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.

- Medidor de pH "Tacussel", modelo U8N, con electrodo estándar combinado, KCl saturado como electrolito de referencia, y rango de pH 0,0-14,0  $\pm$  0,1.

### 2.3.3.- REACTIVOS

- Cobre (II), disolución patrón. Preparada a partir de cloruro de cobre (II) dihidratado, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador resultó ser  $1,17 \cdot 10^{-3}$  M. A partir de ésta se preparan otras más diluidas.

- Mercurio (II), disolución patrón. Preparada a partir de cloruro de mercurio (II),  $\text{HgCl}_2$ , disolviéndolo en agua destilada. La disolución se determinó volumétricamente de forma indirecta con AEDT usando negro de eriocromo T como indicador, valorando el exceso con una disolución patrón de cinc y utilizando una disolución reguladora de pH 10. La concentración de la disolución resultó ser  $5,54 \cdot 10^{-3}$  M. A partir de ésta se preparan otras más diluidas.

- Disolución de AMEDT al 1 %.- Preparada disolviendo la cantidad necesaria de ácido metiletilendiaminotetraacético, AMEDT (R.A.), en agua destilada con ayuda de una disolución saturada de hidróxido sódico. Contrastada con disolución patrón de cinc (II), su concentración es  $3,26 \cdot 10^{-2}$  M.

- Hidróxido sódico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

- Ácido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

#### **2.3.4.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN, PRIMERA DERIVADA DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS COMPLEJOS Cu(II)-AMEDT, Hg(II)-AMEDT Y DE SU MEZCLA**

Se efectúa en primer lugar el registro de los espectros de absorción y de sus primeras derivadas de los complejos Cu(II)-AMEDT, Hg(II)-AMEDT, y de la mezcla de ambos, con objeto de encontrar las condiciones óptimas para realizar la primera derivada del espectro de absorción y la determinación simultánea de los metales objeto de estudio.

Para ello, se preparan tres disoluciones en tres matraces aforados

de 10 ml. En uno de ellos se pone una parte alícuota de disolución patrón de cobre; en otro se pone una parte alícuota de disolución patrón de mercurio, y en el tercero se ponen partes alícuotas de disolución patrón de cobre y de disolución patrón de mercurio; se añade a cada uno de los matraces 1,0 ml de disolución de AMEDT al 1 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta llevar las disoluciones a medio neutro, enrasando con agua destilada al volumen final. Las concentraciones finales son, en el matraz número 1: 0,020 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup>; en el matraz número 2: 0,150 mg Hg(II) ml<sup>-1</sup> y en el matraz número 3: 0,020 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup> y 0,150 mg Hg(II) ml<sup>-1</sup>.

Los espectros de absorción se realizan frente a un blanco de una disolución de AMEDT de la misma concentración que la de las disoluciones medidas, en un intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nm. Se muestran en la figura 22 y en ella se observa que los máximos de cada uno de los complejos independientes están muy próximos, 260 nm para el Hg(II)-AMEDT (figura 22 b) y 272 nm para el Cu(II)-AMEDT (figura 22 a), por lo que al realizar la mezcla de ambos complejos se produce un solapamiento de ambos máximos, apareciendo uno único a 265 nm (figura 22 c).

Para poder cuantificar simultáneamente cada uno de los metales en la mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT se utiliza el método del punto de anulación, "zero-crossing point". Para ello se elige como punto de referencia para cada uno de los componentes de la mezcla aquella longitud de onda para la cual se anula la primera derivada del espectro de absorción del otro componente.

A estas mismas disoluciones, y en las condiciones anteriores, se les realiza la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de

longitud de onda de 200 a 400 nm a alta velocidad, usando un  $\Delta\lambda$  de 6,4 nm. Las primeras derivadas se representan en la figura 23. En la figura 23 b) se observa que a una longitud de onda de 260 nm se anula la primera derivada del espectro de absorción del complejo Hg(II)-AMEDT. Por lo tanto, en este punto la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de la mezcla de ambos complejos,  $h_1$ , se debe exclusivamente al complejo de cobre (figura 23 c).

De la misma forma se elige como punto de referencia para cuantificar el mercurio la longitud de onda a la que se anula la primera derivada del espectro de absorción del complejo Cu(II)-AMEDT, 272 nm (figura 23 a). Por lo que en este punto la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de la mezcla de ambos complejos,  $h_2$ , se debe únicamente al complejo de mercurio (figura 23 c).

Las medidas de los valores absolutos de la altura de la derivada del espectro de la mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT,  $h_1$  (a 260 nm) y  $h_2$  (a 272 nm), son los parámetros usados para medir las concentraciones de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivamente, como se verá en las curvas de calibrado y en el resto de las experiencias.



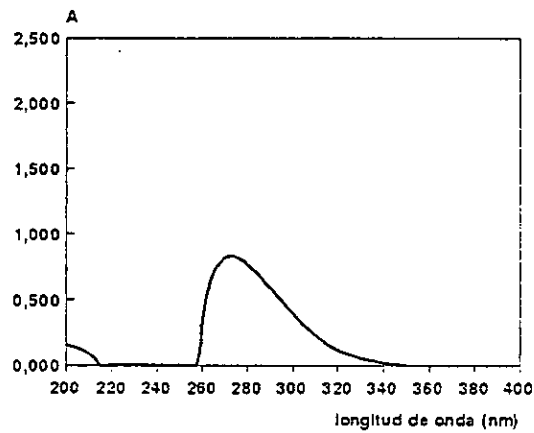


Figura 22 a)

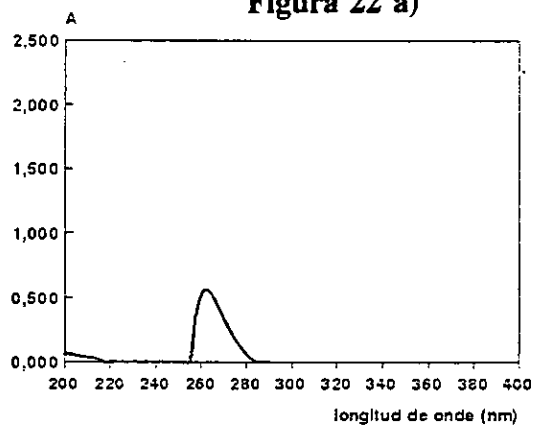


Figura 22 b)

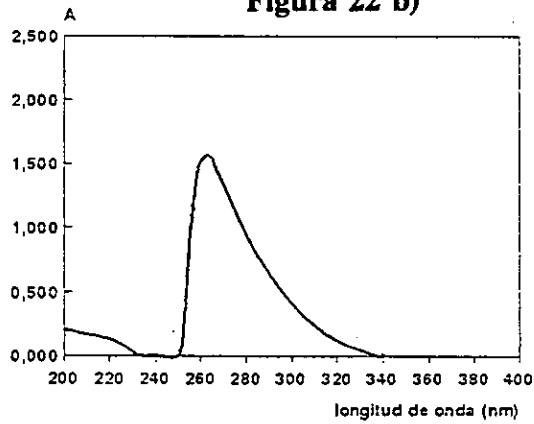


Figura 22 c)

**FIGURA 22.-** a) Espectro de absorción del complejo Cu(II)-AMEDT  
 b) Espectro de absorción del complejo Hg(II)-AMEDT  
 c) Espectro de absorción de la mezcla de complejos  
 Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT  
 Concentración de Cu (II) = 0,020 mg ml<sup>-1</sup>  
 Concentración de Hg (II) = 0,150 mg ml<sup>-1</sup>

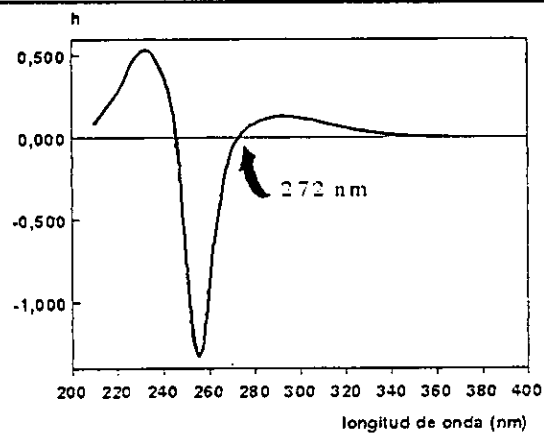


Figura 23 a)

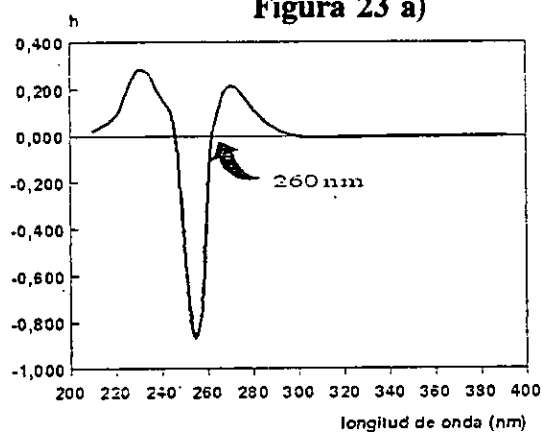


Figura 23 b)

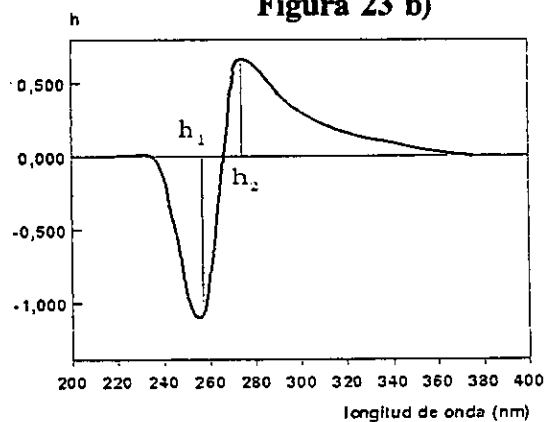


Figura 23 c)

**FIGURA 23.**— a) Primera derivada del espectro de absorción del complejo Cu(II)-AMEDT. b) Primera derivada del espectro de absorción del complejo Hg(II)-AMEDT. c) Primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT  
 $h_1$ , cobre y  $h_2$ , mercurio

### 2.3.5.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto del pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT, se procede en las condiciones que se indican: en matraces aforados de 10 ml se ponen partes alícuotas de disolución patrón de cobre (II) y de disolución patrón de mercurio (II), se añade 1,0 ml de disolución de AMEDT al 1 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta obtener una serie de disoluciones que cubrieran el intervalo más amplio posible de pH, enrasando con agua destilada al volumen final. Se encuentra que para una concentración final de Cu(II) de 0,020 mg ml<sup>-1</sup> y de Hg(II) de 0,150 mg ml<sup>-1</sup>, los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  se mantienen constantes entre los valores de pH desde 5,0 hasta 9,0.

Los resultados se recogen en la tabla LXI y se representan en la figura 24. Se elige un valor de pH 7,0 para las posteriores determinaciones.

## TABLA LXI

## INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda: 200–400 nm

Concentración de Cu (II): 0,020 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Cobre

Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Mercurio

pH	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
1,0	0,136	0,230
2,0	0,372	0,409
3,0	0,611	0,534
4,0	0,744	0,619
5,0	0,831	0,677
6,0	0,820	0,673
7,0	0,821	0,679
8,0	0,819	0,674
9,0	0,815	0,666
10,0	0,779	0,629
11,0	0,679	0,547
12,0	0,668	0,504

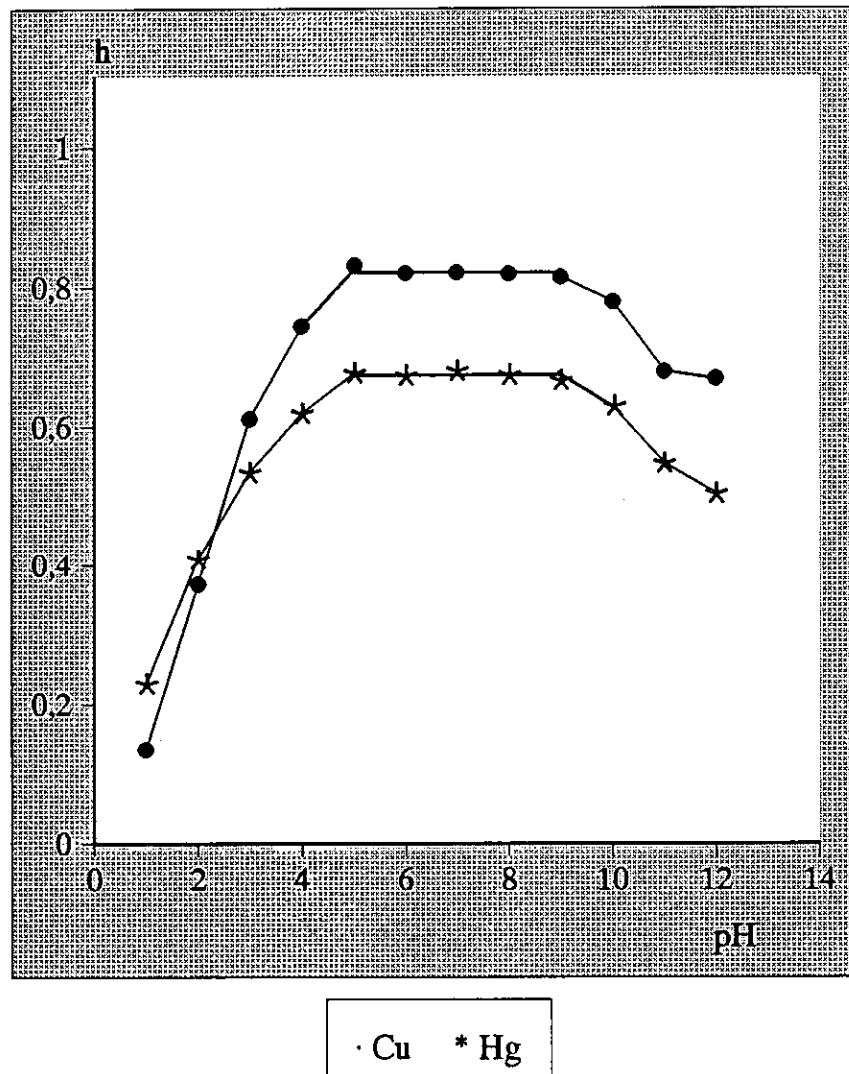


FIGURA 24.- Influencia del pH sobre el valor de las alturas ( $h_1$  y  $h_2$ ) de la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT

### 2.3.6.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Con el fin de estudiar el efecto que la cantidad de reactivo ejerce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriormente establecidas con una serie de disoluciones de concentraciones finales de cobre y mercurio de  $0,020 \text{ mg ml}^{-1}$  y  $0,150 \text{ mg ml}^{-1}$ , respectivamente, a las que se les adiciona cantidades progresivamente crecientes de disolución de AMEDT al 1 %, ajustando los respectivos pH de las disoluciones con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) a la zona de trabajo 7,0 y enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml.

Se efectúa en las condiciones ya conocidas el registro de la primera derivada del espectro de absorción y los resultados obtenidos se indican en la tabla LXII y se representan en la figura 25. De ellos se deduce que para complejar el cobre se necesitan como mínimo 0,6 ml de disolución de AMEDT al 1 %, que a su vez complejan totalmente al mercurio.

También se comprueba que cantidades bastante superiores de disolución de AMEDT no influyen en la estabilidad del sistema.

TABLA LXII

## INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda: 200–400 nm; pH = 7,0  
Concentración de Cu (II): 0,020 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Cobre  
Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Mercurio

AMEDT 1 % (ml)	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
0,2	0,168	0,250
0,4	0,629	0,552
0,6	0,819	0,660
0,8	0,830	0,670
1,0	0,823	0,660
1,5	0,833	0,661
2,0	0,829	0,669
2,5	0,832	0,671
3,0	0,832	0,669
4,0	0,828	0,665
5,0	0,825	0,668

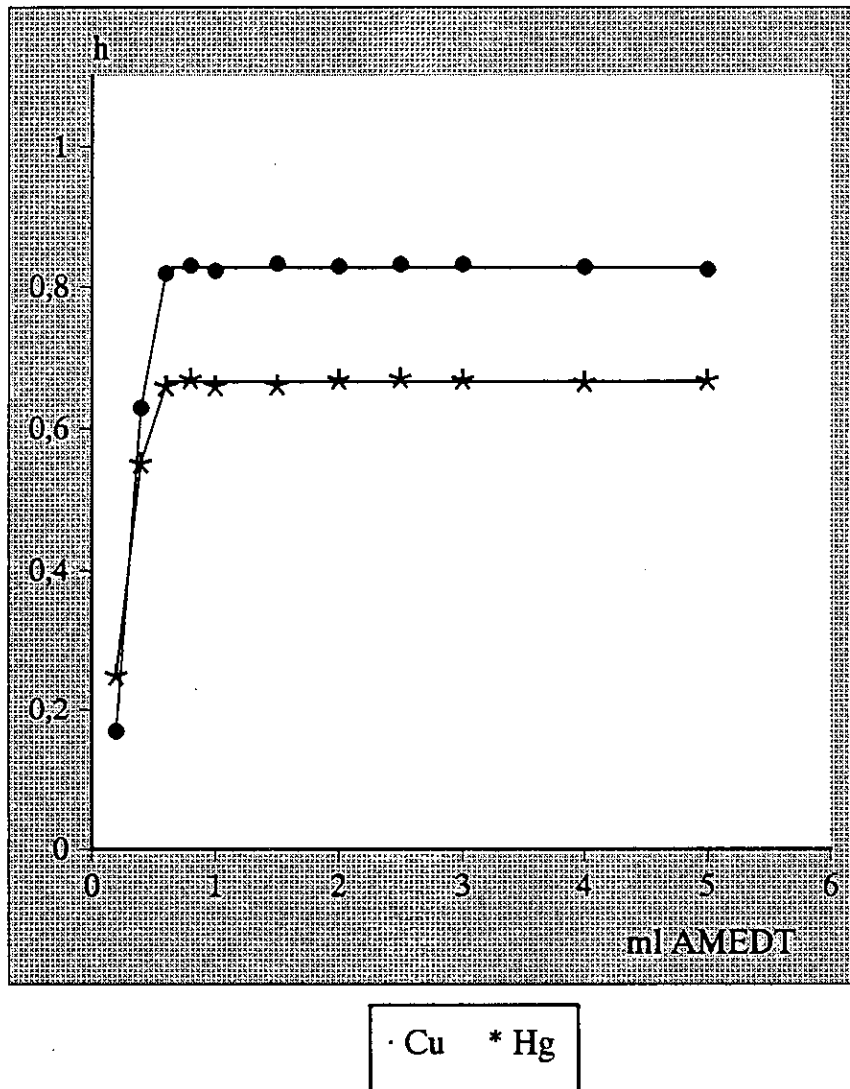


FIGURA 25.- Influencia de la cantidad de reactivo



### 2.3.7.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, TIEMPO DE CALENTAMIENTO Y TIEMPO

Para estudiar el efecto que la temperatura y el tiempo de calentamiento ejercen sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriores con una serie de 25 disoluciones; veinte de ellas calentadas durante 1, 3, 5, 7 y 10 min a 40, 60, 80 y 100°C, dejándolas enfriar a temperatura ambiente y enrasando con agua destilada al volumen de 10 ml. Las concentraciones finales de cobre y de mercurio son 0,020 y 0,150 mg ml<sup>-1</sup>, respectivamente.

Se realiza a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones ya conocidas, obteniendo los valores de los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  que se indican en la tabla LXIII y los correspondientes a 5 min de calentamiento se representan en la figura 26. De ellos se deduce que la temperatura no influye sobre la estabilidad del sistema.

El estudio de la influencia que el tiempo ejerce sobre la estabilidad del sistema se efectúa en las condiciones establecidas. Una vez constituida la mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT se le realiza la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de quelatos es instantánea. Posteriormente se efectúa la primera derivada del espectro de absorción a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos correspondientes a los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  se indican en la tabla LXIV y se representan en la figura 27. De ellos se deduce que el sistema formado por los quelatos es estable al menos durante 24 horas.

**TABLA LXIII**  
**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE**  
**CALENTAMIENTO**

Intervalo de longitud de onda: 200–400 nm; pH = 7,0  
 Concentración de Cu (II): 0,020 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Cobre  
 Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Mercurio

Temperatura (°C)	Tiempo cal. (min)	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
20	1	0,821	0,683
20	3	0,820	0,684
20	5	0,820	0,684
20	7	0,828	0,684
20	10	0,824	0,684
40	1	0,820	0,674
40	3	0,813	0,672
40	5	0,821	0,671
40	7	0,812	0,672
40	10	0,813	0,673
60	1	0,814	0,677
60	3	0,825	0,682
60	5	0,824	0,681
60	7	0,826	0,681
60	10	0,821	0,679
80	1	0,821	0,683
80	3	0,828	0,684
80	5	0,820	0,683
80	7	0,830	0,685
80	10	0,829	0,684
100	1	0,830	0,685
100	3	0,820	0,684
100	5	0,826	0,689
100	7	0,826	0,688
100	10	0,819	0,685

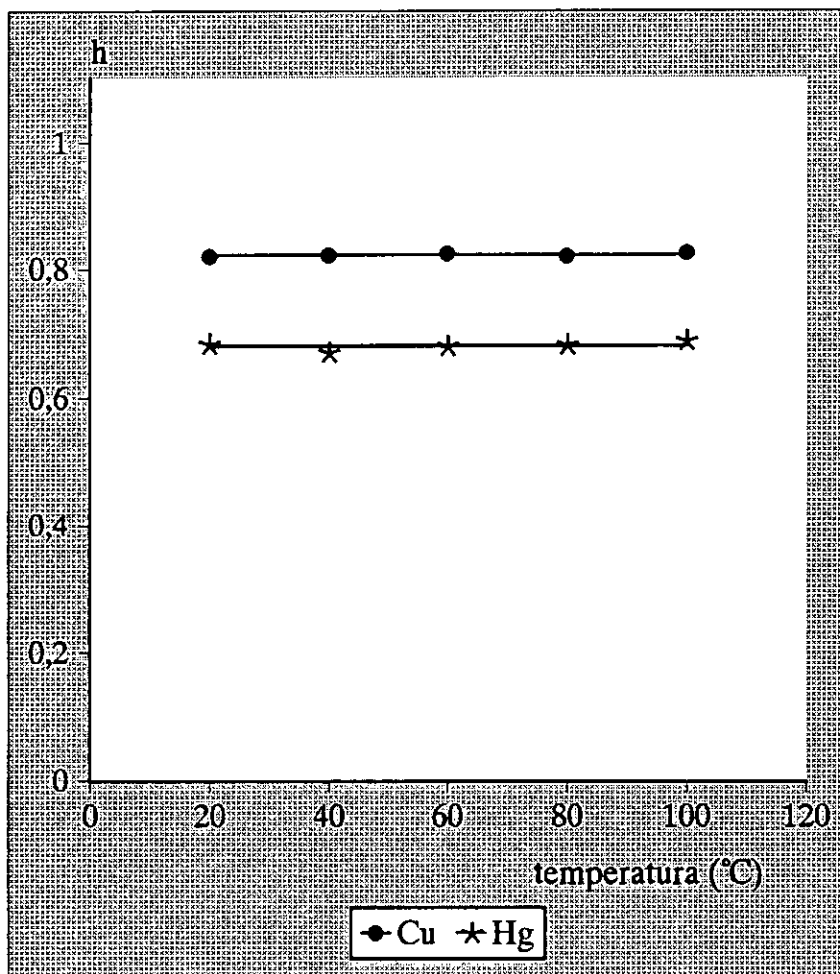


FIGURA 26.- Influencia de la temperatura a los 5 min de calentamiento

## TABLA LXIV

## INFLUENCIA DEL TIEMPO

Intervalo de longitud de onda: 200–400 nm; pH = 7,0  
Concentración de Cu (II): 0,020 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Cobre  
Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Mercurio

Tiempo (min)	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
0	0,821	0,683
1	0,821	0,683
3	0,820	0,684
5	0,820	0,684
7	0,828	0,684
10	0,824	0,684
15	0,824	0,684
30	0,820	0,684
60	0,831	0,679
120	0,824	0,684
180	0,828	0,684
–	–	–
300	0,831	0,681
–	–	–
–	–	–
–	–	–
1440	0,820	0,684

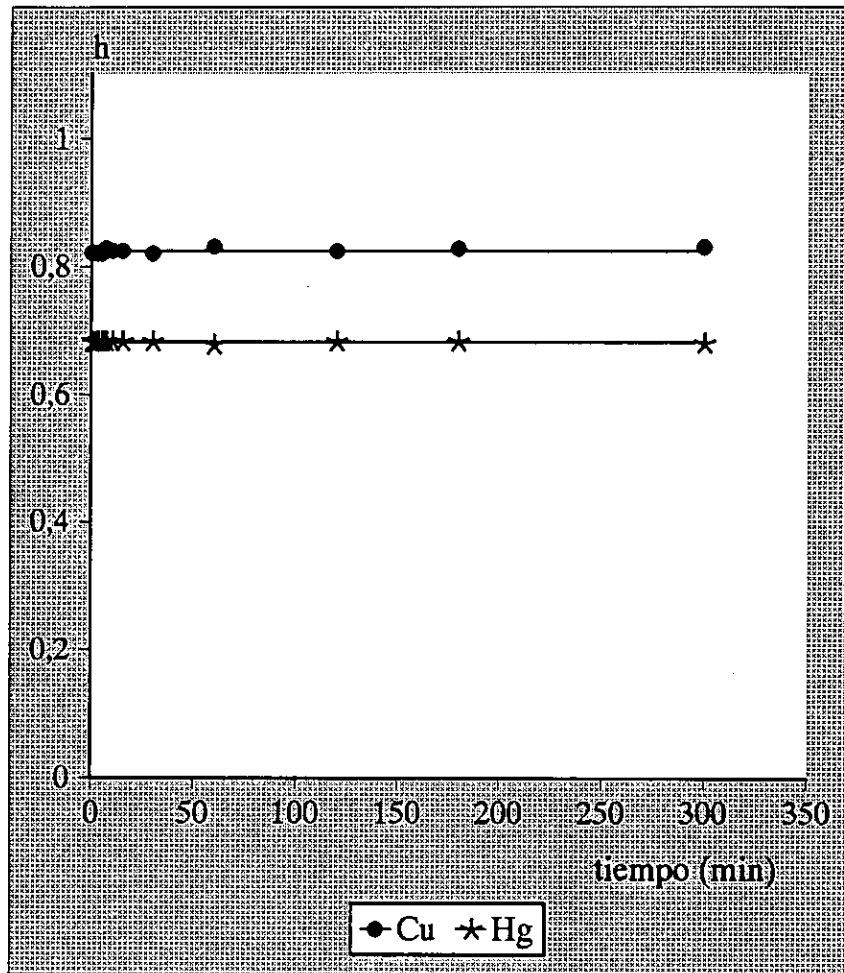


FIGURA 27.- Influencia del tiempo

### 2.3.8.- CURVA DE CALIBRADO PARA COBRE (II) EN LA MEZCLA COBRE(II)-AMEDT Y MERCURIO(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el cobre (II) manteniendo constante la concentración de mercurio (II), donde se representa el parámetro  $h_1$  (valor absoluto de la altura de la derivada del espectro de absorción, expresado en unidades arbitrarias, de la mezcla de complejos a una longitud de onda de 260 nm) frente a la concentración de cobre (II).

Se preparan una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de cobre (II) y 1,00 ml de disolución de mercurio (II) de 1,500 mg ml<sup>-1</sup> en matraces aforados de 10 ml, añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, ajustando el pH a 7,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas, frente a un blanco de disolución preparada en las mismas condiciones que las disoluciones anteriores pero sin contener ninguno de los iones.

Los valores de  $h_1$  obtenidos se recogen en la tabla LXVI y se representan en la figura 28. Estos datos se han ajustado al modelo  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,485 \pm 0,004$$

$$b = 17,40 \pm 0,15$$

$$r = 0,9995$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_1 = 0,485 + 17,40 \cdot \text{Conc} [\text{mg Cu(II) ml}^{-1}]$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $h_1$ /concentración de cobre (II) es lineal para las disoluciones de las mezclas Cu(II)-AM EDT y Hg(II)-AM EDT entre los límites 0,008 y 0,036 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup>; siendo la concentración de mercurio (II) constante e igual a 0,150 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución  $t$  de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} \gg t_{\text{Student}}$ , el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Dada la bondad del ajuste, este valor tan alto del parámetro  $h_1$  correspondiente a una concentración cero puede ser debido a un error sistemático, no achacable a los complejos.

A continuación, y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla LXV) correspondiente al ajuste de la recta  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$ , por lo tanto el ajuste realizado es válido para la recta de calibrado de cobre (II).

TABLA LXV

**TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Cu(II)-AMEDT**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 2,38 \cdot 10^{-3}$	1	$MC_R = 2,38 \cdot 10^{-3}$
Residuos	$SC_r = 9,00 \cdot 10^{-5}$	6	$\sigma^2 = 1,50 \cdot 10^{-5}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 =$ $= 2,47 \cdot 10^{-3}$	7	

$$F_{\text{calculada}} = 158,58$$

$$F_{\text{Snedecor}} (1, 6, 0,05) = 5,99$$

$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

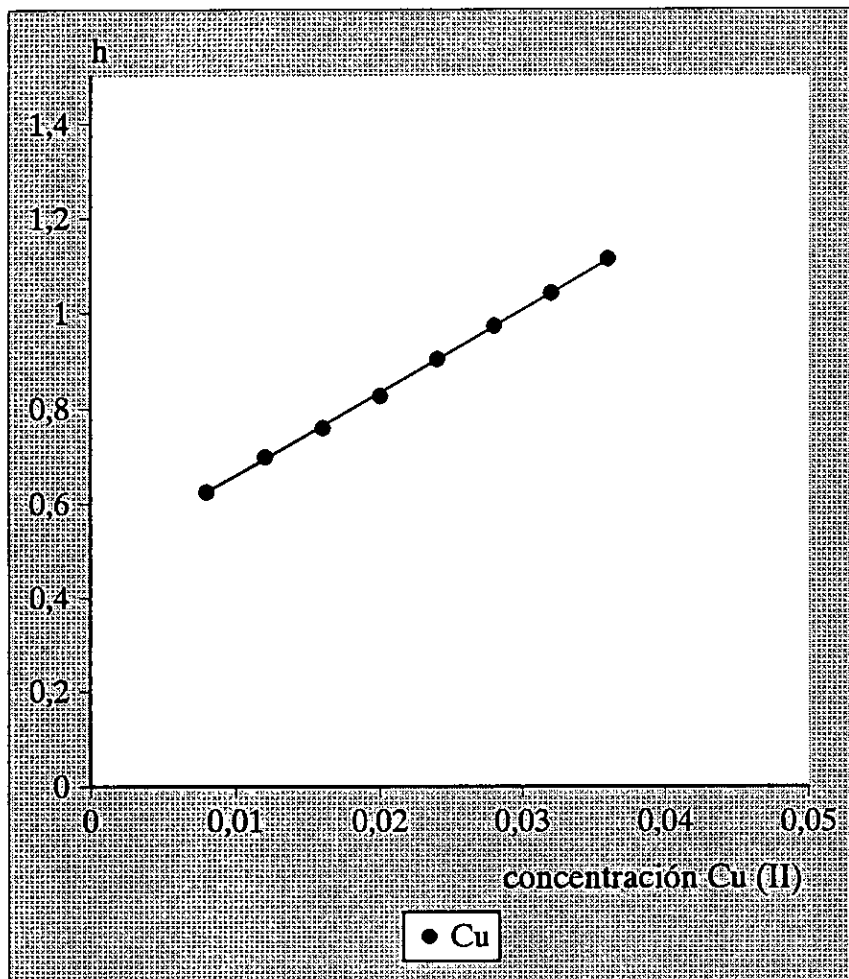


TABLA LXVI

VARIACIÓN DE  $h_1$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO  
DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Cu(II)-AMEDT Y  
Hg(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE COBRE

Intervalo de longitud de onda: 200–400 nm  
Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>      pH = 7,0

Cu (II) (mg ml <sup>-1</sup> )	$h_1$
0,002	0,574
0,004	0,605
0,006	0,612
0,008	0,626
0,012	0,699
0,016	0,759
0,020	0,827
0,024	0,904
0,028	0,974
0,032	1,042
0,036	1,113
0,040	1,161
0,044	1,202



**FIGURA 28.**– Curva de calibrado para Cu (II) en las mezclas Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT  
Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>  
pH = 7,0

### 2.3.9.- CURVA DE CALIBRADO PARA MERCURIO (II) EN LA MEZCLA COBRE(II)-AMEDT Y MERCURIO(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el mercurio (II) manteniendo constante la concentración de cobre (II), en la que se representa el parámetro  $h_2$  (valor absoluto de la altura de la derivada del espectro de absorción, expresado en unidades arbitrarias, de la mezcla de complejos a una longitud de onda de 272 nm) frente a la concentración de mercurio (II).

Se preparan una serie de disoluciones con cantidades crecientes de disolución patrón de mercurio (II) y 1,00 ml de disolución de cobre (II) de 0,200 mg ml<sup>-1</sup> en matraces aforados de 10 ml, añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, ajustando el pH a 7,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución preparada en las mismas condiciones que las disoluciones anteriores pero que no contenga ninguno de los dos iones.

Los valores de  $h_2$  obtenidos se encuentran en la tabla LXVIII y se representan en la figura 29. Estos datos se ajustan al modelo  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,282 \pm 0,007$$

$$b = 2,53 \pm 0,02$$

$$r = 0,9994$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_2 = 0,282 + 2,53 \cdot \text{Conc [mg Hg(II) ml}^{-1}]$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $h_2$ /concentración de mercurio (II) es lineal para disoluciones de las mezclas Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT entre los límites 0,025 y 0,300 mg Hg(II) ml<sup>-1</sup>; siendo la concentración de cobre (II) constante e igual a 0,020 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución  $t$  de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} \gg t_{\text{Student}}$ , el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Dada la bondad del ajuste, este valor tan alto del parámetro  $h_2$  correspondiente a una concentración cero puede ser debido a un error sistemático, no imputable a los complejos.

A continuación, y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla LXVII) correspondiente al ajuste de la recta  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$ , por lo tanto el ajuste realizado es válido para la recta de calibrado de mercurio (II).

## TABLA LXVII

**TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Hg(II)-AMEDT**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 7,59 \cdot 10^{-2}$	1	$MC_R = 7,59 \cdot 10^{-2}$
Residuos	$SC_r = 2,49 \cdot 10^{-4}$	6	$\sigma^2 = 4,15 \cdot 10^{-5}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 =$ $= 7,61 \cdot 10^{-2}$	7	

$$F_{\text{calculada}} = 1828,54$$

$$F_{\text{Snedecor}} (1, 6, 0,05) = 5,99$$

$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

## TABLA LXVIII

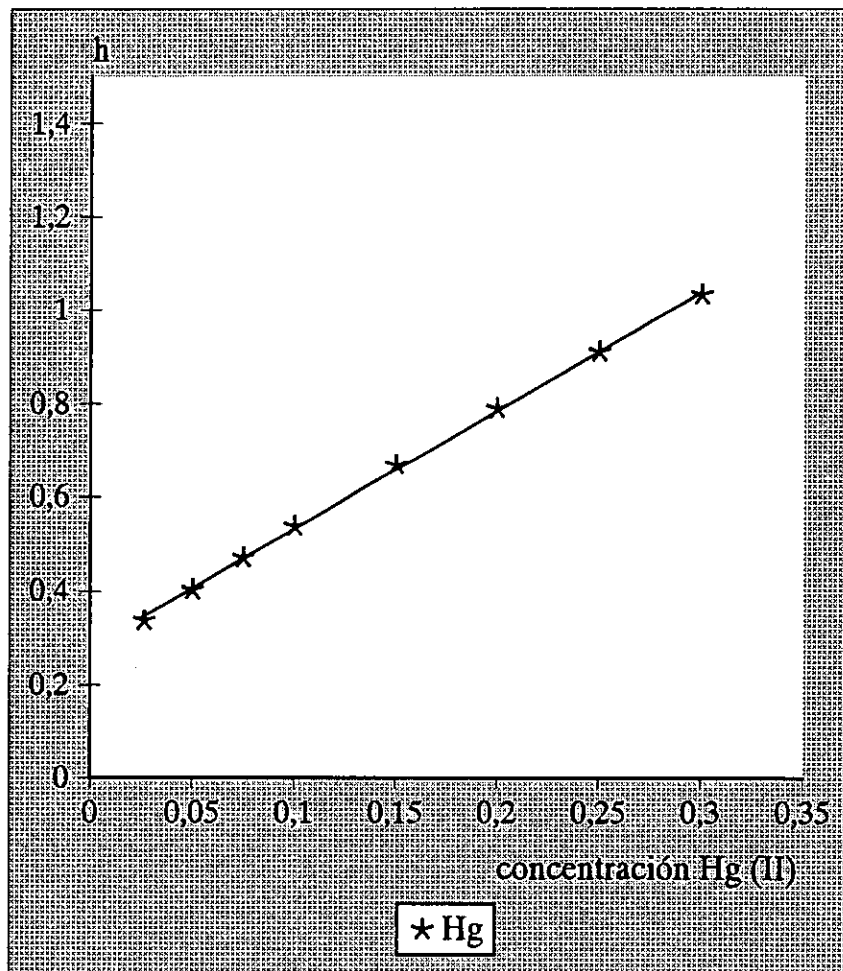
VARIACIÓN DE  $h_2$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO  
DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Cu(II)-AMEDT Y  
Hg(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO

Intervalo de longitud de onda: 200–400 nm

Concentración de Cu (II): 0,020 mg ml<sup>-1</sup>

pH = 7,0

Hg (II) (mg ml <sup>-1</sup> )	$h_2$
0,010	0,286
0,015	0,305
0,025	0,338
0,050	0,405
0,075	0,472
0,100	0,540
0,150	0,671
0,200	0,793
0,250	0,913
0,300	1,034
0,350	1,045
0,400	1,057



**FIGURA 29.**— Curva de calibrado para Hg (II) en las mezclas Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT  
Concentración de Cu (II):  $0,020 \text{ mg ml}^{-1}$   
pH = 7,0

### 2.3.10.- REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para llevar a cabo esta experiencia se prepara una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo unas concentraciones  $0,010 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II) y  $0,125 \text{ mg ml}^{-1}$  de Hg (II), 1,0 ml de disolución de AMEDT al 1 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta  $\text{pH} = 7,0$ , enrasando con agua destilada al volumen final.

Se preparan otras tres series semejantes, de concentraciones  $0,020 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II) y  $0,150 \text{ mg ml}^{-1}$  de Hg (II);  $0,024 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II) y  $0,200 \text{ mg ml}^{-1}$  de Hg (II) y  $0,030 \text{ mg ml}^{-1}$  de Cu (II) y  $0,250 \text{ mg ml}^{-1}$  de Hg (II), a las que se añade cantidades suficientes de disolución de AMEDT al 1 %.

Se les realiza a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución de AMEDT de concentración similar a la de las muestras leídas. Los resultados correspondientes a todos los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  se recogen en las tablas LXIX y LXX.



**TABLA LXIX**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (I)**

SERIE A: 0,010 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II) y 0,125 mg ml <sup>-1</sup> Hg (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
0,763	0,006	0,632	0,001
0,756	0,001	0,627	0,004
0,762	0,005	0,626	0,005
0,749	0,008	0,637	0,006
0,762	0,005	0,628	0,003
0,756	0,001	0,640	0,009
0,752	0,005	0,637	0,006
0,766	0,009	0,626	0,005
0,753	0,004	0,623	0,008
0,748	0,009	0,632	0,001
$\bar{x} = 0,757$		$\bar{x} = 0,631$	
SERIE B: 0,020 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II) y 0,150 mg ml <sup>-1</sup> Hg (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
0,823	0,001	0,670	0,006
0,815	0,007	0,683	0,007
0,826	0,004	0,684	0,008
0,814	0,008	0,684	0,008
0,820	0,002	0,670	0,006
0,828	0,006	0,685	0,009
0,821	0,001	0,679	0,003
0,820	0,002	0,670	0,006
0,823	0,001	0,666	0,010
0,829	0,007	0,671	0,005
$\bar{x} = 0,822$		$\bar{x} = 0,676$	

**TABLA LXX**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (II)**

SERIE C: 0,024 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II) y 0,200 mg ml <sup>-1</sup> Hg (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
0,986	0,003	0,730	0,000
0,993	0,004	0,727	0,003
0,989	0,000	0,728	0,002
0,994	0,005	0,733	0,003
0,986	0,003	0,729	0,001
0,995	0,006	0,728	0,002
0,996	0,007	0,729	0,001
0,982	0,007	0,729	0,001
0,984	0,005	0,731	0,001
0,986	0,003	0,732	0,002
$\bar{x} = 0,989$		$\bar{x} = 0,730$	
SERIE D: 0,030 mg ml <sup>-1</sup> Cu (II) y 0,250 mg ml <sup>-1</sup> Hg (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
1,183	0,001	0,783	0,005
1,180	0,002	0,784	0,004
1,186	0,004	0,784	0,004
1,178	0,004	0,793	0,005
1,179	0,003	0,783	0,005
1,186	0,004	0,791	0,003
1,180	0,002	0,789	0,001
1,183	0,001	0,793	0,005
1,188	0,006	0,792	0,004
1,179	0,003	0,789	0,001
$\bar{x} = 1,182$		$\bar{x} = 0,788$	

### 2.3.10.1.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Se aplica el cálculo estadístico, indicado en el capítulo de ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis, a las disoluciones de las mezclas de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT, utilizando los valores de los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  obtenidos en la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada serie con el fin de determinar la precisión del método empleado.

Se obtienen los siguientes resultados:

#### SERIE A: 0,010 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 6,27 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,98 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,757 \pm 0,014 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,757 \pm 0,004 \\ e_r &= \pm 0,53 \%\end{aligned}$$

#### SERIE A: 0,125 mg ml<sup>-1</sup> Hg (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 5,71 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,81 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,631 \pm 0,013 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,631 \pm 0,004 \\ e_r &= \pm 0,63 \%\end{aligned}$$

#### SERIE B: 0,020 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 5,00 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,58 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,822 \pm 0,011 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,822 \pm 0,004 \\ e_r &= \pm 0,49 \%\end{aligned}$$

SERIE B: 0,150 mg ml<sup>-1</sup> Hg (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 7,45 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 2,36 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,676 \pm 0,017 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,676 \pm 0,005 \\ e_r &= \pm 0,74 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 0,024 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 5,02 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,59 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,989 \pm 0,011 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,989 \pm 0,004 \\ e_r &= \pm 0,40 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 0,200 mg ml<sup>-1</sup> Hg (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,90 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 6,00 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,730 \pm 0,004 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,730 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 0,14 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 0,030 mg ml<sup>-1</sup> Cu (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 3,52 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,11 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 1,182 \pm 0,008 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 1,182 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 0,25 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 0,250 mg ml<sup>-1</sup> Hg (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 4,20 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,33 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,788 \pm 0,010 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,788 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 0,38 \%\end{aligned}$$

Todas las medidas dentro de cada serie, deben encontrarse con un 95 % de probabilidad entre los valores:

Serie	$h_1$	$h_2$
A	0,743 - 0,771	0,618 - 0,644
B	0,811 - 0,833	0,659 - 0,693
C	0,978 - 1,000	0,726 - 0,734
D	1,174 - 1,190	0,778 - 0,798

El verdadero valor medio con un 95 % de probabilidad, debe encontrarse para cada serie en el intervalo:

Serie	$h_1$	$h_2$
A	0,753 - 0,761	0,627 - 0,635
B	0,818 - 0,826	0,671 - 0,681
C	0,985 - 0,993	0,729 - 0,731
D	1,179 - 1,185	0,785 - 0,791

El porcentaje de error encontrado para cada serie es bueno, inferior a otros admitidos como válidos en el análisis fotométrico.

### 2.3.11.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones comunes que afectan a la determinación simultánea de cobre (II) y mercurio (II), usando la primera derivada del espectro de absorción, en la mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT, se procede del modo siguiente:

Se pasan partes alícuotas de las disoluciones de cobre y mercurio conteniendo 0,020 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup> y 0,150 mg Hg(II) ml<sup>-1</sup> a matraces aforados de 10 ml, se adicionan los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 1,0 ml de disolución de AMEDT al 1 %; se lleva el pH a un valor de 7,0, añadiendo gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y se enrasa con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos se realiza en las condiciones anteriormente establecidas en un intervalo de longitud de onda de 200-400 nm con un  $\Delta\lambda = 6,4$  nm, empleando como blanco una disolución de AMEDT, de concentración similar a la de las muestras preparadas.

En las tablas LXXI y LXXII se muestran los valores de los parámetros obtenidos correspondientes a los diferentes aniones y cationes, respectivamente; donde  $h_1$  es la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos a  $\lambda = 260$  nm y  $h_2$ , la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos a  $\lambda = 272$  nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados obtenidos se deduce que la presencia de

---

wolframato y molibdato interfieren la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla a partir de una concentración  $0,100 \text{ mg ml}^{-1}$ ; mientras tiosulfato, sulfocianuro y tetraborato lo hacen a partir de una concentración  $0,010 \text{ mg ml}^{-1}$ ; yoduro y cromato a partir de una concentración  $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$ .

En el estudio relativo a los cationes se encuentra interferencia a partir de una concentración  $0,100 \text{ mg ml}^{-1}$  para cadmio (II), calcio (II), aluminio (III), cinc (II) y cobalto (II); a partir de concentración  $0,010 \text{ mg ml}^{-1}$  para cerio (III), hierro (III), níquel (II), cromo (III), cerio (IV), bismuto (III) y plomo (II) y a partir de una concentración  $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$  para cromo (II) y amonio (I).

TABLA LXXI

## INTERFERENCIAS DE ANIONES

Concentración de Cu (II): 0,020 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Cobre  
 Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Mercurio  
 Intervalo de longitud de onda: 200–400 nm; pH = 7,0

Anión	Adicionado como sal	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
Bromuro	Sódica	1,000	0,820	0,693
Fluoruro	Sódica	1,000	0,826	0,682
Carbonato	Sódica	1,000	0,811	0,693
Oxalato	Sódica	1,000	0,828	0,659
Acetato	Sódica	1,000	0,831	0,681
Sulfato	Sódica	1,000	0,816	0,659
Fosfato	Sódica	1,000	0,818	0,660
Cloruro	Sódica	1,000	0,814	0,665
Nitrato	Sódica	1,000	0,830	0,665
Nitrito	Sódica	1,000	0,820	0,666
Wolframato	Sódica	0,100	0,821	0,693
Molibdato	Sódica	0,100	0,826	0,659
Tiosulfato	Sódica	0,010	0,822	0,666
Sulfocianuro	Sódica	0,010	0,816	0,666
Tetraborato	Sódica	0,010	0,828	0,672
Cromato	Potásica	0,001	0,824	0,676
Yoduro	Sódica	0,001	0,830	0,668



**TABLA LXXII**  
**INTERFERENCIAS DE CATIONES**

Concentración de Cu (II): 0,020 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Cobre  
 Concentración de Hg (II): 0,150 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Mercurio  
 Intervalo de longitud de onda: 200-400 nm; pH = 7,0

Catión	Adicionado como	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
Estroncio(II)	Cloruro	1,000	0,827	0,684
Sodio (I)	Cloruro	1,000	0,814	0,685
Potasio (I)	Cloruro	1,000	0,829	0,682
Litio (I)	Cloruro	1,000	0,822	0,672
Bario (II)	Cloruro	1,000	0,829	0,660
Magnesio (II)	Cloruro	1,000	0,824	0,674
Cadmio (II)	Cloruro	0,100	0,820	0,664
Calcio (II)	Cloruro	0,100	0,833	0,663
Aluminio(III)	Cloruro	0,100	0,829	0,673
Cinc (II)	Cloruro	0,100	0,826	0,672
Cobalto (II)	Cloruro	0,100	0,818	0,664
Cerio (III)	Cloruro	0,010	0,826	0,675
Hierro (III)	Cloruro	0,010	0,832	0,660
Níquel (II)	Cloruro	0,010	0,821	0,675
Cromo (III)	Nitrato	0,010	0,813	0,669
Cerio (IV)	Sulfato	0,010	0,814	0,664
Bismuto (III)	Nitrato	0,010	0,831	0,689
Plomo (II)	Acetato	0,010	0,828	0,678
Cromo (II)	Cloruro	0,001	0,831	0,664
Amonio (I)	Cloruro	0,001	0,825	0,669

### 2.3.12.- MÉTODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN DE MEZCLAS DE Cu (II) Y Hg (II) POR EL MÉTODO "ZERO-CROSSING" APLICADO A LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

#### *APARATOS:*

Espectrofotómetro capacitado para derivar espectros de absorción  
Medidor de pH

#### *REACTIVOS:*

AMEDT, disolución acuosa al 1 %  
Mercurio (II), disolución patrón  
Cobre (II), disolución patrón  
Ácido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 M)  
Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 M)

#### *PROCEDIMIENTO:*

Pasar a un matraz aforado de 10 ml una parte alícuota de la disolución de la muestra, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,008 y 0,036 mg ml<sup>-1</sup> de Cu (II) y entre 0,025 y 0,300 mg ml<sup>-1</sup> de Hg (II). Añadir cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, ajustar el pH a 7,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada del espectro de

absorción de 200 a 400 nm con un  $\Delta\lambda = 6,4$  nm, utilizando como referencia blanco de una disolución preparada bajo las mismas condiciones que las muestras pero que no contenga ninguno de los iones estudiados, obteniendo los valores absolutos de las alturas a las longitudes de onda 260 y 272 nm,  $h_1$  y  $h_2$ , correspondientes al complejo de cobre (II) y al de mercurio (II), respectivamente.

Para calcular la concentración de ambos metales es necesario realizar anteriormente una curva de calibrado para cobre (II) y otra para mercurio (II), con disoluciones de concentración conocida.

### 2.3.13.- COMPARACIÓN CON OTRO MÉTODO

Con el fin de verificar la validez de los resultados obtenidos por el método propuesto, se realiza un estudio comparativo del mismo con un método de espectrofotometría de absorción atómica.

Para ello se preparan 4 matrices diferentes conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio, así como de otros cationes, previamente estudiados, en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

De estas matrices se toman partes alícuotas, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,008 y 0,036 mg ml<sup>-1</sup> de Cu (II) y entre 0,025 y 0,300 mg ml<sup>-1</sup> de Hg (II), añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, ajustando el pH a 7,0 con disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

Se determinan los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  en la primera derivada del espectro de absorción frente a un blanco de disolución de AMEDT de igual concentración a la usada en las muestras de las matrices, con un  $\Delta\lambda = 6,4$  nm, obteniendo los valores de los mismos a una longitud de onda de 260 nm correspondiente al complejo de cobre (II) y a una longitud de onda de 272 nm correspondiente al de mercurio (II).

Posteriormente, aplicando las ecuaciones de las rectas de regresión, se calculan las concentraciones de los cationes objeto de estudio. Los datos obtenidos se recogen en las tablas LXXIII, LXXVII, LXXXI y LXXXV.

Se preparan igual número de muestras de las mismas matrices para la determinación de las concentraciones de cobre (II) y mercurio (II) por espectrofotometría de absorción atómica.

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380, equipado con lámparas de cátodo hueco de la misma casa comercial. Las condiciones de operación utilizadas fueron las siguientes:

Metal	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Sensibilidad ( $\text{mg l}^{-1}$ )
Cu	324,8	0,7	0,077
Hg	253,7	0,7	4,2

Los resultados obtenidos se recogen en las tablas LXXIV, LXXVIII, LXXXII y LXXXVI.

Se realiza un estudio estadístico comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios de cada serie, con el fin de verificar si ambos conducen a los mismos valores de concentraciones de Cu (II) y de Hg (II). Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis Doctoral.

Los resultados obtenidos para las diferentes matrices se resumen en las tablas LXXV, LXXVI, LXXIX, LXXX, LXXXIII, LXXXIV, LXXXVII y LXXXVIII.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que los dos métodos son comparables.

## TABLA LXXIII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 1

COMPOSICIÓN: 6,25 % Cu<sup>2+</sup>; 46,88 % Hg<sup>2+</sup>;  
15,63 % Ca<sup>2+</sup>; 31,25 % Na<sup>+</sup>

$h_1$	[Cu <sup>2+</sup> ]	$h_2$	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,824	0,019	0,665	0,151
0,819	0,019	0,666	0,152
0,821	0,019	0,662	0,150
0,817	0,019	0,664	0,151
0,819	0,019	0,661	0,140
0,823	0,019	0,659	0,149
0,819	0,019	0,660	0,149
0,819	0,019	0,659	0,149
0,814	0,019	0,661	0,150
0,816	0,019	0,668	0,153
$\bar{x}_{\text{Cu}} = 0,019$		$\bar{x}_{\text{Hg}} = 0,150$	

## TABLA LXXIV

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 1

[Cu <sup>2+</sup> ]	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,017	0,151
0,018	0,142
0,017	0,148
0,019	0,156
0,018	0,140
0,017	0,159
0,018	0,141
0,019	0,146
0,018	0,158
0,018	0,139
$\bar{x}_{\text{bCu}} = 0,018$	$\bar{x}_{\text{bHg}} = 0,148$

## TABLA LXXV

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

## MATRIZ 1: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,10 \cdot 10^{-5}$	19	$V_T = 5,76 \cdot 10^{-7}$
Variación de los tratamientos	$B = 6,05 \cdot 10^{-6}$	1	$V_t = 6,05 \cdot 10^{-6}$
Variación del error experimental	$A-B = 4,90 \cdot 10^{-6}$	18	$V_e = 2,72 \cdot 10^{-7}$

$$d = 0,001$$

$$\sigma_d = 2,33 \cdot 10^{-4}$$

$$t_{\text{exp}} = 2,070$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$



## TABLA LXXVI

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

MATRIZ 1: MERCURIO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 5,73 \cdot 10^{-4}$	19	$V_T = 3,02 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 2,88 \cdot 10^{-5}$	1	$V_1 = 2,88 \cdot 10^{-5}$
Variación del error experimental	$A-B = 5,44 \cdot 10^{-4}$	18	$V_c = 3,02 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,002$$

$$\sigma_d = 2,46 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 0,902$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

TABLA LXXVII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 2

COMPOSICIÓN: 10,81 % Cu<sup>2+</sup>; 81,08 % Hg<sup>2+</sup>;  
5,41 % Fe<sup>3+</sup>; 2,70 % Pb<sup>2+</sup>

$h_1$	[Cu <sup>2+</sup> ]	$h_2$	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,827	0,020	0,676	0,156
0,828	0,020	0,676	0,156
0,833	0,020	0,678	0,157
0,832	0,020	0,677	0,156
0,826	0,020	0,678	0,157
0,832	0,020	0,680	0,157
0,833	0,020	0,677	0,156
0,833	0,020	0,678	0,157
0,824	0,019	0,679	0,157
0,828	0,020	0,677	0,156
$\bar{x}_{\text{Cu}} = 0,020$		$\bar{x}_{\text{Hg}} = 0,157$	

## TABLA LXXVIII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 2

[Cu <sup>2+</sup> ]	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,020	0,155
0,022	0,148
0,021	0,140
0,022	0,154
0,020	0,142
0,021	0,145
0,022	0,157
0,022	0,156
0,022	0,141
0,021	0,155
$\bar{x}_{\text{bCu}} = 0,021$	$\bar{x}_{\text{bHg}} = 0,149$

## TABLA LXXIX

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

MATRIZ 2: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,68 \cdot 10^{-5}$	19	$V_T = 8,84 \cdot 10^{-7}$
Variación de los tratamientos	$B = 9,80 \cdot 10^{-6}$	1	$V_i = 9,80 \cdot 10^{-6}$
Variación del error experimental	$A - B = 7,00 \cdot 10^{-6}$	18	$V_e = 3,89 \cdot 10^{-7}$

$$d = 0,001$$

$$\sigma_d = 2,79 \cdot 10^{-4}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,894$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA LXXX

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

MATRIZ 2: MERCURIO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 6,82 \cdot 10^{-4}$	19	$V_T = 3,59 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 2,59 \cdot 10^{-4}$	1	$V_1 = 2,59 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 4,23 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 2,35 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,008$$

$$\sigma_d = 2,17 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,921$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA LXXXI

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 3COMPOSICIÓN: 1,57 % Cu<sup>2+</sup>; 11,81 % Hg<sup>2+</sup>;7,87 % Zn<sup>2+</sup>; 78,74 % Mg<sup>2+</sup>

$h_1$	[Cu <sup>2+</sup> ]	$h_2$	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,822	0,019	0,683	0,158
0,819	0,019	0,674	0,155
0,828	0,020	0,680	0,157
0,820	0,019	0,683	0,158
0,818	0,019	0,674	0,155
0,818	0,019	0,676	0,156
0,820	0,019	0,674	0,155
0,817	0,019	0,676	0,156
0,817	0,019	0,676	0,156
0,825	0,020	0,674	0,155
$\bar{x}_{\text{Cu}} = 0,019$		$\bar{x}_{\text{Hg}} = 0,156$	

## TABLA LXXXII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 3

[Cu <sup>2+</sup> ]	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,020	0,138
0,019	0,156
0,018	0,145
0,018	0,136
0,017	0,154
0,020	0,147
0,018	0,142
0,017	0,152
0,020	0,155
0,019	0,149
$\bar{x}_{bCu} = 0,019$	$\bar{x}_{bHg} = 0,147$

## TABLA LXXXIII

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

## MATRIZ 3: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,58 \cdot 10^{-5}$	19	$V_T = 8,32 \cdot 10^{-7}$
Variación de los tratamientos	$B = 1,80 \cdot 10^{-6}$	1	$V_t = 1,80 \cdot 10^{-6}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,40 \cdot 10^{-5}$	18	$V_e = 7,78 \cdot 10^{-7}$

$$d = 6 \cdot 10^{-4}$$

$$\sigma_d = 3,94 \cdot 10^{-4}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,233$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$



TABLA LXXXIV

ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)

MATRIZ 3: MERCURIO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 8,44 \cdot 10^{-4}$	19	$V_T = 4,44 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 3,78 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 3,78 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 4,65 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 2,59 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,009$$

$$\sigma_d = 2,27 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{exp} = 1,990$$

$$t_{Fisher} = 2,093$$

$$t_{exp} < t_{Fisher}$$

## TABLA LXXXV

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 4

COMPOSICIÓN: 7,14 % Cu<sup>2+</sup>; 53,57 % Hg<sup>2+</sup>;  
35,71 % Cd<sup>2+</sup>; 3,57 % Ni<sup>2+</sup>

$h_1$	[Cu <sup>2+</sup> ]	$h_2$	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,821	0,019	0,672	0,154
0,827	0,020	0,683	0,158
0,820	0,019	0,674	0,155
0,830	0,020	0,673	0,155
0,826	0,020	0,675	0,155
0,832	0,020	0,674	0,155
0,832	0,020	0,682	0,158
0,828	0,020	0,672	0,154
0,820	0,019	0,682	0,158
0,830	0,020	0,674	0,155
$\bar{x}_{Cu} = 0,020$		$\bar{x}_{Hg} = 0,156$	

## TABLA LXXXVI

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 4

[Cu <sup>2+</sup> ]	[Hg <sup>2+</sup> ]
0,019	0,148
0,019	0,154
0,017	0,156
0,020	0,138
0,017	0,146
0,018	0,152
0,019	0,136
0,019	0,156
0,018	0,139
0,019	0,138
$\bar{x}_{\text{bCu}} = 0,019$	$\bar{x}_{\text{bHg}} = 0,146$

## TABLA LXXXVII

## ESTUDIO ESTADÍSTICO (I)

## MATRIZ 4: COBRE (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,78 \cdot 10^{-5}$	19	$V_T = 9,37 \cdot 10^{-7}$
Variación de los tratamientos	$B = 7,20 \cdot 10^{-6}$	1	$V_1 = 7,20 \cdot 10^{-6}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,06 \cdot 10^{-5}$	18	$V_e = 5,89 \cdot 10^{-7}$

$$d = 0,001$$

$$\sigma_d = 3,43 \cdot 10^{-4}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,707$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

**TABLA LXXXVIII**

**ESTUDIO ESTADÍSTICO (II)**

**MATRIZ 4: MERCURIO (II)**

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,05 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 5,51 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 4,42 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 4,42 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 6,04 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 3,36 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,010$$

$$\sigma_d = 2,59 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{exp} = 1,965$$

$$t_{Fisher} = 2,093$$

$$t_{exp} < t_{Fisher}$$

## 2.4.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE BISMUTO (III) Y COBALTO (II) CON AMEDT POR EL MÉTODO "ZERO-CROSSING" APLICADO A LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

### 2.4.1.- INTRODUCCIÓN

No se ha encontrado en la bibliografía consultada ningún método de determinación simultánea de bismuto (III) y cobalto (II). A continuación se hace un breve resumen de algunas de las determinaciones simultáneas de cada uno de ellos con otros metales.

El bismuto fue determinado juntamente con plomo por espectrofotometría derivada por EDGAONKAR y colaboradores (129), con ácido etilendiaminopentaacético como agente complejante, en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 5 obteniendo los valores máximos para Bi (III) y para Pb (II) a unas longitudes de onda de 277 nm y 244 nm, respectivamente.

BENCHENG ZUO y colaboradores (130) determinaron simultáneamente bismuto (III) y cobre (II) con dietilditiocarbamato de sodio (NaDDTC) aplicando un método extracto-espectrofotométrico. Realizaron la extracción de los complejos formados con tetracloruro de carbono y midieron las absorbancias a 436 y 400 nm, para bismuto y cobre, respectivamente. Las concentraciones de dichos metales se determinan a partir de las curvas de calibrado, sin necesidad de resolver un sistema de ecuaciones simultáneas.

NAPOLI y MAGRI (131) determinaron simultáneamente por espectrofotometría convencional bismuto y hierro con ADTP (ácido

dietilenotriaminopentaacético), disolviendo previamente la muestra en  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$ . Miden las absorbancias a 270 y 247 nm, para Bi y Fe, respectivamente, y determinan las concentraciones de ambos metales resolviendo un sistema de dos ecuaciones.

BERMEJO BARRERA y colaboradores (132) desarrollaron un método para el estudio de mezclas binarias de bismuto y hierro con AEDT por espectrofotometría derivada, determinando de 0,1 a 36  $\mu\text{g}$  de bismuto y de 0,5 a 8,3  $\mu\text{g}$  de hierro.

ZHANG (133) realizó una determinación espectrofotométrica simultánea de bismuto y antimonio utilizando doble longitud de onda. Tras un tratamiento previo de la muestra, se lleva la disolución a  $\text{pH} = 1$  y se trata con 4,4'-dimetilen-(1,5-dimetil-2-fenil-4-pirazolin-3-tiona) midiendo las absorbancias a 325,5 nm y 336,3 nm para Sb y Bi, respectivamente y tomando como longitudes de onda de referencia 353,5 y 309,0 nm.

El bismuto y antimonio han sido también determinados simultáneamente mediante espectrofotometría de orden cero por SHI y WANG (134), utilizando dibromoclorofenilazo y midiendo las absorbancias a las longitudes de onda de 640 y 510 nm, respectivamente.

LAZAREV (135) propuso el análisis fotométrico para determinar mezclas binarias de cobalto y níquel. La determinación de cada uno de los componentes se realiza con dos cubetas de diferente paso de luz a diferentes longitudes de onda, utilizando ecuaciones matemáticas para la obtención de los resultados. Este método es ventajoso cuando existen grandes diferencias entre las concentraciones de los componentes.

JINSHENG ZANG y colaboradores (136) realizaron una determinación simultánea de Co, Ni, Cu, Zn y Fe por espectrofotometría derivada con optimización simple.

SHUGUI CHEN y colaboradores (137) usaron el método de análisis iterativo con factor de transformación del blanco. Analizaron Co, Cu, Zn, Ni y Mn con 5-Br-PADAP-OP en un medio con pH = 9. Los resultados indican que la desviación relativa es < 10 %.

MANUEL VEZ y GARCÍA VARGAS (138) realizaron la determinación espectrofotométrica simultánea de cobalto (II) y níquel (II), con 2,2-dipiridilcetona picolinoilhidrazona, en medio acuo-etanólico. Los complejos de cobalto y níquel formados tienen las absorbancias máximas a 410 y 385 nm, respectivamente. Los valores máximos de concentración para los cuales se cumple la ley de Beer a pH = 4,9, son: 3,6  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Co (II) y 3  $\mu\text{g ml}^{-1}$  para Ni (II).

El cobalto (II) fue determinado con níquel (II) mediante el método del filtro Kalman. XIE y WANG (139) han estudiado las condiciones de formación y las propiedades del sistema formado por los iones de estos elementos con ácido cobalto-2-(2-benzotiazolilazo)-5-dimetilaminobenzoico (BTAMB) y lauril sulfato de sodio (NaLS). En el rango de pH de 5,2 a 7,7 el cobalto reacciona con BTAMB para formar un complejo de Co (II) en presencia de tiourea como reductor y forma un complejo de Co (III) en presencia de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como oxidante. El complejo de Co (II) tiene propiedades espectrales a  $\lambda_{\text{máx}} = 640 \text{ nm}$  y el complejo de Co (III) a  $\lambda_{\text{máx}} = 690 \text{ nm}$ . La ley de Beer se cumple para ambos hasta una concentración 0,6  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . El método ha sido aplicado para el análisis de muestras sintéticas con resultados satisfactorios.



El Co (II) también fue determinado simultáneamente con Ni (II) por GONZÁLEZ RODRÍGUEZ y colaboradores (140) por HPLC en fase reversa, utilizando el ácido dietilditiocarbámico como agente complejante y realizando la determinación a una longitud de onda de 260 nm, con una calibración lineal de 0,01–1 ppm para cobalto (II) y 0,1–5 ppm para níquel (II). El rango óptimo de pH está comprendido entre 6,5 y 10.

QIULING HE y WEIDONG NI (141) realizaron la determinación simultánea de cobalto y cobre por espectrofotometría de doble longitud de onda con 5-Br-PADAP. EL cobalto fue determinado a las longitudes de onda 585 y 495 nm y el cobre a 545 y 568 nm. Las curvas de calibrado son lineales hasta las concentraciones 0,48  $\mu\text{g ml}^{-1}$  de Co (II) y 0,56  $\mu\text{g ml}^{-1}$  de Cu (II).

El Bi (III) fue determinado con AEDT por BERMEJO BARRERA y colaboradores (142) quienes hacen un estudio comparativo de los métodos espectrofotométricos, convencional y aplicando la primera derivada del espectro de absorción para el sistema Bi(III)-AEDT. La precisión y la reproducibilidad son mayores en el método de espectrofotometría derivada.

#### 2.4.2.- APARATOS

- Espectrofotómetro UV-Visible "SHIMADZU-160" equipado con microprocesador, registrador óptico y copiadora. Realiza de la primera a la cuarta derivada con un  $\Delta\lambda$  de 0,6 a 72,0 nm, y rango de absorbancia de -2,500 a +2,500  $\pm$  0,002. Usa células prismáticas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.

- Medidor de pH "Tacussel", modelo U8N, con electrodo estándar combinado, KCl saturado como electrolito de referencia, y rango de

pH 0,0-14,0  $\pm$  0,1.

### 2.4.3.- REACTIVOS

- Bismuto (III), disolución patrón. Preparada a partir de nitrato de bismuto (III),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando violeta de pirocatequina como indicador resultó ser  $2,53 \cdot 10^{-3}$  M. A partir de ésta se preparan disoluciones más diluidas.

- Cobalto (II), disolución patrón. Preparada a partir de cloruro de cobalto (II) hexahidratado,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador resultó ser  $6,30 \cdot 10^{-3}$  M. A partir de ésta se preparan disoluciones más diluidas.

- Disolución de AMEDT al 1 %.- Preparada disolviendo la cantidad necesaria de ácido metiletilendiaminotetraacético, AMEDT (R.A.), en agua destilada con ayuda de una disolución saturada de hidróxido sódico. Contrastada con disolución patrón de cinc (II), su concentración resultó ser  $3,26 \cdot 10^{-2}$  M.

- Hidróxido sódico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

- Ácido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1,0 M.

#### 2.4.4.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN, PRIMERA DERIVADA DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS COMPLEJOS Bi(III)-AMEDT Y Co(II)-AMEDT Y DE SU MEZCLA

Se efectúa el registro de los espectros de absorción y de sus primeras derivadas de los complejos Bi(III)-AMEDT, Co(II)-AMEDT, y de la mezcla de ambos, con objeto de encontrar las condiciones óptimas para la determinación de los metales objeto de estudio.

Para ello, se preparan tres disoluciones en tres matraces aforados de 10 ml. En uno de ellos se pone una parte alícuota de disolución patrón de bismuto; en otro se pone una parte alícuota de disolución patrón de cobalto, y en el tercero se ponen partes alícuotas de disolución patrón de bismuto y de disolución patrón de cobalto, y se añaden a cada uno de los matraces 1,5 ml de disolución de AMEDT al 1 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta llevar la disolución a medio neutro, enrasando con agua destilada al volumen final. Las concentraciones finales son: en el matraz número 1, 0,10 mg Bi(III) ml<sup>-1</sup>; en el 2, 0,15 mg Co(II) ml<sup>-1</sup> y en el 3, 0,10 mg Bi(III) ml<sup>-1</sup> y 0,15 mg Co(II) ml<sup>-1</sup>.

Los espectros de absorción se realizan frente a un blanco de disolución de AMEDT en un intervalo de longitud de onda de 200 a 350 nm. Se muestran en la figura 30 y de ella se deduce que los máximos de cada uno de los complejos independientes están muy próximos, a 266 nm para el Bi(III)-AMEDT (figura 30 a) y a 253 nm para el Co(II)-AMEDT (figura 30 b), por lo que al realizar la mezcla de ambos complejos se produce un solapamiento de los máximos, apareciendo uno único a 260 nm (figura 30 c).

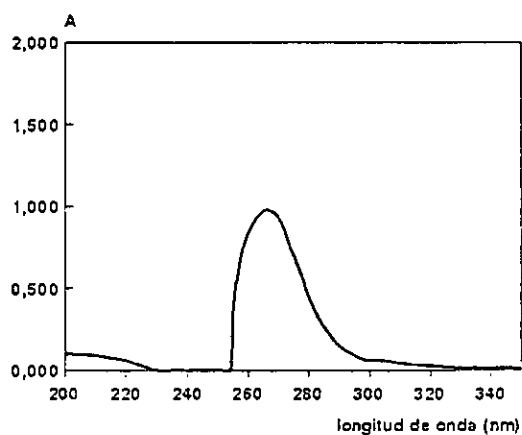
Para poder cuantificar simultáneamente cada uno de los metales

que forman la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT se utiliza el método del punto de anulación (zero-crossing point). Para ello se elige como punto de referencia para cada uno de los componentes de la mezcla aquella longitud de onda para la cual se anula la primera derivada del espectro de absorción del otro componente.

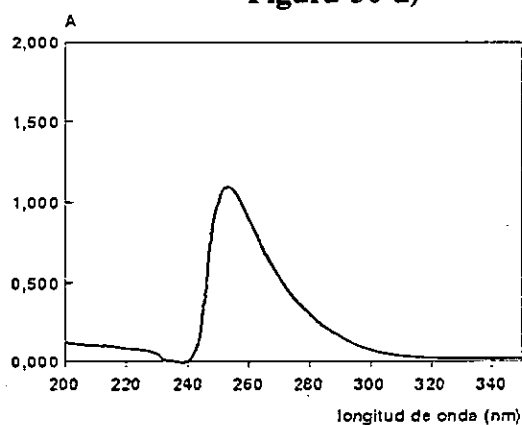
A estas mismas disoluciones y en las condiciones anteriores, se les realiza la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 200 a 350 nm a alta velocidad, usando un  $\Delta\lambda$  de 6,4 nm. Las primeras derivadas se indican en la figura 31. En la figura 31 b) se observa que a una longitud de onda de 253 nm se anula la primera derivada del espectro de absorción del complejo Co(II)-AMEDT. Por lo tanto, en este punto la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de la mezcla de ambos complejos,  $h_1$ , se debe exclusivamente al complejo de bismuto (figura 31 c).

De la misma forma se elige como punto de referencia para cuantificar el cobalto la longitud de onda a la que se anula la primera derivada del espectro de absorción del Bi(III)-AMEDT, 266 nm (figura 31 a). Por lo que en este punto la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de la mezcla de ambos complejos,  $h_2$ , se debe únicamente al complejo de cobalto (figura 31 c).

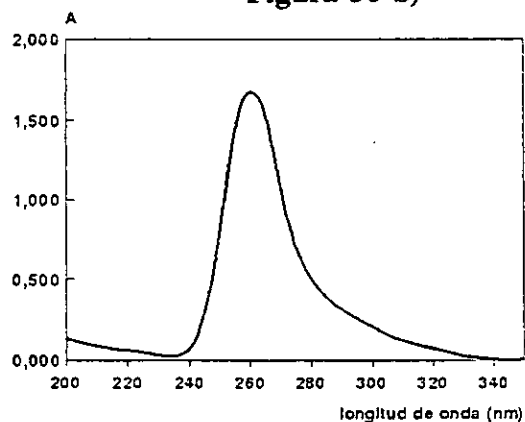
Las medidas de los valores absolutos de la altura de la derivada del espectro de la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT,  $h_1$  (a 253 nm) y  $h_2$  (a 266 nm), son los parámetros usados para medir las concentraciones de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente, como se verá en las curvas de calibrado y en el resto de las experiencias.



**Figura 30 a)**



**Figura 30 b)**



**Figura 30 c)**

**FIGURA 30.-** a) Espectro de absorción del complejo Bi(III)-AMEDT  
 b) Espectro de absorción del complejo Co(II)-AMEDT  
 c) Espectro de absorción de la mezcla de complejos  
 Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT  
 Concentración de Bi (III) = 0,10 mg ml<sup>-1</sup>  
 Concentración de Co (II) = 0,15 mg ml<sup>-1</sup>

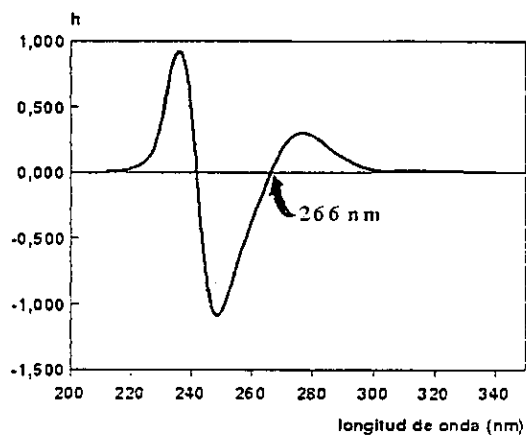


Figura 31 a)

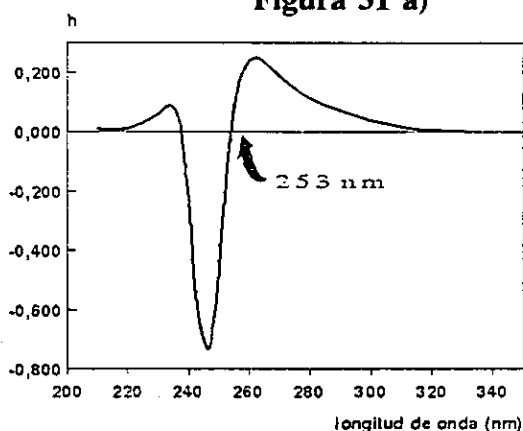


Figura 31 b)

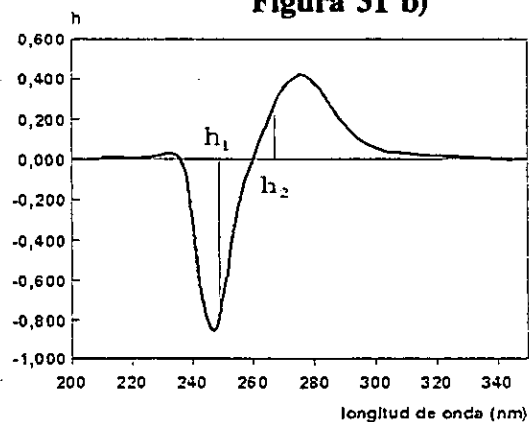


Figura 31 c)

**FIGURA 31.**— a) Primera derivada del espectro de absorción del complejo Bi(III)-AMEDT. b) Primera derivada del espectro de absorción del complejo Co(II)-AMEDT. c) Primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT.

$h_1$ , bismuto y  $h_2$ , cobalto

#### 2.4.5.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto del pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT, se procede en las condiciones que a continuación se indican. En matraces aforados de 10 ml se ponen partes alícuotas de disoluciones patrón de bismuto y de cobalto, se añaden 1,5 ml de disolución de AMEDT al 1 % y gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta obtener una serie de disoluciones que cubran el intervalo más amplio posible de pH, enrasando con agua destilada al volumen final. Se encuentra que para unas concentraciones finales de Bi (III) de  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  y de Co (II) de  $0,15 \text{ mg ml}^{-1}$ , los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  se mantienen constantes entre los valores de pH de 4,0 a 9,0.

Los resultados se indican en la tabla LXXXIX y se representan en la figura 32. Se elige un valor de pH 6,5 para las posteriores determinaciones.

## TABLA LXXXIX

## INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda: 200–350 nm  
Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Bismuto  
Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Cobalto

pH	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
1,0	0,702	0,138
2,0	0,736	0,159
3,0	0,752	0,197
4,0	0,804	0,212
5,0	0,804	0,210
6,0	0,802	0,213
7,0	0,804	0,212
8,0	0,814	0,216
9,0	0,801	0,206
10,0	0,787	0,114
11,0	0,766	0,103
12,0	0,735	0,092



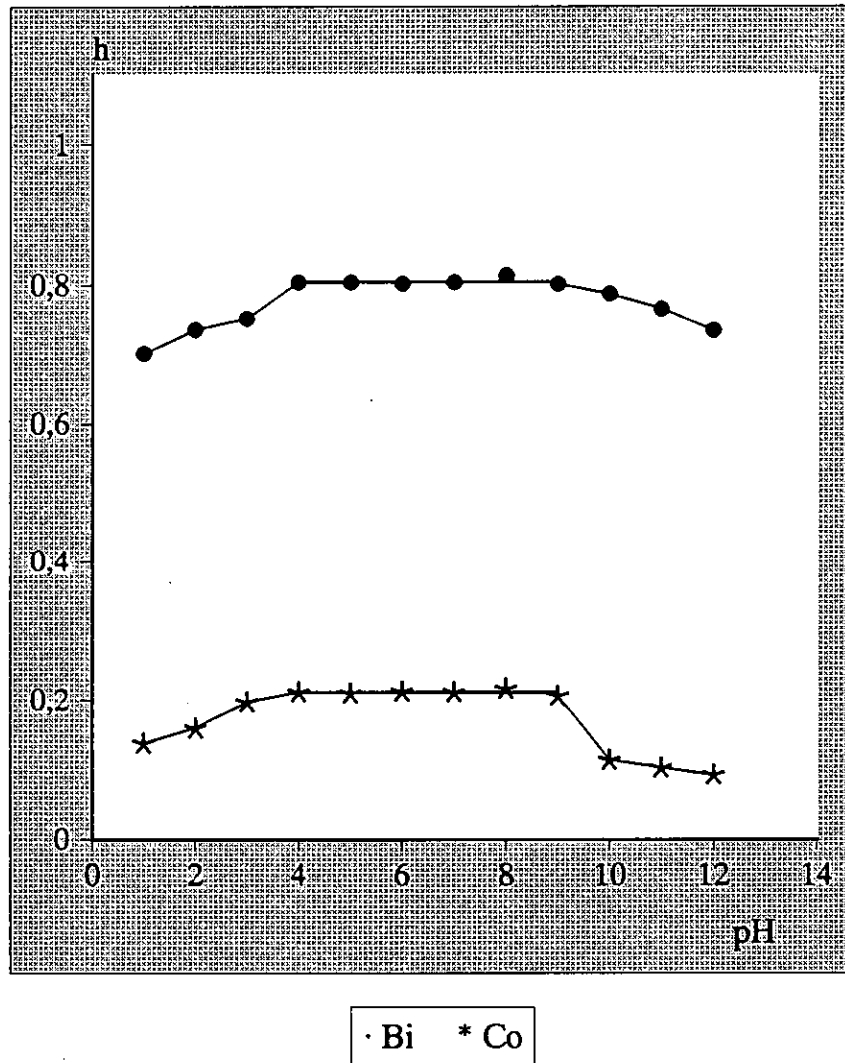


FIGURA 32.- Influencia del pH sobre el valor de las alturas ( $h_1$  y  $h_2$ ) de la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT

#### 2.4.6.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Con el fin de estudiar el efecto que la cantidad de reactivo ejerce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriormente establecidas con una serie de disoluciones de concentraciones finales de bismuto y cobalto de  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  y  $0,15 \text{ mg ml}^{-1}$ , respectivamente, a las que se les adiciona cantidades progresivamente crecientes de disolución de AMEDT al 1 %; se ajustan los respectivos pH de las disoluciones con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) a la zona de trabajo 6,5, enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml.

Se efectúa en las condiciones ya conocidas el registro de la primera derivada y los resultados obtenidos se recogen en la tabla XC y se representan en la figura 33. De ellos se deduce que para complejar el bismuto se necesitan como mínimo 1,0 ml de disolución de AMEDT al 1 %, que a su vez complejan totalmente al cobalto.

También se comprueba que cantidades bastante superiores de disolución de AMEDT no influyen sobre la estabilidad del sistema.

TABLA XC

## INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda: 200–350 nm; pH = 6,5  
Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Bismuto  
Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Cobalto

AM EDT 1 % (ml)	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
0,2	0,697	0,125
0,4	0,729	0,135
0,6	0,749	0,144
0,8	0,783	0,156
1,0	0,813	0,217
1,2	0,818	0,215
1,4	0,811	0,214
1,6	0,810	0,220
1,8	0,815	0,218
2,0	0,798	0,214
2,5	0,809	0,218
3,0	0,815	0,219
4,0	0,808	0,214
5,0	0,812	0,215

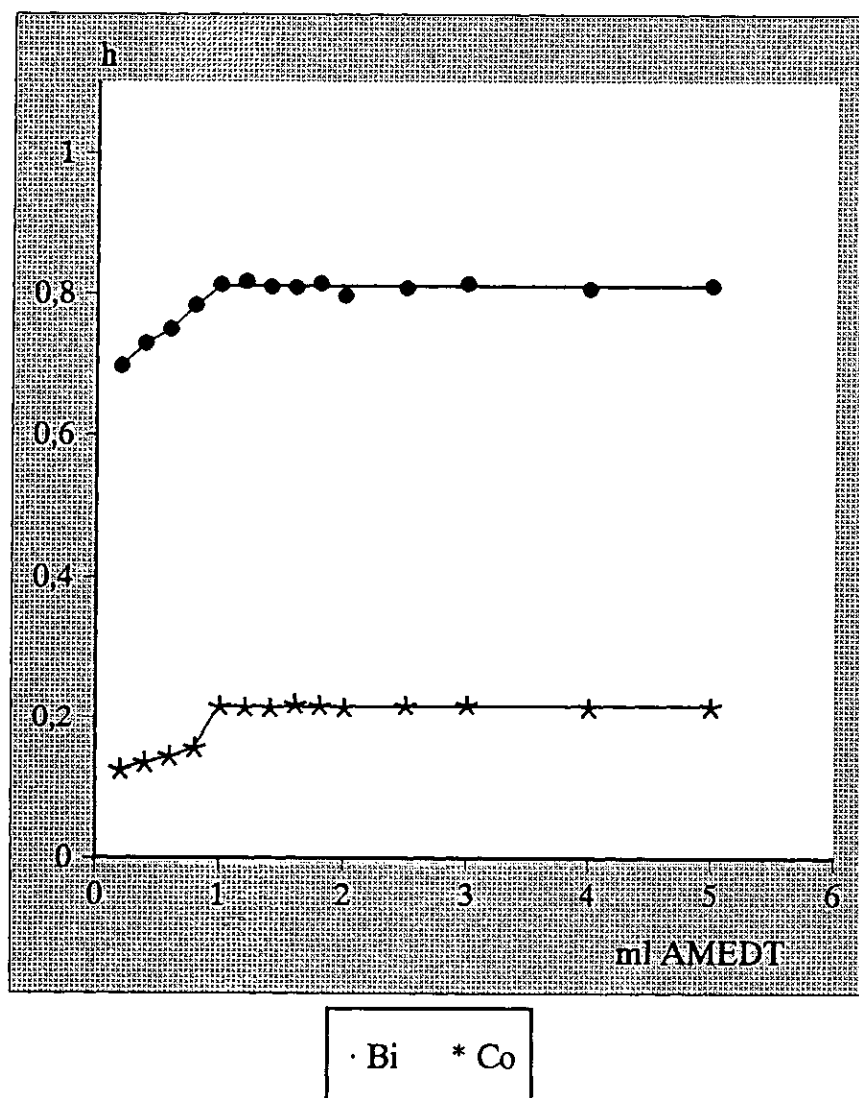


FIGURA 33.- Influencia de la cantidad de reactivo

#### 2.4.7.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, TIEMPO DE CALENTAMIENTO Y TIEMPO

Para estudiar el efecto que la temperatura y el tiempo de calentamiento ejercen sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT, se procede en las condiciones anteriores con una serie de 25 disoluciones; veinte de ellas calentadas durante 1, 3, 5, 7 y 10 min a 40, 60, 80 y 100°C, dejándolas enfriar a temperatura ambiente y enrasando con agua destilada al volumen de 10 ml, siendo la concentración final de bismuto y la de cobalto, 0,10 y 0,15 mg ml<sup>-1</sup>, respectivamente.

Se realiza a todas las disoluciones la primera derivada en las condiciones ya conocidas, obteniendo los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  que se indican en la tabla XCI y los correspondientes a un calentamiento de 5 min se representan en la figura 34. De ellos se deduce que la temperatura y el tiempo de calentamiento no influyen sobre la estabilidad del sistema.

El estudio de la influencia que el tiempo ejerce sobre la estabilidad del sistema se efectúa en las condiciones ya establecidas. Una vez constituida la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT se efectúa la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de quelatos es instantánea. Posteriormente se repite la primera derivada a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos correspondientes a los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  se indican en la tabla XCII y se representan en la figura 35. De ellos se deduce que el sistema formado por los quelatos es estable al menos durante 24 horas.

**TABLA XCI**  
**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE**  
**CALENTAMIENTO**

Intervalo de longitud de onda: 200–350 nm; pH = 6,5  
 Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Bismuto  
 Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Cobalto

Temperatura (°C)	Tiempo cal. (min)	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
20	1	0,809	0,218
20	3	0,807	0,213
20	5	0,808	0,215
20	7	0,808	0,213
20	10	0,807	0,214
40	1	0,806	0,217
40	3	0,803	0,217
40	5	0,806	0,214
40	7	0,815	0,205
40	10	0,805	0,203
60	1	0,806	0,222
60	3	0,808	0,222
60	5	0,807	0,217
60	7	0,812	0,213
60	10	0,812	0,216
80	1	0,807	0,214
80	3	0,807	0,210
80	5	0,809	0,217
80	7	0,804	0,210
80	10	0,798	0,205
100	1	0,800	0,210
100	3	0,799	0,207
100	5	0,810	0,216
100	7	0,805	0,216
100	10	0,806	0,214

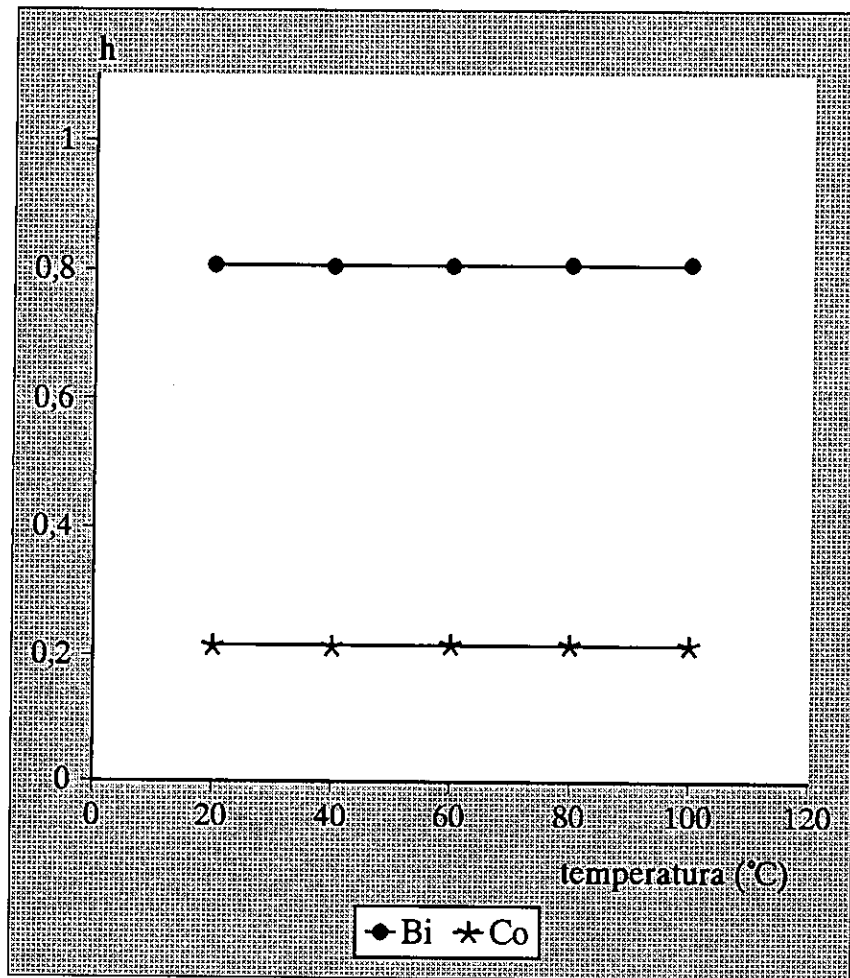


FIGURA 34.- Influencia de la temperatura a los 5 min de calentamiento

TABLA XCII

## INFLUENCIA DEL TIEMPO

Intervalo de longitud de onda: 200-350 nm; pH = 6,5  
Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Bismuto  
Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Cobalto

Tiempo (min)	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
0	0,809	0,218
1	0,809	0,218
3	0,807	0,213
5	0,807	0,215
7	0,808	0,213
10	0,807	0,214
15	0,808	0,215
30	0,808	0,215
60	0,809	0,218
120	0,807	0,213
180	0,808	0,215
-	-	-
300	0,806	0,213
-	-	-
-	-	-
-	-	-
1440	0,809	0,218



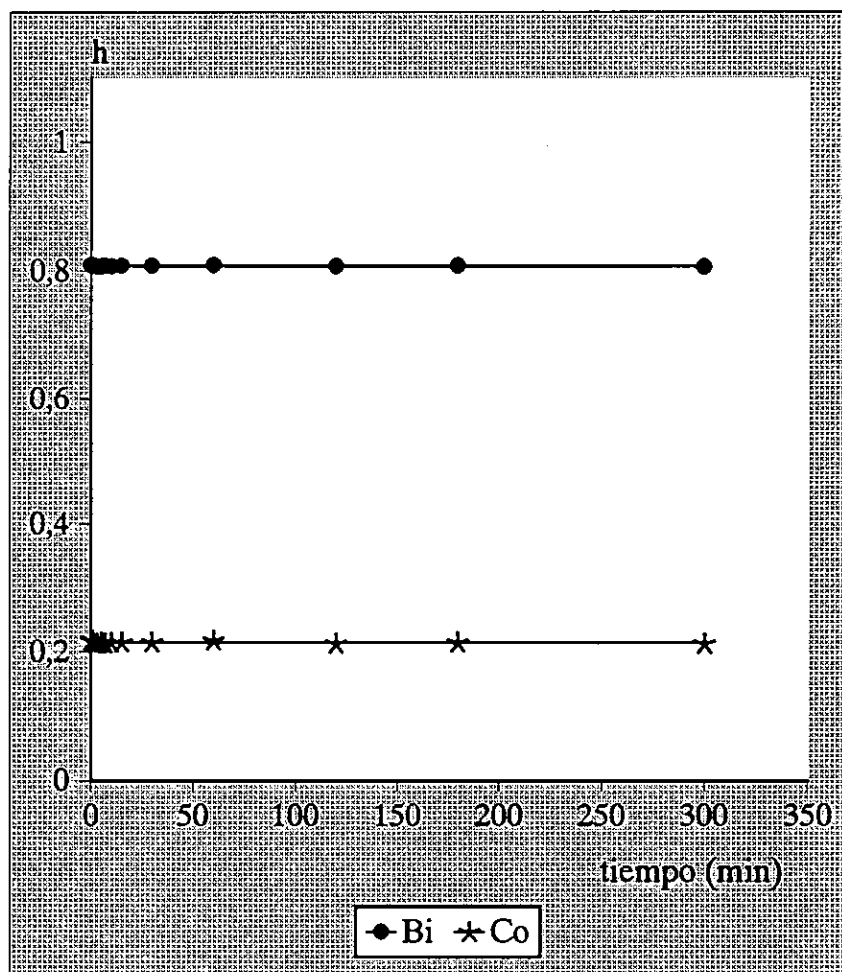


FIGURA 35.- Influencia del tiempo

#### 2.4.8.- CURVA DE CALIBRADO PARA BISMUTO (III) EN LAS MEZCLAS BISMUTO(III)-AMEDT Y COBALTO(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el bismuto (III) manteniendo constante la concentración de cobalto (II), en la cual se representa el parámetro  $h_1$  (valor absoluto de la altura de la derivada del espectro de la mezcla de complejos, expresado en unidades arbitrarias, a  $\lambda = 253$  nm) frente a la concentración de bismuto (III).

Para ello, se prepara una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de bismuto (III) y 1,0 ml de disolución patrón de cobalto (II) de  $1,50 \text{ mg ml}^{-1}$  en matraces aforados de 10 ml; se añade cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, se ajusta el pH a 6,5 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y se enrasa con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de una disolución preparada en las mismas condiciones que las anteriores pero sin contener ninguno de los iones.

Los valores del parámetro  $h_1$  obtenidos se recogen en la tabla XCIV y se representan en la figura 36. Estos datos se ajustan al modelo de recta  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,638 \pm 0,002$$

$$b = 1,683 \pm 0,013$$

$$r = 0,9996$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_1 = 0,638 + 1,683 \cdot \text{Conc} [\text{mg Bi(III) ml}^{-1}]$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $h_1$ /concentración de bismuto (III) es lineal para las disoluciones de la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT entre los límites de concentración 0,04 y 0,20 mg Bi(III) ml<sup>-1</sup>; siendo la concentración de cobalto (II) constante e igual a 0,15 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución  $t$  de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} \gg t_{\text{Student}}$ , el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Dada la bondad del ajuste, este valor tan alto del parámetro  $h_1$  correspondiente a una concentración cero puede ser debido a un error sistemático, no achacable a los complejos.

A continuación, y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla XCIII) correspondiente al ajuste de una recta  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$ , por lo tanto el ajuste realizado es válido para la recta de calibrado del complejo de bismuto (III).

TABLA XCIII

TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Bi(III)-AMEDT

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 2,74 \cdot 10^{-3}$	1	$MC_R = 2,74 \cdot 10^{-3}$
Residuos	$SC_r = 3,30 \cdot 10^{-5}$	7	$\sigma^2 = 4,71 \cdot 10^{-6}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 =$ $= 2,77 \cdot 10^{-3}$	8	

$$F_{\text{calculada}} = 582,11$$

$$F_{\text{Snedecor}}(1, 7, 0,05) = 5,59$$

$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

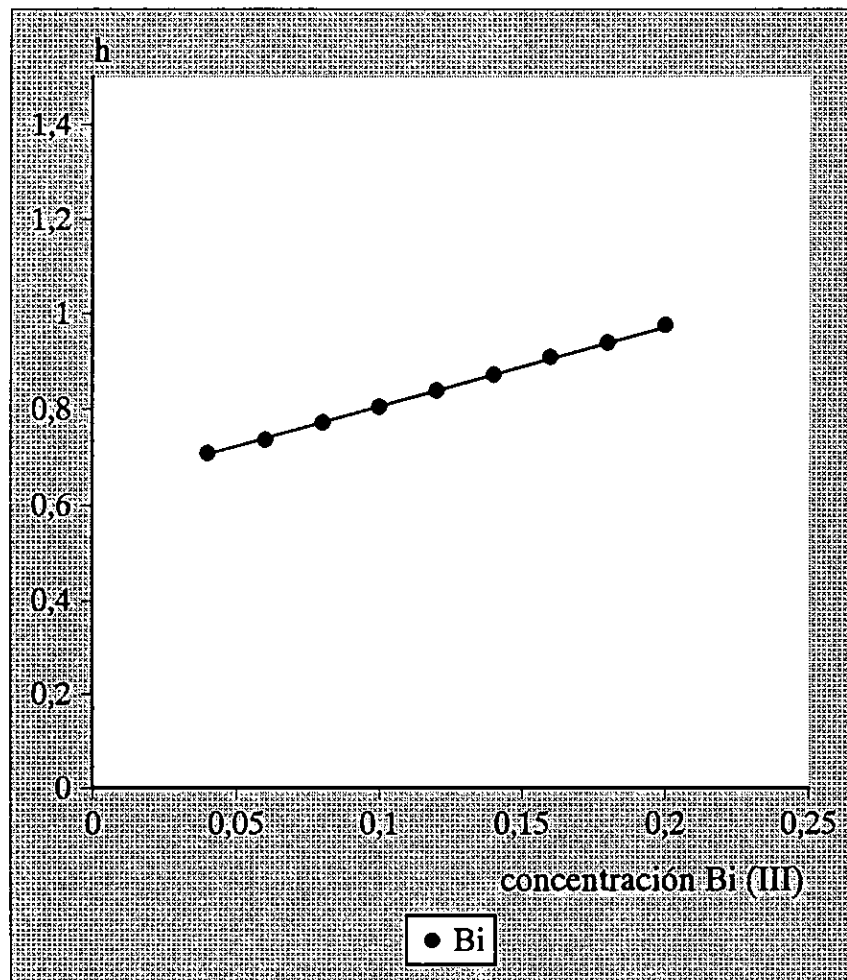
TABLA XCIV

VARIACIÓN DE  $h_1$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO  
DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA Bi(III)-AMEDT Y  
Co(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE BISMUTO

Intervalo de longitud de onda: 200-350 nm

Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>      pH = 6,5

Bi (III) (mg ml <sup>-1</sup> )	$h_1$
0,01	0,689
0,02	0,695
0,03	0,703
0,04	0,709
0,06	0,737
0,08	0,773
0,10	0,806
0,12	0,840
0,14	0,872
0,16	0,909
0,18	0,940
0,20	0,977
0,22	0,990
0,24	0,996



**FIGURA 36.-** Curva de calibrado para Bi (III) en la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT  
Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>  
pH = 6,5

#### 2.4.9.- CURVA DE CALIBRADO PARA COBALTO (II) EN LAS MEZCLAS BISMUTO(III)-AMEDT Y COBALTO(II)-AMEDT

Se construye una curva de calibrado para el cobalto (II) manteniendo constante la concentración de bismuto (III), donde se representa el parámetro  $h_2$  (valor absoluto de la altura de la derivada del espectro, expresado en unidades arbitrarias, de la mezcla de complejos a  $\lambda = 266$  nm) frente a la concentración de cobalto (II).

Con esta finalidad se preparan una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de cobalto (II) y 1,0 ml de disolución patrón de bismuto (III) de  $1,00 \text{ mg ml}^{-1}$  en matraces aforados de 10 ml, añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, ajustando el pH a 6,5 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos para cada disolución se obtiene en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de una disolución preparada bajo las mismas condiciones que las anteriores pero sin contener ninguno de los iones.

Los valores obtenidos del parámetro  $h_2$  se encuentran en la tabla XCVI y se representan en la figura 37. Estos datos se ajustan al modelo de recta  $y = a + bx$  (véase el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos), obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,084 \pm 0,002$$

$$b = 0,911 \pm 0,011$$

$$r = 0,9992$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_2 = 0,084 + 0,911 \cdot \text{Conc [mg Co(II) ml}^{-1}\text{]}$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación  $h_2$ /concentración de cobalto (II) es lineal para las disoluciones de la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT entre los límites de concentración 0,06 y 0,24 mg Co(II) ml<sup>-1</sup>; siendo la concentración de bismuto (III) constante e igual a 0,10 mg ml<sup>-1</sup>.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución  $t$  de Student. Dado que la  $t_{\text{calculada}} > t_{\text{Student}}$ , el valor de la ordenada en el origen no es despreciable, con lo cual se da por válido el ajuste de los datos experimentales al modelo de recta  $y = a + bx$ .

Se aplica el test de Arley al valor de la ordenada en el origen y se obtiene que la  $t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$ , por lo que se concluye que el valor de la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero.

$$t'_{\text{calculada}} = 2,020$$

$$t_{\text{Student}} = 4,032$$

$$t'_{\text{calculada}} < t_{\text{Student}}$$

A continuación, y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos, se construye la tabla ANOVA (tabla XCV) correspondiente al ajuste de una recta  $y = a + bx$ . Se obtiene que  $F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$ , por lo tanto el ajuste realizado es válido para la recta de calibrado correspondiente al complejo de cobalto (II).



## TABLA XCV

**TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO  
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Co(II)-AMEDT**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 4,80 \cdot 10^{-4}$	1	$MC_R = 4,80 \cdot 10^{-4}$
Residuos	$SC_r = 2,00 \cdot 10^{-5}$	5	$\sigma^2 = 4,00 \cdot 10^{-6}$
Total	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 =$ $= 5,00 \cdot 10^{-4}$	6	

$$F_{\text{calculada}} = 119,96$$

$$F_{\text{Snedecor}} (1, 5, 0,05) = 6,61$$

$$F_{\text{calculada}} > 4F_{\text{Snedecor}}$$

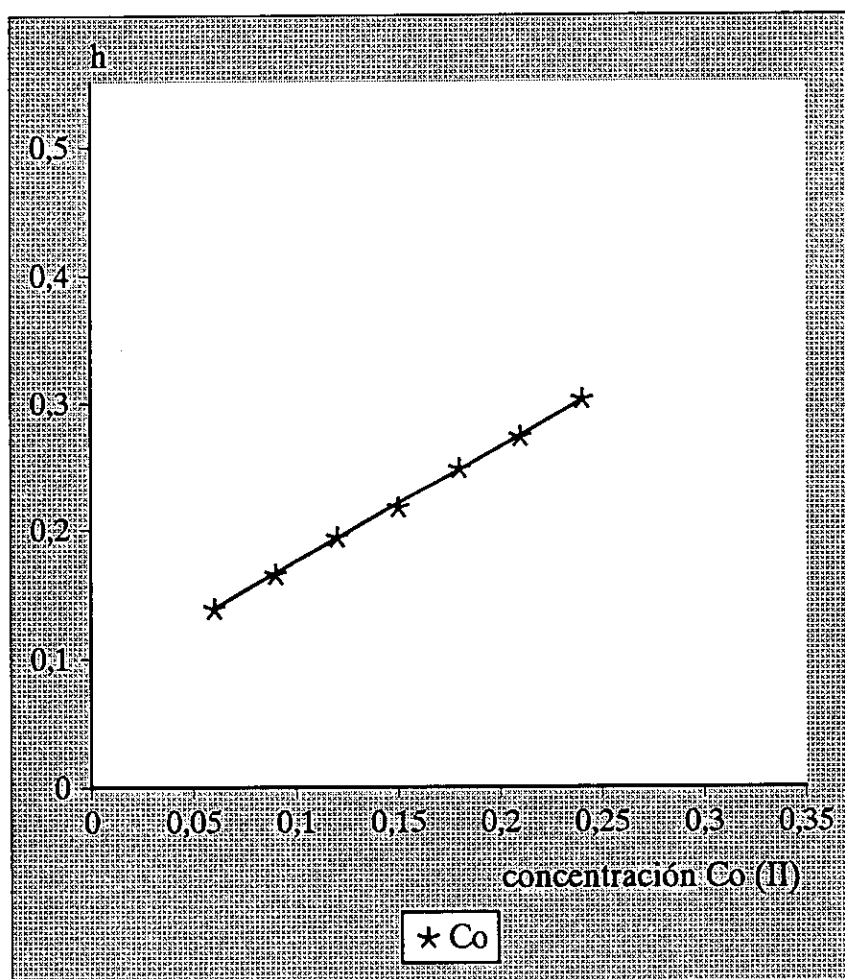
TABLA XCVI

VARIACIÓN DE  $h_2$  EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO  
DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA Bi(III)-AMEDT Y  
Co(II)-AMEDT, CON LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO

Intervalo de longitud de onda: 200-350 nm

Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>      pH = 6,5

Co (II) (mg ml <sup>-1</sup> )	$h_2$
0,02	0,090
0,03	0,111
0,05	0,129
0,06	0,139
0,09	0,165
0,12	0,194
0,15	0,217
0,18	0,249
0,21	0,274
0,24	0,303
0,27	0,311
0,30	0,317



**FIGURA 37.-** Curva de calibrado para Co (II) en la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT  
 Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>  
 pH = 6,5

#### 2.4.10.- REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para llevar a cabo esta experiencia se prepara una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo una concentración de  $0,08 \text{ mg ml}^{-1}$  de Bi (III) y de  $0,08 \text{ mg ml}^{-1}$  de Co (II), 1,5 ml de disolución de AMEDT al 1 %, gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) hasta  $\text{pH} = 6,5$  y se enrasa con agua destilada al volumen final.

Se preparan otras tres series semejantes, de concentraciones  $0,13 \text{ mg ml}^{-1}$  de Bi (III) y  $0,11 \text{ mg ml}^{-1}$  de Co (II);  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  de Bi (III) y  $0,15 \text{ mg ml}^{-1}$  de Co (II); y  $0,15 \text{ mg ml}^{-1}$  de Bi (III) y  $0,19 \text{ mg ml}^{-1}$  de Co (II), con cantidades suficientes de disolución de AMEDT al 1 %.

Se les realiza a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución de AMEDT de concentración similar a la de las muestras leídas. Los resultados correspondientes a todos los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  se recogen en las tablas XCVII y XCVIII.

**TABLA XCVII**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (I)**

SERIE A: 0,08 mg ml <sup>-1</sup> Bi (III) y 0,08 mg ml <sup>-1</sup> Co (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
0,749	0,002	0,091	0,001
0,761	0,010	0,090	0,002
0,759	0,008	0,093	0,001
0,745	0,006	0,091	0,001
0,756	0,005	0,094	0,002
0,755	0,004	0,093	0,001
0,741	0,010	0,092	0,000
0,743	0,008	0,093	0,001
0,746	0,005	0,092	0,000
0,756	0,005	0,094	0,002
$\bar{x} = 0,751$		$\bar{x} = 0,092$	
SERIE B: 0,13 mg ml <sup>-1</sup> Bi (III) y 0,11 mg ml <sup>-1</sup> Co (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
0,852	0,000	0,150	0,006
0,850	0,002	0,140	0,004
0,849	0,003	0,143	0,001
0,852	0,000	0,150	0,006
0,852	0,000	0,142	0,002
0,853	0,001	0,145	0,001
0,851	0,001	0,141	0,003
0,853	0,001	0,141	0,003
0,852	0,000	0,140	0,004
0,852	0,000	0,145	0,001
$\bar{x} = 0,852$		$\bar{x} = 0,144$	

**TABLA XCVIII**  
**REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (II)**

SERIE C: 0,10 mg ml <sup>-1</sup> Bi (III) y 0,15 mg ml <sup>-1</sup> Co (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
0,804	0,004	0,212	0,000
0,806	0,002	0,217	0,005
0,815	0,007	0,205	0,007
0,804	0,004	0,210	0,002
0,801	0,007	0,206	0,006
0,811	0,003	0,214	0,002
0,813	0,005	0,217	0,005
0,809	0,001	0,218	0,006
0,805	0,003	0,205	0,007
0,807	0,001	0,214	0,002
$\bar{x} = 0,808$		$\bar{x} = 0,212$	
SERIE D: 0,15 mg ml <sup>-1</sup> Bi (III) y 0,19 mg ml <sup>-1</sup> Co (II)			
h <sub>1</sub>	Desviación	h <sub>2</sub>	Desviación
0,885	0,000	0,345	0,005
0,874	0,011	0,341	0,001
0,894	0,009	0,336	0,004
0,884	0,001	0,333	0,007
0,885	0,000	0,346	0,006
0,875	0,010	0,341	0,001
0,893	0,008	0,336	0,004
0,884	0,001	0,335	0,005
0,890	0,005	0,344	0,004
0,881	0,004	0,340	0,000
$\bar{x} = 0,885$		$\bar{x} = 0,340$	

### 2.4.10.1.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Se aplica el cálculo estadístico, indicado en el apartado de ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis Doctoral, a las disoluciones de las mezclas de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT, utilizando los valores de los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  obtenidos en la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada serie, con el fin de determinar la precisión del método empleado.

Se obtienen los siguientes resultados:

#### SERIE A: 0,08 mg ml<sup>-1</sup> Bi (III)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 7,14 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 2,26 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,751 \pm 0,016 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,751 \pm 0,005 \\ e_r &= \pm 0,67 \%\end{aligned}$$

#### SERIE A: 0,08 mg ml<sup>-1</sup> Co (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,34 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 4,23 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,092 \pm 0,003 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,092 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 1,09 \%\end{aligned}$$

#### SERIE B: 0,13 mg ml<sup>-1</sup> Bi (III)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 1,26 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 4,00 \cdot 10^{-4} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,852 \pm 0,003 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,852 \pm 0,001 \\ e_r &= \pm 0,12 \%\end{aligned}$$

SERIE B: 0,11 mg ml<sup>-1</sup> Co (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 3,77 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,19 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,144 \pm 0,009 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,144 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 2,08 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 0,10 mg ml<sup>-1</sup> Bi (III)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 4,43 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,40 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,808 \pm 0,010 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,808 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 0,37 \%\end{aligned}$$

SERIE C: 0,15 mg ml<sup>-1</sup> Co (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 5,07 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,60 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,212 \pm 0,011 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,212 \pm 0,004 \\ e_r &= \pm 1,89 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 0,15 mg ml<sup>-1</sup> Bi (III)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 6,72 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 2,13 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,885 \pm 0,015 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,885 \pm 0,005 \\ e_r &= \pm 0,56 \%\end{aligned}$$

SERIE D: 0,19 mg ml<sup>-1</sup> Co (II)

$$\begin{aligned}\sigma &= \pm 4,52 \cdot 10^{-3} & \sigma_m &= \pm 1,43 \cdot 10^{-3} \\ \bar{x} \pm \sigma \cdot t &= 0,340 \pm 0,010 & \bar{x} \pm \sigma_m \cdot t &= 0,340 \pm 0,003 \\ e_r &= \pm 0,88 \%\end{aligned}$$



Todas las medidas dentro de cada serie, deben encontrarse con un 95 % de probabilidad entre los valores:

Serie	$h_1$	$h_2$
A	0,735 – 0,767	0,089 – 0,095
B	0,849 – 0,855	0,135 – 0,153
C	0,798 – 0,818	0,201 – 0,223
D	0,870 – 0,900	0,330 – 0,350

El verdadero valor medio con un 95 % de probabilidad, debe encontrarse para cada serie en el intervalo:

Serie	$h_1$	$h_2$
A	0,746 – 0,756	0,091 – 0,093
B	0,851 – 0,853	0,141 – 0,147
C	0,805 – 0,811	0,208 – 0,216
D	0,880 – 0,890	0,337 – 0,343

El porcentaje de error encontrado para cada serie es bueno, inferior a otros admitidos como válidos en el análisis fotométrico.

#### 2.4.11.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones comunes que pueden afectar a la determinación simultánea de bismuto (III) y cobalto (II), usando la primera derivada del espectro de absorción, en la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT, se procede del modo siguiente:

Se pasan partes alícuotas de las disoluciones de bismuto y cobalto conteniendo 0,10 mg Bi(III) ml<sup>-1</sup> y 0,15 mg Co(II) ml<sup>-1</sup> a matraces aforados de 10 ml, adicionando los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 1,5 ml de disolución de AMEDT al 1 %; se lleva el pH a un valor de 6,5, añadiendo gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y se enrasa con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla se realiza en las condiciones ya conocidas en un intervalo de longitud de onda de 200 a 350 nm con un  $\Delta\lambda = 6,4$  nm, empleando como blanco una disolución de AMEDT de concentración similar a la de las muestras preparadas.

En las tablas IC y C se indican los valores de los parámetros obtenidos, correspondientes a los diferentes aniones y cationes, respectivamente; donde  $h_1$  es la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de absorción a una longitud de onda de 253 nm y  $h_2$  la altura en valor absoluto de la derivada del espectro de absorción a una longitud de onda de 266 nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados obtenidos se deduce que la presencia de sulfato, tiosulfato y nitrato interfiere la primera derivada del espectro de absorción de

---

la mezcla a partir de una concentración  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$ ; mientras nitrito, wolframato, yoduro y molibdato lo hacen a partir de una concentración  $0,01 \text{ mg ml}^{-1}$  y fosfato y cromato, a partir de una concentración  $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$ .

En el estudio relativo a los cationes se encuentra interferencia a partir de una concentración  $0,10 \text{ mg ml}^{-1}$  para magnesio (II), estroncio (II), y cinc (II); a partir de una concentración  $0,01 \text{ mg ml}^{-1}$  para mercurio (II), níquel (II), cerio (IV) y plomo (II); a partir de una concentración  $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$  para cadmio (II), aluminio (III), cerio (III), hierro (III), cromo (III) y cobre (II), y a partir de una concentración  $0,0001 \text{ mg ml}^{-1}$  para cromo (II) y manganeso (II).

TABLA IC

## INTERFERENCIAS DE ANIONES

Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Bismuto  
 Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Cobalto  
 Intervalo de longitud de onda: 200–350 nm; pH = 6,5

Anión	Adicionado como sal	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
Bromuro	Sódica	1,00	0,804	0,205
Fluoruro	Sódica	1,00	0,818	0,202
Carbonato	Sódica	1,00	0,809	0,209
Oxalato	Sódica	1,00	0,810	0,201
Acetato	Sódica	1,00	0,809	0,211
Sulfocianuro	Sódica	1,00	0,801	0,206
Tetraborato	Sódica	1,00	0,798	0,204
Cloruro	Sódica	1,00	0,809	0,218
Sulfato	Sódica	0,10	0,806	0,205
Tiosulfato	Sódica	0,10	0,809	0,206
Nitrato	Sódica	0,10	0,811	0,214
Nitrito	Sódica	0,01	0,805	0,210
Wolframato	Sódica	0,01	0,817	0,201
Molibdato	Sódica	0,01	0,801	0,206
Yoduro	Sódica	0,01	0,809	0,210
Fosfato	Sódica	0,001	0,806	0,217
Cromato	Potásica	0,001	0,805	0,207

TABLA C

## INTERFERENCIAS DE CATIONES

Concentración de Bi (III): 0,10 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>1</sub>, Bismuto  
 Concentración de Co (II): 0,15 mg ml<sup>-1</sup>; h<sub>2</sub>, Cobalto  
 Intervalo de longitud de onda: 200-350 nm; pH = 6,5

Catión	Adicionado como	Concentración (mg ml <sup>-1</sup> )	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>
Calcio (II)	Cloruro	1,00	0,807	0,210
Sodio (I)	Cloruro	1,00	0,809	0,218
Potasio (I)	Cloruro	1,00	0,810	0,217
Litio (I)	Cloruro	1,00	0,804	0,215
Bario (II)	Cloruro	1,00	0,818	0,205
Amonio (I)	Cloruro	1,00	0,806	0,219
Magnesio (II)	Cloruro	0,10	0,817	0,217
Estroncio (II)	Cloruro	0,10	0,805	0,205
Cinc (II)	Cloruro	0,10	0,804	0,213
Mercurio (II)	Cloruro	0,01	0,800	0,210
Níquel (II)	Cloruro	0,01	0,814	0,216
Cerio (IV)	Sulfato	0,01	0,813	0,214
Plomo (II)	Acetato	0,01	0,811	0,205
Cadmio (II)	Cloruro	0,001	0,806	0,217
Aluminio (III)	Cloruro	0,001	0,809	0,209
Cerio (III)	Cloruro	0,001	0,805	0,205
Hierro (III)	Cloruro	0,001	0,818	0,204
Cromo (III)	Nitrato	0,001	0,804	0,210
Cobre (II)	Cloruro	0,001	0,804	0,214
Cromo (II)	Cloruro	0,0001	0,806	0,207
Manganeso (II)	Cloruro	0,0001	0,809	0,211

#### 2.4.12.- MÉTODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN DE MEZCLAS DE Bi (III) Y Co (II) POR EL MÉTODO "ZERO-CROSSING" APLICADO A LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

##### APARATOS:

Espectrofotómetro capacitado para derivar espectros de absorción  
Medidor de pH

##### REACTIVOS:

AMEDT, disolución acuosa al 1 %  
Cobalto (II), disolución patrón  
Bismuto (III), disolución patrón  
Ácido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 M)  
Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 M)

##### PROCEDIMIENTO:

Pasar a un matraz aforado de 10 ml una parte alícuota de la disolución de la muestra, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,04 y 0,20 mg ml<sup>-1</sup> de Bi (III) y entre 0,06 y 0,24 mg ml<sup>-1</sup> de Co (II). Añadir cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, ajustar el pH a 6,5 con disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada del espectro de

absorción en el intervalo de 200–350 nm con un  $\Delta\lambda = 6,4$  nm, utilizando como referencia blanco de una disolución preparada en las mismas condiciones que las muestras pero sin contener ninguno de los iones estudiados y obtener los valores absolutos de las alturas encontradas a las longitudes de onda 253 y 266 nm,  $h_1$  y  $h_2$ , correspondientes al complejo de bismuto y al de cobalto, respectivamente.

Para calcular la concentración de ambos metales es necesario realizar previamente curvas de calibrado para bismuto (III) y para cobalto (II), con disoluciones de concentración conocida.

#### 2.4.13.- COMPARACIÓN CON OTRO MÉTODO

Con la finalidad de verificar su validez, el método propuesto se aplica a la determinación de los metales objeto de estudio en diversos medios y se realiza un estudio comparativo de los resultados con los obtenidos por un procedimiento de espectrofotometría de absorción atómica.

Para ello se preparan 4 matrices diferentes conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio en disolución, así como de otros cationes, previamente estudiados, en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

De estas matrices se toman partes alícuotas, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,04 y 0,20 mg ml<sup>-1</sup> de Bi (III) y entre 0,06 y 0,24 mg ml<sup>-1</sup> de Co (II), añadiendo cantidad suficiente de disolución de AMEDT al 1 %, ajustando el pH a 6,5 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 M) y/o hidróxido sódico (0,1 M) y se enrasa con agua

destilada al volumen final de 10 ml.

Se efectúa el registro de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT y se determinan los valores de los parámetros  $h_1$  y  $h_2$  frente a un blanco de disolución de AMEDT de igual concentración que la utilizada en las muestras leídas con un  $\Delta\lambda = 6,4$  nm, obteniendo el valor de los mismos a unas longitudes de onda de 253 y 266 nm, correspondientes al complejo de bismuto y al de cobalto, respectivamente.

Posteriormente, aplicando las ecuaciones de las rectas de regresión, se calculan las concentraciones de los cationes objeto de estudio. Los datos obtenidos se recogen en las tablas CI, CIV, CVII y CX.

Se prepara igual número de muestras de las mismas matrices para la determinación de la concentración de cobalto por espectrofotometría de absorción atómica.

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380, equipado con lámparas de cátodo hueco de la misma casa comercial. Las condiciones de operación utilizadas fueron las siguientes:

Metal	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Sensibilidad ( $\text{mg l}^{-1}$ )
Co	240,7	0,2	0,12



Los resultados obtenidos se recogen en las tablas CII, CV, CVIII y CXI.

Se realiza un estudio estadístico comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios obtenidos para cada serie, con el fin de verificar si ambos conducen a los mismos valores de concentración de cobalto (II). Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y tests estadísticos de la presente Tesis Doctoral.

Los resultados obtenidos para las diferentes matrices se resumen en las tablas CIII, CVI, CIX y CXII.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que los dos métodos son comparables.

**TABLA CI**  
**ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA**

MATRIZ 1

COMPOSICIÓN: 26,32 % Bi<sup>3+</sup>; 39,47 % Co<sup>2+</sup>;  
13,16 % Ca<sup>2+</sup>; 21,05 % Li<sup>+</sup>

$h_2$	[Co <sup>2+</sup> ]
0,217	0,15
0,219	0,15
0,209	0,14
0,217	0,15
0,213	0,14
0,218	0,15
0,217	0,15
0,218	0,15
0,208	0,14
0,208	0,14

$\bar{x}_{\text{Co}} = 0,15$

## TABLA CII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 1

[Co <sup>2+</sup> ]
0,16
0,16
0,14
0,17
0,15
0,17
0,16
0,16
0,15
0,16
$\bar{x}_{\text{Co}} = 0,16$

**TABLA CIII**  
**ESTUDIO ESTADÍSTICO**

MATRIZ 1: COBALTO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,72 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 9,05 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 7,20 \cdot 10^{-4}$	1	$V_1 = 7,20 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A - B = 1,00 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 5,56 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 3,33 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,732$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA CIV

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 2

COMPOSICIÓN: 5,71 % Bi<sup>3+</sup>; 8,57 % Co<sup>2+</sup>;  
57,14 % Na<sup>+</sup>; 28,57 % K<sup>+</sup>

$h_2$	[Co <sup>2+</sup> ]
0,217	0,15
0,204	0,13
0,219	0,15
0,210	0,14
0,222	0,15
0,215	0,14
0,215	0,14
0,219	0,15
0,216	0,14
0,218	0,15
$\bar{x}_{Co} = 0,14$	

## TABLA CV

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 2

[Co <sup>2+</sup> ]
0,14
0,15
0,16
0,15
0,16
0,16
0,14
0,15
0,16
0,17
$\bar{x}_{bCo} = 0,15$

## TABLA CVI

## ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ 2: COBALTO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,78 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 9,37 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 5,00 \cdot 10^{-4}$	1	$V_t = 5,00 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A-B = 1,28 \cdot 10^{-3}$	18	$V_e = 7,11 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 3,77 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,628$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA CVII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 3

COMPOSICIÓN: 37,31 % Bi<sup>3+</sup>; 55,97 % Co<sup>2+</sup>;  
3,73 % Pb<sup>2+</sup>; 2,99 % Hg<sup>2+</sup>

$h_2$	[Co <sup>2+</sup> ]
0,215	0,14
0,216	0,14
0,218	0,15
0,217	0,15
0,217	0,15
0,219	0,15
0,218	0,15
0,217	0,15
0,218	0,15
0,220	0,15

$\bar{x}_{Co} = 0,15$



## TABLA CVIII

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 3

[Co <sup>2+</sup> ]
0,15
0,14
0,16
0,15
0,16
0,16
0,14
0,16
0,16
0,14
$\bar{x}_{bCo} = 0,15$

**TABLA CIX**  
**ESTUDIO ESTADÍSTICO**

MATRIZ 3: COBALTO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,00 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 5,26 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 8,00 \cdot 10^{-5}$	1	$V_t = 8,00 \cdot 10^{-5}$
Variación del error experimental	$A - B = 9,20 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 5,11 \cdot 10^{-5}$

$$d = 0,004$$

$$\sigma_d = 3,20 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp}} = 1,119$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$

## TABLA CX

## ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

MATRIZ 4

COMPOSICIÓN: 29,41 % Bi<sup>3+</sup>; 44,12 % Co<sup>2+</sup>;  
23,53 % Sr<sup>2+</sup>; 2,94 % Ni<sup>2+</sup>

$h_2$	[Co <sup>2+</sup> ]
0,208	0,14
0,210	0,14
0,211	0,14
0,209	0,14
0,206	0,13
0,214	0,14
0,213	0,14
0,210	0,14
0,210	0,14
0,206	0,13
$\bar{x}_{aCo} = 0,14$	

## TABLA CXI

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ 4

[Co <sup>2+</sup> ]
0,16
0,14
0,15
0,16
0,15
0,15
0,16
0,16
0,15
0,16
$\bar{x}_{bCo} = 0,15$

## TABLA CXII

## ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ 4: COBALTO (II)

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = 1,88 \cdot 10^{-3}$	19	$V_T = 9,89 \cdot 10^{-5}$
Variación de los tratamientos	$B = 1,28 \cdot 10^{-3}$	1	$V_1 = 1,28 \cdot 10^{-3}$
Variación del error experimental	$A-B = 6,00 \cdot 10^{-4}$	18	$V_e = 3,33 \cdot 10^{-5}$

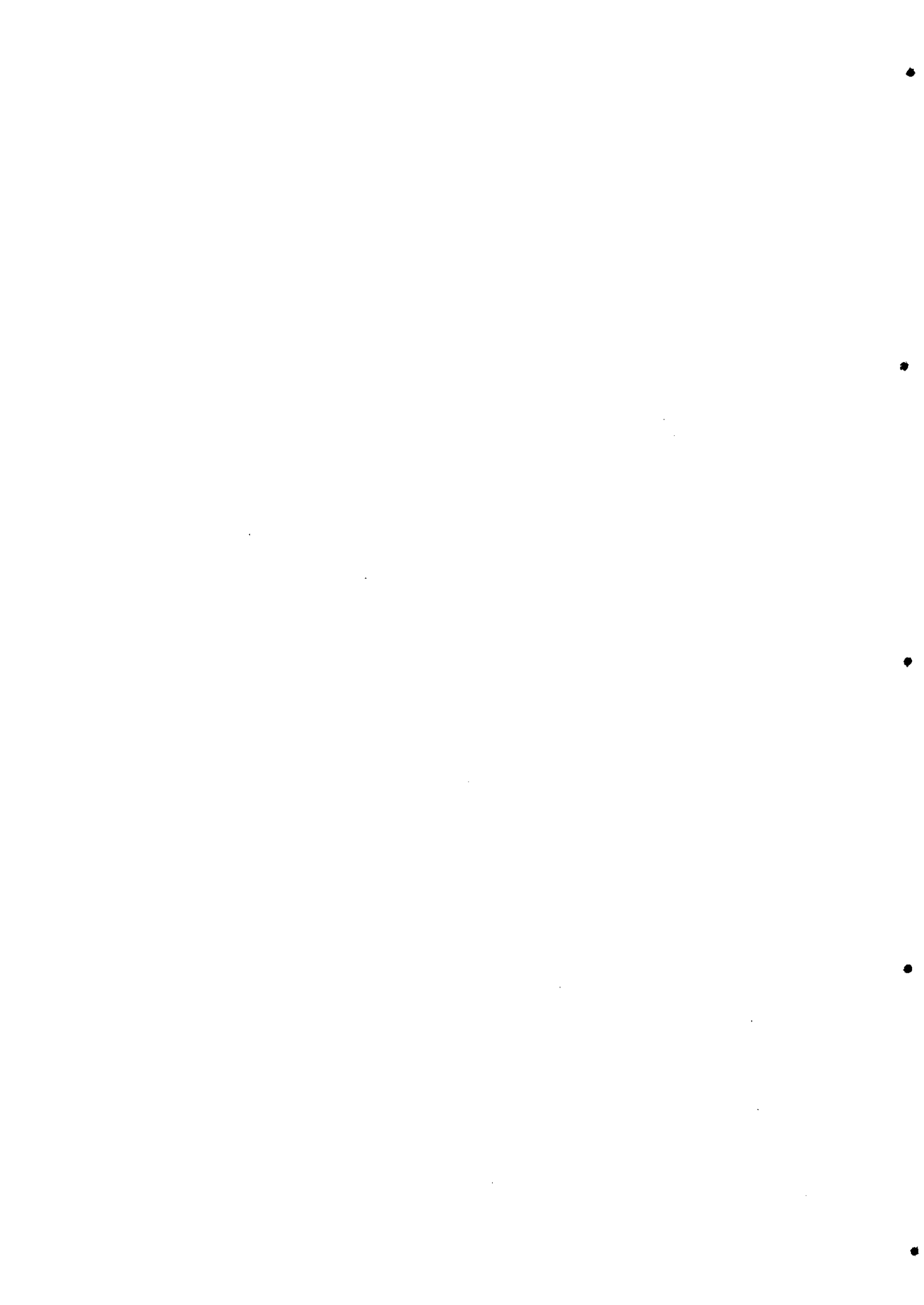
$$d = 0,01$$

$$\sigma_d = 2,58 \cdot 10^{-3}$$

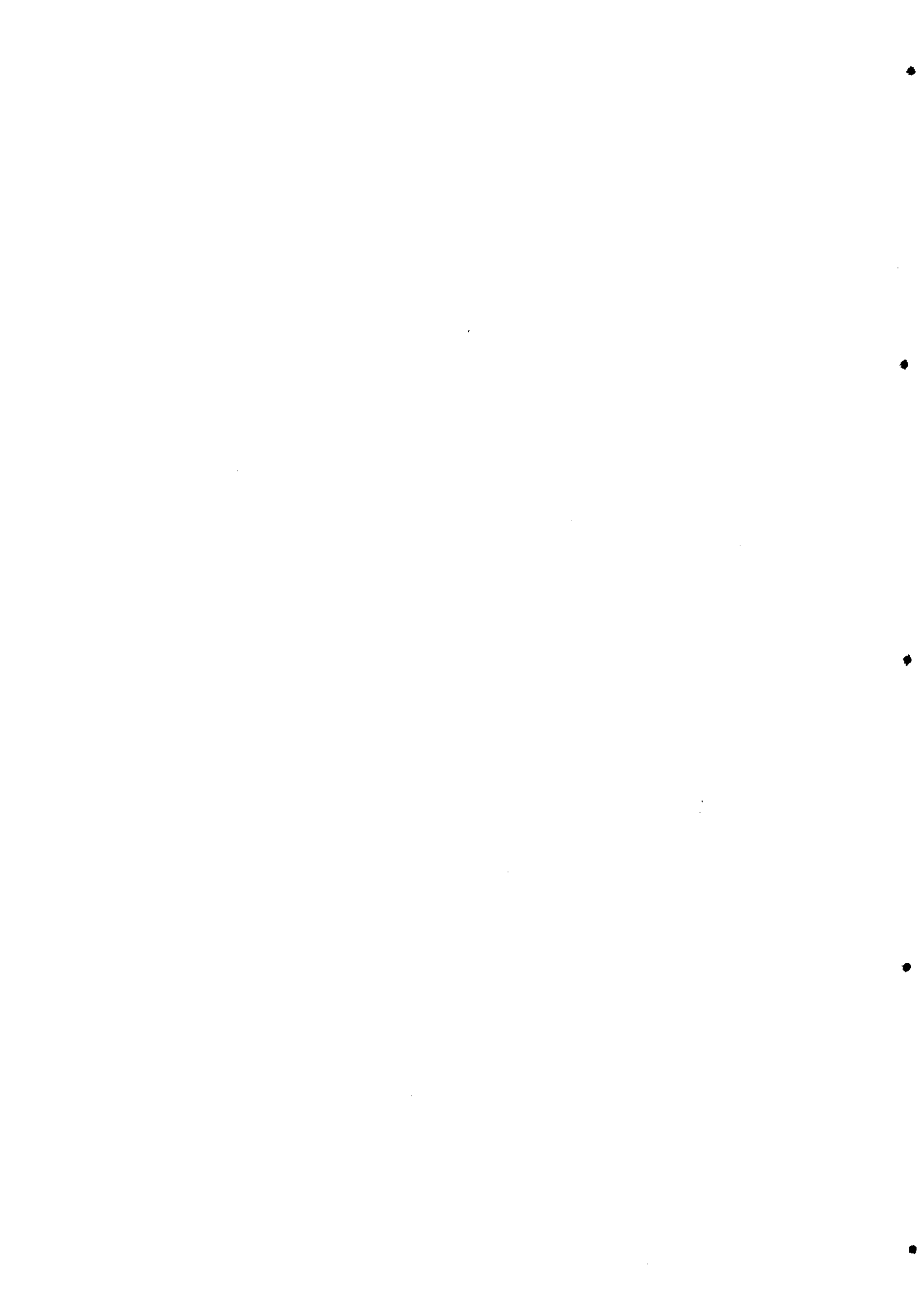
$$t_{\text{exp}} = 1,968$$

$$t_{\text{Fisher}} = 2,093$$

$$t_{\text{exp}} < t_{\text{Fisher}}$$



### **3.- CONCLUSIONES**





### 3.1.- INTRODUCCIÓN

Se ha realizado un estudio bibliográfico acerca del ácido metiletilendiaminotetraacético (AMEDT) como agente quelatante cromogénico desde su síntesis llevada a cabo por DWYER y GARVAN (7) en 1959.

Se hace una introducción teórica sobre la espectrofotometría de derivadas de primer y segundo orden, analizando sus métodos, ventajas y principales aplicaciones, incidiendo especialmente sobre su aplicación a las determinaciones simultáneas de diversas mezclas binarias de diferentes cationes.

Se realiza una revisión bibliográfica exhaustiva de los diversos métodos utilizados para las determinaciones simultáneas de los cationes presentes en mezclas binarias y estudiados en este trabajo: Pb (II) y Ni (II), Cr (III) y Cu (II), Cu (II) y Hg (II) y Bi (III) y Co (II) .

Se desarrolla una introducción teórica sobre el método del punto de anulación o "zero-crossing" en las determinaciones espectrofotométricas simultáneas, estudiando su metodología y las ventajas obtenidas en su aplicación a la determinación de metales en mezclas de complejos en los que existe un solapamiento de los respectivos máximos en los espectros de absorción.

## 3.2.- PARTE EXPERIMENTAL

### 3.2.1.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE Pb (II) Y Ni (II)

Se estudia un método para la determinación simultánea de Pb (II) y Ni (II) con AMEDT por espectrofotometría derivada de primer orden, investigándose las condiciones más adecuadas para la obtención de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos de plomo y níquel con AMEDT.

Se realiza el registro gráfico de la primera derivada de la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT en el intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm a alta velocidad ( $2400 \text{ nm min}^{-1}$ ), con un  $\Delta\lambda = 16,0 \text{ nm}$ . Se investigan los efectos que causan sobre la mezcla binaria de complejos el pH, la cantidad de reactivo, el tiempo, la temperatura y el tiempo de calentamiento.

Se construye una curva de calibrado para Pb (II) manteniendo constante la concentración de Ni (II), hallando una relación lineal  $\Delta h_1$ /concentración de Pb (II) en la región 225-300 nm entre los límites 0,04 y 0,30 mg Pb(II)  $\text{ml}^{-1}$ . Se construye una curva de calibrado para Ni (II) manteniendo constante la concentración de Pb (II), hallando asimismo una relación lineal  $\Delta h_2$ /concentración de Ni (II) en la región 300-475 nm entre los límites 0,20 y 2,60 mg Ni(II)  $\text{ml}^{-1}$ .

Se verifica la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigan las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación de plomo y níquel

---

con AMEDT en mezclas binarias usando la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de plomo (II) y níquel (II) en mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Pb(II)-AMEDT y Ni(II)-AMEDT, y posibilitando la determinación entre 0,04 y 0,30 mg ml<sup>-1</sup> de plomo en presencia de 2,00 mg ml<sup>-1</sup> de níquel, y entre 0,20 y 2,60 mg ml<sup>-1</sup> de níquel en presencia de 0,10 mg ml<sup>-1</sup> de plomo.

Se preparan matrices diferentes en fase disuelta conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio, así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

Tomando partes alícuotas de estas matrices se determinan en ellas las concentraciones de plomo y níquel por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para la determinación de las concentraciones de dichos metales por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, realizándose un estudio comparativo de ambos métodos y utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos, el valor obtenido de  $t$  experimental es menor que la  $t$  de Fisher, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.

### 3.2.2.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE Cr (III) Y Cu (II)

Se desarrolla un método para la determinación simultánea de cromo (III) y cobre (II) por espectrofotometría derivada de primer orden utilizando AMEDT como agente complejante, investigándose las condiciones más idóneas para obtener la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos de cromo y cobre con AMEDT.

Se realiza el registro gráfico de la primera derivada de la mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT en un intervalo de longitud de onda de 430 a 1100 nm a alta velocidad, con un  $\Delta\lambda$  de 32,0 nm. Se estudian los efectos que causan sobre la mezcla binaria el pH, la cantidad de reactivo, el tiempo, la temperatura y el tiempo de calentamiento.

Se construye una curva de calibrado para Cr (III) manteniendo constante la concentración de Cu (II), hallando una relación lineal  $\Delta h_1$ /concentración de Cr (III) en la región 490-660 nm entre los límites de concentración 0,40 y 2,60 mg Cr(III) ml<sup>-1</sup>. Se construye asimismo una curva de calibrado para Cu (II) manteniendo constante la concentración de Cr (III), hallando una relación lineal  $\Delta h_2$ /concentración de Cu (II) en la región de 660 a 1020 nm entre los límites de concentración 0,15 y 0,60 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup>.

Se verifica la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigan las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación de cromo y cobre con AMEDT en mezclas binarias usando la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de cromo (III) y cobre (II) en mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Cr(III)-AMEDT y Cu(II)-AMEDT, y posibilitando la determinación de 0,40 a 2,60 mg ml<sup>-1</sup> de cromo en presencia de 0,25 mg ml<sup>-1</sup> de cobre, y de 0,15 a 0,60 mg ml<sup>-1</sup> de cobre en presencia de 1,20 mg ml<sup>-1</sup> de cromo.

Se preparan matrices diferentes en disolución conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio, así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

Tomando partes alícuotas de estas matrices se determinan en ellas las concentraciones de cromo y cobre por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para la determinación de los citados metales por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher realizando un estudio comparativo de ambos métodos y utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos, el valor obtenido de *t* experimental es menor que la *t* de Fisher, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.

### 3.2.3.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE Cu (II) Y Hg (II)

Se describe un método para la determinación simultánea de Cu (II) y Hg (II) por espectrofotometría derivada de primer orden usando la técnica del punto de anulación o "zero-crossing" con AMEDT como agente complejante, investigándose las condiciones más adecuadas para obtener la primera derivada

del espectro de absorción de la mezcla de complejos de cobre y mercurio con AMEDT.

Se realiza el registro gráfico de la primera derivada de los complejos Cu(II)-AMEDT, Hg(II)-AMEDT y de la mezcla de ambos en el intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nm, con un  $\Delta\lambda$  de 6,4 nm. Se encuentra que a una longitud de onda de 272 nm se anula la derivada del espectro del complejo Cu(II)-AMEDT, por lo que se utiliza esta longitud de onda para las medidas relativas al Hg (II) en la derivada del espectro de la mezcla de complejos. Asimismo, a la longitud de onda de 260 nm se anula la derivada del espectro del complejo Hg(II)-AMEDT y esta longitud de onda es la utilizada en las medidas correspondientes al Cu (II) en la derivada del espectro de la mezcla de complejos. Se estudian los efectos que causan sobre la mezcla binaria de complejos el pH, la cantidad de reactivo, la temperatura, el tiempo de calentamiento y el tiempo.

Se construye una curva de calibrado para Cu (II) manteniendo constante la concentración de Hg (II), hallando una relación lineal  $h_1$ /concentración de Cu (II) a  $\lambda = 260$  nm entre los límites de concentración 0,008 y 0,036 mg Cu(II) ml<sup>-1</sup>. Se construye asimismo una curva de calibrado para Hg (II) manteniendo constante la concentración de Cu (II), hallando una relación lineal  $h_2$ /concentración de Hg (II) a  $\lambda = 272$  nm entre los límites de concentración 0,025 y 0,300 mg Hg(II) ml<sup>-1</sup>.

Se verifica la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigan las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación de cobre y mercurio con AMEDT en mezclas binarias usando el método del punto de anulación de

la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de Cu (II) y Hg (II) en mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Cu(II)-AMEDT y Hg(II)-AMEDT aplicando la técnica del "zero-crossing" y posibilitando la determinación entre 0,008 y 0,036 mg ml<sup>-1</sup> de cobre en presencia de 0,150 mg ml<sup>-1</sup> de mercurio, y entre 0,025 y 0,300 mg ml<sup>-1</sup> de mercurio en presencia de 0,020 mg ml<sup>-1</sup> de cobre.

Se preparan diferentes matrices en disolución conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio, así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

Tomando partes alícuotas de dichas matrices se determina en ellas las concentraciones de cobre y mercurio por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para la determinación de las concentraciones de dichos elementos por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher realizando un estudio comparativo de ambos métodos y utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos, el valor obtenido de  $t$  experimental es menor que la  $t$  de Fisher, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.

### 3.2.4.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE Bi (III) Y Co (II)

Se estudia un método para la determinación simultánea de Bi (III) y Co (II) por espectrofotometría derivada de primer orden usando la técnica del punto de anulación o "zero-crossing" con AMEDT como agente complejante, investigándose las condiciones más adecuadas para obtener la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos de bismuto y cobalto con AMEDT.

Se realiza el registro gráfico de la primera derivada de los complejos Bi(III)-AMEDT, Co(II)-AMEDT y de la mezcla de ambos en el intervalo de longitud de onda de 200 a 350 nm, con un  $\Delta\lambda$  de 6,4 nm. Se encuentra que a una longitud de onda de 266 nm se anula la derivada del espectro del complejo Bi(III)-AMEDT, por lo que se utiliza esta longitud de onda para las medidas relativas al Co (II) en la derivada del espectro de la mezcla de complejos. Asimismo, a la longitud de onda de 253 nm se anula la derivada del espectro del complejo Co(II)-AMEDT, y esta longitud de onda es la utilizada en las medidas correspondientes al Bi (III) en la derivada del espectro de la mezcla de complejos. Se estudian los efectos que causan sobre la mezcla binaria el pH, la cantidad de reactivo, el tiempo, la temperatura y el tiempo de calentamiento.

Se construye una curva de calibrado para Bi (III) manteniendo constante la concentración de Co (II), hallando una relación lineal  $h_1$ /concentración de Bi (III) a  $\lambda = 253$  nm entre los límites de concentración 0,04 y 0,20 mg Bi(III) ml<sup>-1</sup>. Se construye además una curva de calibrado para Co (II) manteniendo constante la concentración de Bi (III), hallando una relación lineal  $h_2$ /concentración de Co (II) a  $\lambda = 266$  nm entre los límites de concentración 0,06 y 0,24 mg Co(II) ml<sup>-1</sup>.



Se verifica la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigan las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación de bismuto y cobalto con AMEDT en mezclas binarias usando el método del punto de anulación de la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de Bi (III) y Co (II) en mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Bi(III)-AMEDT y Co(II)-AMEDT aplicando la técnica del punto de anulación y posibilitando la determinación entre 0,04 y 0,20 mg ml<sup>-1</sup> de bismuto en presencia de 0,15 mg ml<sup>-1</sup> de cobalto, y entre 0,06 y 0,24 mg ml<sup>-1</sup> de cobalto en presencia de 0,10 mg ml<sup>-1</sup> de bismuto.

Se preparan matrices diferentes en fase disuelta conteniendo cantidades fijas de los cationes objeto de estudio, así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica.

Tomando partes alícuotas de las citadas matrices se determinan en ellas las concentraciones de bismuto y cobalto por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para la determinación de dichos elementos por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher realizando un estudio comparativo de ambos métodos y utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos, el valor obtenido de  $t$  experimental es menor que la  $t$  de Fisher, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.



**4.- ENSAYOS DE HIPÓTESIS**  
**Y TESTS ESTADÍSTICOS**



#### 4.1.- ENSAYOS DE HIPÓTESIS

Tanto durante el análisis de los resultados de una serie de experiencias, como durante la realización de las mismas, es interesante saber si existen errores sistemáticos, si la precisión de las medidas es la misma para toda la serie de experiencias, si existe alguna medida que debe ser rechazada, etc.

Para tal fin, la estadística matemática nos permite disponer de los denominados ensayos de hipótesis, para cuya utilización se emplea la sistemática siguiente:

1.- Se formulan dos hipótesis: una, la hipótesis nula  $H_0$ , que es la que se desea verificar; la otra,  $H_1$ , se conoce como hipótesis alternativa y representa la negación de la primera.

2.- A partir de los datos experimentales se calcula el valor de un parámetro  $t'$ , el cual es una variable aleatoria que sigue una función de distribución determinada.

3.- Se compara dicho parámetro  $t'$  con el valor  $t$  que toma la citada variable aleatoria a un nivel de probabilidad determinado. Si  $t'$  es menor que  $t$  no se puede rechazar la hipótesis nula, en caso contrario, rechazamos la hipótesis  $H_0$ .

Normalmente el nivel de probabilidad o nivel de significación se toma del 5 %, considerándose que este nivel de significación es óptimo para no rechazar hipótesis verdaderas y no aceptar hipótesis falsas.

#### 4.1.1.- ENSAYO DE COMPATIBILIDAD DE UN VALOR OBSERVADO CON UN VALOR ESTIMADO COMO VERDADERO

Supongamos que se ha obtenido un parámetro,  $a$ , y se quiere determinar si es compatible con un valor que se considera verdadero,  $a'$ .

Se establece entonces:

$$H_0: a = a'$$

$$H_1: a \neq a'$$

pudiéndose demostrar que  $t'$  definida como:

$$t' = \frac{|a - a'|}{\sigma}$$

donde  $\sigma$  es la desviación típica de  $a$ , se distribuye según una función de distribución  $t$  de Student con  $f$  grados de libertad (los grados de libertad se definen como la diferencia entre el número de puntos experimentales y el número de parámetros estimados).

Entonces si  $t' < t(f, 0,05)$  no se rechaza  $H_0$ ; por el contrario si  $t' > t(f, 0,05)$  se rechaza  $H_0$  (143).

Este test se ha aplicado fundamentalmente en el análisis de la ley de Beer.

#### 4.1.2.- ENSAYO DE HIPÓTESIS PARA EL RECHAZO DE MEDIDAS

Continuamente se presenta en el laboratorio el problema de discernir entre una serie de valores obtenidos al medir una misma magnitud, cuál o cuáles de ellos deben rechazarse y cuáles deben tomarse en consideración; aunque este problema se ha tratado frecuentemente en la bibliografía no hay un método que ofrezca un criterio determinante para reconocer qué medidas deben utilizarse y cuáles deben rechazarse.

Se ha elegido el procedimiento sugerido por ARLEY y BUCH (144) porque presenta carácter general.

Sea un conjunto de  $n$  medidas con un valor medio  $\bar{x}$  y una desviación típica  $\sigma$ , para determinar si una medida se puede rechazar se realiza el siguiente ensayo de hipótesis:

$H_0$ :  $x_i$  no debe rechazarse

$H_1$ :  $x_i$  debe rechazarse

La desviación relativa,  $r_i$ , definida como:

$$r_i = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\sigma \sqrt{f_i / n}}$$

tiene como distribución marginal, la distribución  $r$  de Arley con  $f_i = (n - 1)$  grados de libertad. Para la cual se demuestra que (145):

$$t' = \frac{\sqrt{n - 2} r_i}{\sqrt{n - 1 - r_i^2}}$$

Si  $t' < t(f_i - 1, \alpha)$  no debe rechazarse  $x_i$ . Por el contrario, si  $t' > t(f_i - 1, \alpha)$  debe rechazarse  $x_i$ . Siendo  $t = t_{\text{Student}}$  y  $\alpha$  el nivel de confianza, que para este ensayo de hipótesis se suele tomar del 1 %, es decir  $\alpha = 0,01$ .

#### 4.2.- REGRESIÓN LINEAL. MODELO $y = a + bx$

Pese a su interés y a la frecuencia de su utilización, el manejo del método de mínimos cuadrados en Química Analítica se suele realizar de forma rutinaria, aplicando mecánicamente las fórmulas de los mínimos cuadrados ordinarios para el conocimiento de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen. Como consecuencia de ello, ocurre que a veces las conclusiones obtenidas no sólo son pobres sino que con frecuencia incorrectas.

Según la metodología de mínimos cuadrados, los mejores estimadores  $a$  y  $b$  son aquéllos que minimizan la suma de cuadrados definida como (146):

$$S^2 = \sum e_i^2 = \sum (y_i - y_a)^2 = \sum (y_i - a - bx_i)^2$$

habiéndose considerado que los datos son homocedásticos (\*), por lo que el método aplicado es conocido por mínimos cuadrados ordinarios (MCO).

(\*) Se dice que los datos son homocedásticos cuando la varianza de la observación  $i$ -ésima es constante para todo  $i$  (147).



Los valores de los estimadores  $a$  y  $b$  con sus desviaciones típicas se recogen a continuación:

$$a = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)/n}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}$$

$$\sigma_a^2 = \frac{(\sum x_i^2)(\sum e_i^2)}{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2](n - 2)}$$

$$\sigma_b^2 = \frac{n \sum e_i^2}{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2](n - 2)}$$

Antes de entrar en el análisis de la regresión lineal es necesario desmitificar la significación del coeficiente de correlación  $r$ . Debe indicarse que utilizar el coeficiente de correlación como criterio de la bondad del ajuste es impropio, pues, como han señalado DAVIES y PRYOR (148), son totalmente incorrectas las expresiones siguientes:

$r > 0,99$  indica un excelente ajuste,

$r > 0,96$  significa un ajuste satisfactorio,

$r < 0,90$  representa un ajuste no muy bueno.

Si se tiene en cuenta que el coeficiente de correlación está relacionado con el coeficiente de regresión  $b$  mediante la expresión:

$$b = \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \cdot r$$

$$\sigma_y^2 = \frac{\Sigma(y_i - \bar{y})^2}{n - 1} \quad \sigma_x^2 = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

se deduce inmediatamente que si el coeficiente  $b$  de regresión es nulo, implica que el coeficiente de correlación  $r$  también lo será, aun cuando los puntos puedan estar, bien dispersos respecto a esta recta, o bien "caer" casi todos en ella.

Asimismo, otros autores han utilizado erróneamente el coeficiente de correlación como criterio para estimar la significación de los parámetros de la regresión, lo cual sólo se puede estudiar desde un punto de vista estadístico.

De este modo, el problema de la correlación entre  $x$  e  $y$  debe abordarse a partir del análisis de la varianza de la regresión (ANOVA). Dicho análisis consiste en distribuir la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores de la variable dependiente,  $y$ , y de su media,  $\bar{y}$ , según su origen (tabla CXIII) (149).

El grado de correlación entre  $x$  e  $y$  se evalúa comparando el valor de  $F$  con el valor de  $F$  de Snedecor  $F(1, n-2, 0,05)$ , pudiendo considerarse que la ecuación interpreta satisfactoriamente los resultados experimentales si el valor de  $F$  es mayor que cuatro veces el valor de la  $F$  de Snedecor para el nivel de significación elegido.

TABLA CXIII

TABLA ANOVA

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad	Media de cuadrados (MC)
Regresión	$SC_R = b(\sum x_i y_i - n\bar{x}\bar{y})^2$	1	$MC_R = SC_R$
Residuo	$SC_r = \sum e_i^2$	$n - 2$	$\sigma^2 = \frac{SC_r}{n - 2}$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	

$$F = \frac{MC_R}{\sigma^2}$$

#### 4.3.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Se aplica un estudio estadístico (150) a las disoluciones de la mezcla de complejos estudiados en cada caso particular, utilizando los parámetros obtenidos de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada serie de valores, con el fin de determinar la precisión del método empleado.

La precisión de un resultado numérico es el grado de concordancia que existe entre él y otros valores obtenidos al realizar la misma medida en circunstancias sensiblemente iguales. La precisión de una determinación en una serie de ellas realizadas bajo las mismas condiciones, puede expresarse, por medio de las desviaciones.

La desviación típica o desviación normal,  $\sigma$ :

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Siendo:

$x_i$  = valores de los parámetros medidos,  $\Delta h_1$  y  $\Delta h_2$ ,

o,  $h_1$  y  $h_2$ , según el caso

$\bar{x}$  = media aritmética de dichos parámetros

$n$  = número de medidas efectuadas en cada serie

La desviación media o error tipo,  $\sigma_m$ :

$$\sigma_m = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

De la tabla de Fisher se obtiene un coeficiente  $t$  para  $N = n - 1$  y  $P = 0,05$  que permite determinar un intervalo de confianza del 95 %, por lo que el verdadero valor medio, con un 95 % de probabilidad debe encontrarse entre los límites:

$$\bar{x} \pm \sigma_m \cdot t$$

(para  $n = 10$ ,  $t = 2,262$ ), que lleva a un error relativo sobre el valor medio:

$$e_r = \frac{\sigma_m \cdot t}{\bar{x}} \cdot 100$$

#### 4.4.- COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS

Con la finalidad de comprobar que los dos métodos utilizados para la determinación de las concentraciones de los metales objeto de estudio en cada una de las matrices realizadas, el método de espectrofotometría derivada de primer orden y el método de espectrofotometría de absorción atómica, conducen a resultados idénticos, se utiliza el cálculo estadístico debido a Fisher (150).

Para aplicar este cálculo se procede de la siguiente forma:

$n$  = número de resultados de cada serie,

$x_a$  = resultados individuales de la serie  $a$ ,

$x_b$  = resultados individuales de la serie  $b$ ,

$T_1$  = suma de los resultados individuales de la serie  $a$ ,  $T_1 = (\Sigma x_a)$ ,

$T_2$  = suma de los resultados individuales de la serie  $b$ ,  $T_2 = (\Sigma x_b)$ ,

$\bar{x}_a$  = resultado medio de la serie  $a$ ,

$\bar{x}_b$  = resultado medio de la serie  $b$ ,

$$y = \frac{(\Sigma x_a + \Sigma x_b)^2}{2n}$$

disponiendo los cálculos como se indica en la tabla CXIV:

**TABLA CXIV**

**TABLA PARA COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS**

Constituyentes	Suma de cuadrados de desviaciones	Nº de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = \Sigma(x_a^2) + \Sigma(x_b^2) - y$	$2n - 1$	$V_T = \frac{A}{2n - 1}$
Variación entre las series	$B = \frac{T_1^2 + T_2^2}{n} - y$	1	$V_i = B$
Variación del error experimental	$A - B$	$2(n - 1)$	$V_e = \frac{A - B}{2(n - 1)}$

A continuación se calcula la diferencia:

$$d = \bar{x}_a - \bar{x}_b$$

la desviación típica de la diferencia:

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{2 V_e}{n}}$$

y:

$$t_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{d}{\sigma_d}}$$

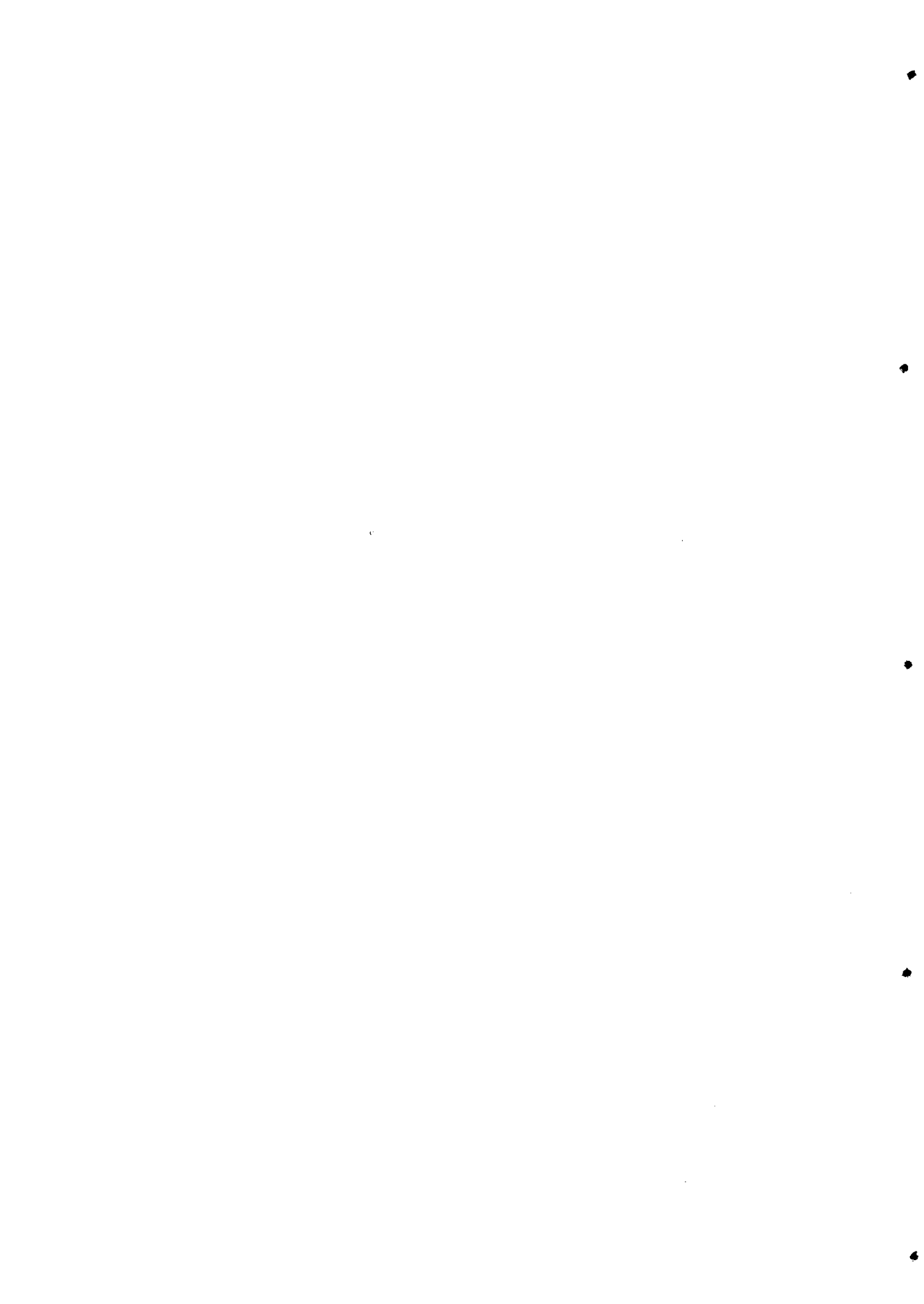
Se busca el valor  $t$  en la tabla de Fisher para  $N = 2n - 1$  y una probabilidad  $P$  (95 %). Para  $n = 10$ ,  $t = 2,093$ .

Si  $t_{\text{experimental}}$  es inferior a  $t_{\text{Fisher}}$ , los dos métodos son comparables y se debe considerar que conducen a resultados idénticos. Si  $t_{\text{experimental}}$  es superior a  $t_{\text{Fisher}}$ , la diferencia de las medias es significativa y los dos métodos conducen a resultados diferentes.





## **5.- BIBLIOGRAFÍA**



- 1.- SCHWARZENBACH, G.; KAMPTISCH, E.; STEINER, R.  
*Helv. Chim. Acta*, 28, 828, (1945)
- 2.- SCHWARZENBACH, G.; KAMPTISCH, E.; STEINER, R.  
*Helv. Chim. Acta*, 28, 1133, (1945)
- 3.- SCHWARZENBACH, G.; KAMPTISCH, E.; STEINER, R.  
*Helv. Chim. Acta*, 29, 364, (1946)
- 4.- SCHWARZENBACH, G.; WILLI, A.; BACH, R. D.  
*Helv. Chim. Acta*, 30, 1303, (1947)
- 5.- SCHWARZENBACH, G.; ACKERMANN, H.  
*Helv. Chim. Acta*, 30, 1798, (1947)
- 6.- SCHWARZENBACH, G.; RUCHTUAL, P.  
*Helv. Chim. Acta*, 32, 1175, (1949)
- 7.- DWYER, F. P.; GARVAN, L.  
*J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2955, (1959)
- 8.- SWAMINATHAN, K.; BUSCH, D. H.  
*J. Inor. Nucl. Chem.*, 20, 159, (1961)
- 9.- GRIMES, H. J.; HUGGARD, A. J.; WILFORD, S. P.  
*J. Inor. Nucl. Chem.*, 25, 1225, (1963)
- 10.- IRVING, H.; CONESA, J. P.  
*J. Inor. Nucl. Chem.*, 26, 1945, (1964)

- 
- 11.- SUÁREZ CARDESO, J. M.; GONZÁLEZ GARCÍA, S.  
*An. Quím.*, 68, 1227, (1972); 69, 483, (1973);  
69, 491, (1973); 69, 499, (1973); 69, 1313, (1973);  
70, 49, (1974); 70, 53, (1974); 71, 829, (1975)
- 12.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; HERNÁNDEZ, J.  
*Inf. Quím. Anal.*, 26, 30-43, (1972)
- 13.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; HERNÁNDEZ, J.  
*Inf. Quím. Anal.*, 26, 77-83, (1972)
- 14.- HOYLE, V.; SANDERSON, I. P.; WEST, T. S.  
*Anal. Chim. Acta*, 26, 290, (1962)
- 15.- BELCHER, R.; CLOSE, R. A.; WEST, T. S.  
*Talanta*, 1, 238, (1958)
- 16.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; ROSAS, J.  
*Quím. Ind.*, 20 (12), 953, (1974)
- 17.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; VICENTE, J.  
*Bol. Soc. Quím. Perú*, 46 (1), 65, (1980)
- 18.- NAKAGAKI, MASAYUKI; KOMATSU, HIROAKI;  
TAUAKA, HIROMI; HANDA, TETSUROU  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (10), 3007-12, (1986)

- 
- 19.- GARGALLO ESTEBAN, M. F.; PUERTA VIZCAÍNO, M. C.;  
GONZÁLEZ VÍLCHEZ, F.  
*Thermodin. Acta*, 62 (2-3), 267-78, (1983)
- 20.- GONZÁLEZ VÍLCHEZ, F.; PUERTA VIZCAÍNO, M. C.;  
GARGALLO ESTEBAN, M. F.  
*An. Quim., Ser. B.*, 79 (1), 142-4, (1983)
- 21.- ROJAS, A.; RAMÍREZ, M. T.;  
GONZÁLEZ, I.; IBÁÑEZ, J. G.  
*Anal. Chim. Acta*, 259 (1), 95-104, (1992)
- 22.- YOU, NAIQI; NEEB, ROLF  
*Fresenius Z. Anal. Chem.*, 314 (4), 394-7, (1983)
- 23.- SUDMEIER, J. L.; SENDELL, A. J.  
*Anal. Chem.*, 40, 1963, (1968)
- 24.- HILL-COTTINGHAM  
*J. Chromatog.*, 8, 261, (1962)
- 25.- GONZÁLEZ VÍLCHEZ, F.; LÓPEZ ALCALÁ, J. M.;  
GARCÍA BASALLOTE, M.  
*An. Quim. Ser. B*, 79 (1), 51-5, (1983)
- 26.- PINILLA, J. M.; ZAPARDIEL, A.; VICENTE, S.  
*An. Quim. Ser. B*, 80 (1), 108-15, (1984)

- 27.- PINILLA, J. M.; ZAPARDIEL, A.; VICENTE, S.  
*An. Quim. Ser. B*, 79 (3), 417-23, (1983)
- 28.- NAIK, R. M.; NIGAM, P. C.  
*Ind. J. Chem., Sect.*, 26 A (3), 205-10, (1987)
- 29.- HERNÁNDEZ, L.; ROSAS, J.; VICENTE, S.  
*Bol. Soc. Quím. Perú*, 50 (2), 170-8, (1984)
- 30.- HERNÁNDEZ, L.; BERMEJO, E.;  
VICENTE, S.; ZAPARDIEL, A.  
*An. Quim. Ser. B*, 81 (2), 229-34, (1985)
- 31.- YOZA, NORIMASA; SHUTO, TAKAKO; BABA, YOSHINOBU;  
TANAKA, AKIRA; OHASHI, SHIGERU  
*J. Chromatog.*, 298 (3), 419-26, (1984)
- 32.- FRAUSTO DA SILVA, J. R.; GONÇALVES CALADO, J. C.;  
LEGRAND DE MOURA, M.  
*Talanta*, 12, 467-74, (1965)
- 33.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; PINILLA, J. M.  
*Inf. Quím. Anal.*, 27 (5), 217-27, (1973)
- 34.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; PINILLA, J. M.;  
RODRÍGUEZ DE VIGURÍ, A.  
*Quím. Anal.*, 30 (3), 141, (1976)

- 35.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; MUÑOZ, E.  
*Quím. Anal.*, 28 (2), 79-84, (1974)
- 36.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; ROSAS, J.  
*Quím. Anal.*, 28 (4-5), 283-8, (1974)
- 37.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; ROSAS, J.  
*Studia Chemica*, V, 63-72, (1974)
- 38.- CASTRO ROMERO, J. M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.;  
BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
*Acta Quím. Compost.*, VIII (4), 86-96, (1984)
- 39.- CASTRO ROMERO, J. M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.;  
BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
*Bol. Soc. Quím. Perú*, 56 (4), 177-84, (1990)
- 40.- CASTRO ROMERO, J. M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.;  
BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.; PÉREZ IGLESIAS, J.;  
CASTRO ROMERO, P.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
Comunicación presentada a la "XXI Reunión Bienal de la  
Real Sociedad Española de Química". Libro de resúmenes,  
pág. 328. Santiago de Compostela, (1986).
- 41.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; PINILLA, J. M.  
*Quím. Anal.*, 29 (2), 83-91, (1975)
- 42.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; ROSAS, J.  
*Quím. Anal.*, 31 (3), 169-76, (1977)

- 43.- VICENTE, S.; HERNÁNDEZ, L.; ROSAS, J.  
*Quím. Anal.*, 31 (4-5), 233, (1977)
- 44.- FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.; ÁLVAREZ DEVESA, A.;  
BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
*Acta Quím. Compost.*, IV (3), 99-108, (1980)
- 45.- HERNÁNDEZ, L.; ROSAS, J.; VICENTE, S.  
*An. Quím.*, 78, 87-91, (1982)
- 46.- VICENTE, S.; PINILLA, J. M.  
*Afinidad*, 40 (385), 262-4, (1983)
- 47.- SECO LAGO, H. M.; CASTRO ROMERO, J. M.;  
FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.; BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.;  
BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (3), 191-2, (1991)
- 48.- SECO LAGO, H. M.; CASTRO ROMERO, J. M.;  
FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.; PÉREZ IGLESIAS, J.;  
BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
Comunicación presentada al "13º Encontro Anual da  
Sociedade Portuguesa de Química". Libro de resúmenes,  
PA 53. Lisboa, (1992)



- 
- 49.- CASTRO ROMERO, J. M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.;  
PÉREZ IGLESIAS, J.; BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.;  
BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
Comunicación presentada al "10º Encontro Anual da  
Sociedade Portuguesa de Química". Libro de resúmenes,  
pág. 79-80. Porto, (1987)
- 50.- CASTRO ROMERO, J. M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.;  
SECO LAGO, H. M.; PÉREZ IGLESIAS, J.;  
BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
Comunicación presentada al "13º Encontro Anual da  
Sociedade Portuguesa de Química". Libro de resúmenes,  
PA 54. Lisboa, (1992)
- 51.- CASTRO ROMERO, J. M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.;  
PÉREZ IGLESIAS, J.; SECO LAGO, H. M.;  
GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, V.  
*Aldeq*, VI, 43-45, (1993)
- 52.- CASTRO ROMERO, J. M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.;  
BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M. H.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
*Microchem. J.*, 43 (2), 104-8, (1991)
- 53.- HAMMON, V. J.; PRICE, W. C.  
*J. Op. Soc. Amer.*, 43, 924, (1953)
- 54.- MORRISON, J. D.  
*J. Chem. Phys.*, 21, 1767, (1953)

- 55.- McWILLIAM, I. G.  
*Anal. Chem.*, 41, 674, (1969)
- 56.- McWILLIAM, I. G.; OVERLANA, J.  
*Appl. Opt.*, 6, 457, (1967)
- 57.- SNELLEMAN, W.  
*Anal. Chem.*, 42, 394, (1970)
- 58.- FOWLE, W. K.  
*Anal. Chem.*, 46, 601, (1974)
- 59.- GREEN, G. L.; O'HAVER, T. C.  
*Anal. Chem.*, 46, 2191, (1974)
- 60.- GIESE, A. T.; FRENCH, C. S.  
*Appl. Spectr.*, 9, 78, (1955)
- 61.- VANDERBELT, J. M.; HENRICH, C.  
*Appl. Spectr.*, 7, 151, (1953)
- 62.- MARTIN, A. E.  
*Nature (London)*, 180, 231, (1959)
- 63.- O'HAVER, T. C.  
*Clin. Chem.*, 25 (9), 1548-53, (1979)
- 64.- MERRICK, M. F.; PARDUE, H. L.  
*Clin. Chem.*, 32, 598-602, (1986)

- 
- 65.- LEVILLAIN, P.; FOMPEYDIE, D.  
*Analisis*, 14 (1), 1-20, (1986)
- 66.- SCHMITT, T. A.  
Perkin-Elmer & Co. GmbH Uberlingen N° 1E, 1, (1977)
- 67.- O'HAVER, T. C.  
*Anal. Chem.*, 51, 91A, (1979)
- 68.- SALINAS LÓPEZ, F.; BERZAS NEVADO, J. J.;  
ESPINOSA MANSILLA, A.  
*Talanta*, 37, 347, (1990)
- 69.- MASON, W. B.; HENRY, R. J.  
"Quím. Clín.: Bases y técnicas"  
Barcelona: JIMS, 1-47, (1980)
- 70.- CAHILL, J. E.  
*Int. Lab.*, Jan./Feb. 64, (1980)
- 71.- HAWTHORNE, A. R.; THORNGATE, J. M.;  
GAMMAGE, R. B.; VODINH, J.  
Polynucl. Aromatic Hydrocarbons; Inst. Symp.  
Chem. Biol. Carcinog. Mutagen 3rd, 229, (1978)
- 72.- HAWTHORNE, A. R.; DOUGHERTY, J. M.; METCALFE, C. E.  
Report 1980 ORNL-5688 Avail NTIS From Sci. Tech.  
Aerosp. Rep. 19, (1981); Abstr. No. N81-15344

- 73.- MATTEWS, T. G.; HAWTHORNE, A. R.; GAMMAGE, R. B.  
Report 1982 ORNL/TM-8007; Orden No. OE82010335,  
25 pp. Avail NTIS From Energy Res. Abstract (1982);  
Abstr. No. 7 (13); Abstr. No. 34545
- 74.- KANDIRNAL, J.; LIPUS, V.; HUVAR, B.  
*Chem. Listy*, 77, 95, (1983)
- 75.- BOTTEN, D.  
*Instrum. News*, 25, 14, (1975)
- 76.- HAWTHORNE, A. R.  
Report, CONF-780424/2, 12 pp., (1978), Avail NTIS From  
Energy Res. Abstr. 3 (17), (1978), Abstr. N° 41195
- 77.- FELL, A. F.  
*J. Pharmacol.*, 1478, 30 (Suppl. Brit. Pharm. Conf.), 63 pp., (1978)
- 78.- O'HAVER, T. C.  
*Clin. Chem.*, 25, 1876, (1981)
- 79.- O'HAVER, T. C.; BEGLEY, T.  
*Anal. Chem.*, 53, 1876, (1981)
- 80.- O'HAVER, T. C.  
*Anal. Proc.*, 18, 22, (1982)
- 81.- WAINER, C.; CAHILL, J. E.; PADERA, F. G.  
*Am. Lab.*, 12, 101, (1980)

- 
- 82.- TALSKEY, G.  
*Tech. Mess.*, 48, 211, (1981)
- 83.- TALSKEY, G.  
*Git. Fachz. Lab.*, 26, 929, (1982)
- 84.- TALSKEY, G.; HABENSAK, D.; KOHLER, E.  
*Keram. Z.*, 34, 573, (1982)
- 85.- TALSKEY, G.; DOSTAL, J.;  
GLASBRENNER, M.; GOETZMALER, S.  
*Angew. Makromol. Chem.*, 105, 49, (1982)
- 86.- GILL, R. A.; BAL, T. S.; MOFFAT, A. C.  
*J. Forensic Sci. Soc.*, 22, 165, (1982)
- 87.- GAO, Z.; YOAWU, L.  
*Fenxi Zazhi*, 3, 102, (1983)
- 88.- WEISER, W. E.; PARDUE, H. L.  
*Clin. Chem.*, 29, 1673, (1983)
- 89.- O'HAVER, T. C.; GREEN, G. L.  
*Anal. Chem.*, 48 (2), 312-8, (1976)
- 90.- GUIASOLA ESCUDERO, M.  
Tesis Doctoral, Facultad de Química,  
Universidad de Santiago de Compostela (1985)

- 91.- HERRERO LATORRE, C.  
Tesis Doctoral, Facultad de Química,  
Universidad de Santiago de Compostela (1987)
- 92.- BAUTISTA, R. D.; JIMÉNEZ, F.; JIMÉNEZ, A. I.; ARIAS, J. J.  
*Talanta*, 40 (11), 1687-94, (1993)
- 93.- MORELLI, B.  
*Analyst*, 107, 282, (1982)
- 94.- MORELLI, B.  
*Analyst*, 108, 1506-10, (1983)
- 95.- MORELLI, B.  
*Analyst*, 108, 870-9, (1983)
- 96.- FICHEAUX H.; LEVILLAIN, P.; LEMONNIER, A.  
*Ann. Biol. Clin.*, 47, 196-201, (1979)
- 97.- BERZAS NEVADO, J. J.; GUIBERTEAU CABANILLAS, C.;  
CONTENTO SALCEDO, A. M.  
*Analisis*, 22, 5-13, (1994)
- 98.- BERZAS NEVADO, J. J.; GUIBERTEAU CABANILLAS, C.  
*Talanta*, 39 (5), 547-53, (1992)
- 99.- MOHIE K. SHARAF EL-DIN; MUSTAFA A. ABUIRJEIE;  
MOHAMED H. ABDEL-HAY  
*Anal. Letters*, 24 (12), 2187-206, (1991)

- 
- 100.- GRABARIC, ZORANA; LAZAREVIC, ZORANA;  
LAZAREVIC, ZVJEZDANA; KOPRIVANAC, NATALIJA  
*Analyst*, 119 (5), 1099-102, (1994)
- 101.- DILLI, S.; HADDAD, P. R.; HTOON, A. K.  
*J. Chromatog.*, 500 (2), 313-28, (1990)
- 102.- GÓMEZ, E.; ESTELA, J. M.; CERDA, V.; BLANCO, M.  
*Fresenius, J. Anal. Chem.*, 342 (4-5), 318-21, (1992)
- 103.- ZHANG, Z. Q.; CHEN, S. Z.; LIN, H. M.; ZHANG, H.  
*Anal. Chim. Acta*, 272 (2), 227-32, (1993)
- 104.- WANG, ZHENPU; ZHOU, GUOHUA; LUO, GUOAN  
*Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 24 (5), 263-6, (1988)
- 105.- FANG, GUOZHEM; ZHAO, CHEN  
*Fenxi Shiyanski*, 7 (11), 12-4, (1988)
- 106.- DOLOZEL, PETR.; KUBAN, VLASTIMIL  
*Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53 (6), 1162-71, (1988)
- 107.- LI, ZHILIANG; PENG, PING; LI, JINHE  
*Fenxi Huaxue*, 17 (12), 1134-6, (1989)
- 108.- ROY, B. C.; BANDYOPADHYAY, C.; SAHA, M. B.  
*J. Ind. Chem. Soc.*, 67 (3), 264-5, (1990)

- 109.- PAN, ZUTING; XU, MIANYI; LIU, XIAOXIU  
*Fenxi Huaxue*, 16 (11), 970-3, (1988)
- 110.- GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, M. V.; CASTRO ROMERO, J. M.;  
FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.; PÉREZ IGLESIAS, J.;  
SECO LAGO, H. M.  
*Anal. Letters*, 27 (7), 1399-406, (1994)
- 111.- SONG, WANHUA; ZHU, HEDONG; HE, JIANQUAN  
*Fenxi Shiyanshi*, 8 (2), 24-6, (1989)
- 112.- LIU, LIHANG; ZHAO, FULU;  
SHEN, QIUYING; CHANG, LANG  
*Fenxi Huaxue*, 18 (2), 150-3, (1990)
- 113.- YAN, B.; WORSFOLD, P. J.  
*Anal. Chim. Acta*, 236 (9), 287-92, (1990)
- 114.- HARVEY, DAVID T.; BROWMAN, AMY  
*J. Chem. Educ.*, 67 (6), 470-2, (1990)
- 115.- STOLYAROV, K. P.; AGREST, F. B.  
*Zh. Anal. Khim.*, 19, 457, (1969)
- 116.- CHILTON, J. M.  
*Anal. Chem.*, 25, 1274, (1953) y 26, 940, (1954)
- 117.- ROSS, S.D.; WILSON, D. W.  
*Analyst*, 85, 51 y 276, (1960)



- 
- 118.- BERMEJO, A.; BERMEJO, P.; BERMEJO, F.  
*Analyst*, 110, 1313, (1985)
- 119.- NI, YONGNIAN  
*Anal. Chim. Acta*, 284 (1), 199-205, (1993)
- 120.- SUN, JIE; MAO, DONGSEN;  
ZHANG, GUOYING; CHEN, TONGYUE  
*Fenxi Shiyanshi*, 12 (6), 19-22, (1993)
- 121.- LI, ZILIN; YANG, SHUQIONG  
*Fenxi Huaxue*, 21 (10), 1205-7, (1993)
- 122.- QI, WENBIN; GUO, WEIQIANG  
*Fenxi Huaxue*, 13 (11), 844-6, (1985)
- 123.- HUANG, HUILIANG; JAGNER, DANIEL; RENMAN, LARS  
*Anal. Chim. Acta*, 202, 117-22, (1987)
- 124.- GALLARDO MELGAREJO, A.; GALLARDO CESPEDES, A.;  
CANO PAVÓN, J. M.  
*Analyst*, 114 (1), 109-11, (1989)
- 125.- BLANCO, M.; COELLO, J.; GONZÁLEZ, H.;  
ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S.  
*Anal. Chim. Acta*, 226 (2), 271-9, (1989)
- 126.- WANG, YIFEI; WU, SHUISHEG  
*Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 28 (6), 330-2, (1992)

127.- LIU, SHUSHEN; QIN, MING

*Guilin Yeyin Dizhi Xueyuan Xuebao*, 13 (1), 116-9, (1993)

128.- WANG, DONGJIN; ZHANG, HANHUI; ZHANG, LIYAN;

YE, LIXIN; HONG, DONG; XU, SHIYAO

*Fuzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 22 (1), 111-5, (1994)

129.- EDGAONKAR, P. S.; ATCHAYKA, M.; SUBRAMAN, P. R.

*Ind. J. Chem.*, 13 (4), 400, (1975)

130.- ZUO, BENCHENG; CHA, JIANPENG; CHEM, GUORA

*Fenxi Huaxue*, 11 (11), 833-6, (1983)

131.- NAPOLI, A.; MAGRI, A. L.

*Ann. Chim.*, 79 (1-2), 87-92, (1989)

132.- BERMEJO BARRERA, A.; BERMEJO BARRERA, P.;

GUISASOLA ESCUDERO, M.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.

*Analyst*, 112, 481-3, (1987)

133.- ZHANG, D.

*Fenxi Shiyanshi*, 8 (3), 20-1, (1989)

134.- SHI, W.; WANG, B.

*Fenxi Huaxue*, 19 (10), 1128-32, (1991)

135.- LAZAREV, A. I.

*Zavod. Lab.*, 58 (12), 8-9, (1992)

- 
- 136.- ZANG, JINSHENG; LI, LIHUA; LI, BAO  
*Fenxi Huaxe*, 21 (12), 1474, (1993)
- 137.- CHEN, SHUGUI; LIU, WEI; WANG, HONGYAN;  
WANG, YINGHUA; WANG, DUOXI  
*Fenxi Shiyanshi*, 12 (6), 16-9, (1993)
- 138.- MANUEL VEZ, M. P.; GARCÍA VARGAS, M.  
*Afinidad L*, 445 (5-6), 150-4, (1993)
- 139.- XIE, ZENGHONG; WANG, DONGJIN  
*Fuzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 21 (3), 90-5, (1993)
- 140.- GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, V.; CASTRO ROMERO, J. M.;  
FERNÁNDEZ SOLÍS, J. M.; PÉREZ IGLESIAS, J.;  
SECO LAGO, H. M.  
*J. Chromatog. A*, 673, 291-4, (1994)
- 141.- HE, QUILING; NI, WEIDONG  
*Kuangwu Yanshi*, 14 (2), 102-4, (1994)
- 142.- BERMEJO BARRERA, A.; GUIASOLA ESCUDERO, M.;  
BERMEJO MARTÍNEZ, F.  
*Acta Química Compostelana*, VIII (4), 99-109, (1984)
- 143.- VALCÁRCEL, M.; RÍOS, A.  
"La calidad en los laboratorios analíticos"  
Ed. Reverté, S. A.. Barcelona, (1992)

- 144.- ARLEY, N.; BUCH, R.  
"Introducción a la teoría de la probabilidad y la estadística"  
Ed. Alhambra. Madrid, (1968)
- 145.- SIXTO RÍOS  
"Métodos estadísticos"  
Ed. del Castillo, S. A.. Madrid, (1975)
- 146.- MEIER, P. C.; ZÜND, R. E.  
"Statistical methods in analytical chemistry"  
Ed. John Wiley and sons, Inc.. U.S.A., (1993)
- 147.- CASTRO, A.; LÓPEZ QUINTELA, M. A.;  
RIVAS, A.; SANTABALLA, J. A.  
*Acta Cient. Comp.*, XIX (nº especial), (1982)
- 148.- DAVIES, W. H.; PRYOR, W. A.  
*J. Chem. Educ.*, 53, 285 (1976)
- 149.- MELOUN, M.; MILITKI, J.; FORINA, M.  
"Chemometrics for Analytical Chemistry"  
Ed. Ellis Horwood Limited. England, (1992)
- 150.- BERMEJO MARTÍNEZ, F.; BERMEJO BARRERA, A.  
"Los cálculos numéricos en la Química Analítica"  
Fondo Editorial ANQUE. Madrid, (1986)

UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
Servicio de Bibliotecas



1700759561

