



UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA

FACULTAD DE
CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA ANALÍTICA

“DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE METALES CON EL
ÁCIDO DIETILENOTRIAMINOPENTAACÉTICO (ADTP) POR
ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA”

JULIA PÉREZ IGLESIAS

1995



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

ESCOLA UNIVERSITARIA POLITECNICA

***"DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE METALES CON EL
ÁCIDO DIETILENOTRIAMINOPENTAACÉTICO (ADTP) POR
ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA"***

Memoria presentada por

Julia Pérez Iglesias

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^a Julia Pérez Iglesias a presentar el trabajo titulado
"Determinación simultánea de metales con ADTP por espectrofotometría
derivada" para optar al Grado de Doctor en Química.

La Coruña, Mayo de 1995



Fdo. **Darío Prada Rodríguez**



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

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

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

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada "Determinación simultánea de metales con el ácido dietilenotriaminopentaacético (ADTP) por espectrofotometría derivada", 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. José M. Fernández Solís

Fdo. J. Manuel Castro Romero

A mi familia

Mi agradecimiento a todas aquellas personas e Instituciones que con su colaboración han hecho posible la realización de este trabajo

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.

1.1.- El ADTP como agente quelatante cromogénico	2
1.2.- Espectrofotometría de derivadas.....	12
1.2.1.- Introducción	12
1.2.2.- Métodos en espectrofotometría derivada	19
1.2.3.- Ventajas en la espectrofotometría derivada	22
1.2.4.- Limitaciones y desventajas de la espectrofotometría derivada	22
1.2.5.- Instrumentos	24
1.2.6.- Diversas aplicaciones de la espectrofotometría derivada	25

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1.- Determinación simultánea por espectrofotometría derivada de Cu(II) y Co(II)	32
2.1.1.- Introducción.....	32
2.1.2.- Espectros de absorción y primera derivada del espectro de absorción	36
2.1.3.- Influencia del pH	40
2.1.4.- Efecto de la cantidad de reactivo	43
2.1.5.- Influencia de la temperatura y del tiempo	46
2.1.6.- Curva de calibrado para el Co(II) en la mezcla Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP	51
2.1.7.- Curva de calibrado para el Cu(II) en la mezcla Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP	55
2.1.8.- Reproducibilidad del método	59
2.1.9.- Interferencias	66
2.1.10.- Método que se propone para la determinación por espectrofotometría derivada de mezclas de Co(II) y Cu(II)	69
2.1.11.- Aplicación del método	70

2.2.- Determinación simultánea por espectrofotometría	
<i>derivada de Co(II) y Pd(II)</i>	79
2.2.1.- Introducción	79
2.2.2.- Espectros de absorción y primera derivada del espectro de absorción	82
2.2.3.- Influencia del pH	86
2.2.4.- Efecto de la cantidad de reactivo	89
2.2.5.- Influencia de la temperatura y del tiempo	92
2.2.6.- Curva de calibrado para el Co(II) en la mezcla	
Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP	97
2.2.7.- Curva de calibrado para el Pd(II) en la mezcla	
Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP	101
2.2.8.- Reproducibilidad del método	105
2.2.9.- Interferencias	110
2.2.10.- Método que se propone para la determinación por	
espectrofotometría derivada de mezclas de Co(II) y Pd(II)	114
2.2.11.- Aplicación del método	115
2.3.- Determinación simultánea por espectrofotometría	
<i>derivada de Ni(II) y Bi(III)</i>	121
2.3.1.- Introducción	121
2.3.2.- Espectros de absorción y primera derivada del espectro de absorción	123
2.3.3.- Influencia del pH	127
2.3.4.- Efecto de la cantidad de reactivo	130
2.3.5.- Influencia de la temperatura y del tiempo	133
2.3.6.- Curva de calibrado para el Ni(II) en la mezcla	
Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP	138
2.3.7.- Curva de calibrado para el Bi(III) en la mezcla	
Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP	142
2.3.8.- Reproducibilidad del método	146

2.3.9.- Interferencias	152
2.3.10.- Método que se propone para la determinación por espectrofotometría derivada de mezclas de Ni(II) y Bi(III)	155
2.3.11.- Aplicación del método	156
2.4.- Determinación simultánea por espectrofotometría	
derivada de Ni(II) y Hg(II)	163
2.4.1.- Introducción	163
2.4.2.- Espectros de absorción y primera derivada del espectro de absorción	165
2.4.3.- Influencia del pH	169
2.4.4.- Efecto de la cantidad de reactivo	172
2.4.5.- Influencia de la temperatura y del tiempo	175
2.4.6.- Curva de calibrado para el Ni(II) en la mezcla Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP	180
2.4.7.- Curva de calibrado para el Hg(II) en la mezcla Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP	184
2.4.8.- Reproducibilidad del método	188
2.4.9.- Interferencias	193
2.4.10.- Método que se propone para la determinación por espectrofotometría derivada de mezclas de Ni(II) y Hg(II)	197
2.4.11.- Aplicación del método	198
3.- CONCLUSIONES	209
4.- ENSAYOS DE HIPÓTESIS Y TESTS ESTADÍSTICOS	217
5.- BIBLIOGRAFÍA	226

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. <i>Espectro de absorción normal, orden cero, primera derivada, segunda derivada</i>	14
FIGURA 2. <i>Corrección de Allen</i>	18
FIGURA 3. <i>Método del punto de anulación en espectrofotometría derivada</i>	21

MEZCLA DE COMPLEJOS Co(II)-ADTP Y Cu(II)-ADTP

FIGURA 4. <i>Espectro de absorción</i>	38
FIGURA 5. <i>Primera derivada del espectro de absorción</i>	39
FIGURA 6. <i>Influencia del pH</i>	42
FIGURA 7. <i>Efecto de la cantidad de reactivo</i>	45
FIGURA 8. <i>Influencia de la temperatura</i>	48
FIGURA 9. <i>Influencia del tiempo</i>	50
FIGURA 10. <i>Recta de calibrado para el Co(II)-ADTP</i>	54
FIGURA 11. <i>Recta de calibrado para el Cu(II)-ADTP</i>	58

MEZCLA DE COMPLEJOS Co(II)-ADTP Y Pd(II)-ADTP.

FIGURA 12. <i>Espectro de absorción</i>	84
FIGURA 13. <i>Primera derivada del espectro de absorción</i>	85
FIGURA 14. <i>Influencia del pH</i>	88
FIGURA 15. <i>Efecto de la cantidad de reactivo</i>	91
FIGURA 16. <i>Influencia de la temperatura</i>	94
FIGURA 17. <i>Influencia del tiempo</i>	96

<i>FIGURA 18. Recta de calibrado para el Co(II)-ADTP</i>	100
<i>FIGURA 19. Recta de calibrado para el Pd(II)-ADTP</i>	104

MEZCLA DE COMPLEJOS Ni(II)-ADTP Y Bi(III)-ADTP.

<i>FIGURA 20. Espectro de absorción</i>	125
<i>FIGURA 21. Primera derivada del espectro de absorción</i>	126
<i>FIGURA 22. Influencia del pH</i>	129
<i>FIGURA 23. Efecto de la cantidad de reactivo</i>	132
<i>FIGURA 24. Influencia de la temperatura</i>	135
<i>FIGURA 25. Influencia del tiempo</i>	137
<i>FIGURA 26. Recta de calibrado para el Ni(II)-ADTP</i>	141
<i>FIGURA 27. Recta de calibrado para el Bi(III)-ADTP</i>	145

MEZCLA DE COMPLEJOS Ni(II)-ADTP Y Hg(II)-ADTP.

<i>FIGURA 28. Espectro de absorción</i>	167
<i>FIGURA 29. Primera derivada del espectro de absorción</i>	168
<i>FIGURA 30. Influencia del pH</i>	171
<i>FIGURA 31. Efecto de la cantidad de reactivo</i>	174
<i>FIGURA 32. Influencia de la temperatura</i>	177
<i>FIGURA 33. Influencia del tiempo</i>	179
<i>FIGURA 34. Recta de calibrado para el Ni(II)-ADTP</i>	184
<i>FIGURA 35. Recta de calibrado para el Hg(II)-ADTP</i>	187

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA I.	<i>Constantes de estabilidad de los complejos del ADTP.....</i>	<i>4</i>
-----------------	---	----------

MEZCLA DE COMPLEJOS Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP.

TABLA II.	<i>Influencia del pH.....</i>	<i>41</i>
TABLA III.	<i>Efecto de la cantidad de reactivo.....</i>	<i>44</i>
TABLA IV.	<i>Influencia de la temperatura.....</i>	<i>47</i>
TABLA V.	<i>Influencia del tiempo.....</i>	<i>49</i>
TABLA VI.	<i>Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Co(II)-ADTP.....</i>	<i>52</i>
TABLA VII.	<i>Recta de calibrado para el Co(II)-ADTP.....</i>	<i>53</i>
TABLA VIII.	<i>Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Cu(II)-ADTP.....</i>	<i>56</i>
TABLA IX.	<i>Recta de calibrado para el Cu(II)-ADTP.....</i>	<i>57</i>
TABLA X.	<i>Reproducibilidad del método.....</i>	<i>60-61</i>
TABLA XI.	<i>Interferencia de aniones.....</i>	<i>67</i>
TABLA XII.	<i>Interferencia de cationes.....</i>	<i>68</i>
TABLA XIII.	<i>Concentraciones de Co(II) y Cu(II) determinadas por espectrofotometría derivada en diferentes matrices.....</i>	<i>72-73</i>
TABLA XIV.	<i>Concentraciones de Co(II) y Cu(II) determinadas por espectrofotometría de absorción atómica en diferentes matrices.....</i>	<i>74</i>
TABLA XV.	<i>Estudio estadístico.....</i>	<i>75-78</i>

MEZCLA DE COMPLEJOS Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP.

TABLA XVI.	<i>Influencia del pH</i>	87
TABLA XVII.	<i>Efecto de la cantidad de reactivo</i>	90
TABLA XVIII.	<i>Influencia de la temperatura</i>	93
TABLA XIX.	<i>Influencia del tiempo</i>	95
TABLA XX.	<i>Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Co(II)-ADTP</i>	98
TABLA XXI.	<i>Recta de calibrado para el Co(II)-ADTP</i>	99
TABLA XXII.	<i>Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Pd(II)-ADTP</i>	102
TABLA XXIII.	<i>Recta de calibrado para el Pd(II)-ADTP</i>	103
TABLA XXIV.	<i>Reproducibilidad del método</i>	106-107
TABLA XXV.	<i>Interferencia de aniones</i>	112
TABLA XXVI.	<i>Interferencia de cationes</i>	113
TABLA XXVII.	<i>Concentraciones de Co(II) y Pd(II) determinadas por espectrofotometría derivada en diferentes matrices</i> ...	117-118
TABLA XXVIII.	<i>Concentración de Co(II) determinada por espectrofotometría de absorción atómica en diferentes matrices</i>	118
TABLA XXIX.	<i>Estudio estadístico</i>	119-120

MEZCLA DE COMPLEJOS Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP.

TABLA XXX.	<i>Influencia del pH</i>	128
TABLA XXXI.	<i>Efecto de la cantidad de reactivo</i>	131
TABLA XXXII.	<i>Influencia de la temperatura</i>	134
TABLA XXXIII.	<i>Influencia del tiempo</i>	136

TABLA XXXIV.	Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Ni(II)-ADTP	139
TABLA XXXV.	Recta de calibrado para el Ni(II)-ADTP	140
TABLA XXXVI.	Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Bi(III)-ADTP	143
TABLA XXXVII.	Recta de calibrado para el Bi(III)-ADTP	144
TABLA XXXVIII.	Reproducibilidad del método	147-148
TABLA XXXIX.	Interferencia de aniones	153
TABLA XL.	Interferencia de cationes	154
TABLA XLI.	Concentraciones de Ni(II) y Bi(III) determinadas por espectrofotometría derivada en diferentes matrices....	158-159
TABLA XLII.	Concentración de Ni(II) determinada por espectrofotometría de absorción atómica en diferentes matrices	160
TABLA XLIII.	Estudio estadístico	160-162

MEZCLA DE COMPLEJOS Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP.

TABLA XLIV.	Influencia del pH.....	170
TABLA XLV.	Efecto de la cantidad de reactivo	173
TABLA XLVI.	Influencia de la temperatura	176
TABLA XLVII.	Influencia del tiempo	178
TABLA XLVIII.	Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Ni(II)-ADTP	182
TABLA XLIX.	Recta de calibrado para el Ni(II)-ADTP	183
TABLA L.	Tabla ANOVA para la recta de calibrado del complejo Hg(II)-ADTP	185
TABLA LI.	Recta de calibrado para el Hg(II)-ADTP	186
TABLA LII.	Reproducibilidad del método	189-190

TABLA LIII.	<i>Interferencia de aniones</i>	<i>195</i>
TABLA LIV.	<i>Interferencia de cationes</i>	<i>196</i>
TABLA LV.	<i>Concentraciones de Ni(II) y Hg(II) determinadas por espectrofotometría derivada en diferentes matrices ...</i>	<i>201-202</i>
TABLA LVI.	<i>Concentraciones de Ni(II) y Hg(II) determinadas por espectrofotometría de absorción atómica en diferentes matrices</i>	<i>203</i>
TABLA LVII.	<i>Estudio estadístico</i>	<i>204-207</i>

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- EL ADTP 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), "quelones", que son ácidos poliaminopolicarboxílicos. 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 etilenodiaminotetraacético (AEDT), del cual se conocen numerosas aplicaciones analíticas: en análisis volumétrico, como agente enmascarante de interferencias y en determinaciones espectrofotométricas. Estos agentes quelatantes que contienen en su molécula por lo menos dos restos: ácido acético y algún átomo de N amínico, se consideran derivados del ácido iminodiacético $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$, y se utilizan mucho en catálisis negativa, clarificación de disoluciones y ablandamiento de aguas.

La estabilidad de los complejos formados depende de varios factores: variación

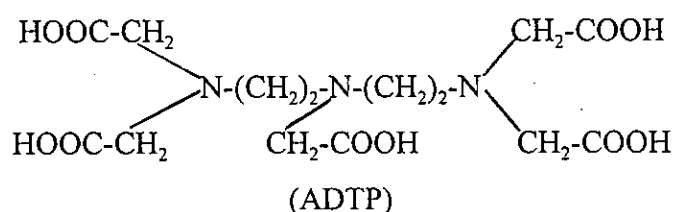
de pH (al aumentar éste aparece un segundo factor que afecta a su eficacia y es la competencia que se establece con el número de iones OH⁻ para ligarse a los iones metálicos); fuerza iónica de la disolución; presencia de iones que interfieran; carga y radio del ión metálico; sobre todo en iones alcalinos 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.

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-quelón 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 dietilenotriaminopentaacético (ADTP) ó Glicine,N,N-bis[[bis(carboximetil)]amino]-[[etil]] ó bien 3-aza-3-(carboximetil)pentametilendinitrilo tetraacético (DTPA) es un agente quelatante de características similares al AEDT y que se formula de manera reducida como YH₅.



Dicho ácido fue estudiado y empleado por primera vez por Wanninen (7) que determinó las constantes de estabilidad de los complejos con los alcalinotérreos. Posteriormente, SCHWARZENBACH y colaboradores (8), DURHAM y RYSKIEWICK (9) y HOLLOWAY y REILLEY (10) han determinado las constantes con otros varios cationes, resumidas en la tabla I.

TABLA I
CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DEL ADTP

Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
9,0	10,7	9,7	8,6	19,1	15,5	16,7	27,5
Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	
20,2	21,0	18,8	19,0	27,0	18,6	19,0	

HOLLECK y LIEBOLD (11) han determinado las constantes de los complejos de cobre y neodimio; pero sus valores son poco seguros, debido a que no han tenido en cuenta que los equilibrios son más complicados en este caso que en el de los otros quelones.

Se trata de un agente octodentado y, puesto que la mayoría de los cationes metálicos poseen número de coordinación seis, es de prever que se produzcan hidrógenos complejos y complejos bimetálicos particularmente estables.

En general, los complejos del ADTP son más estables que los del AEDT. Esta diferencia puede atribuirse a dos factores. El aumento del número de uniones ligando-metal y, de esta forma, un mayor ΔH y un ΔS más positivo de la reacción. En segundo lugar, el carácter más básico del ADTP frente al AEDT:

$$\sum_1^4 pK_{\alpha ADTP} - \sum_1^4 pK_{\alpha AEDT} = 4,64$$

hará que el enlace ligando-metal sea más fuerte en los quelatos del ADTP que en los del AEDT (12).

El ADTP es superior especialmente con los alcalinotérreos pesados, los cationes de los primeros miembros de los lantánidos y el Th⁴⁺. Esta mayor estabilidad de los complejos del ADTP hace que este quelón sea muy interesante en

espectrofotometría.

WANNINEN (13) ha empleado este quelón como reactivo volumétrico en la determinación de magnesio frente a negro de eriocromo T, de bario y sulfatos, de cobre frente a PAN y de cerio(III) frente a PAN-Cu como indicador.

También en el mismo año HILL-COTTINGHAM (14) determinó absorciométricamente, Fe con ADTP, en la zona ultravioleta.

En 1964 DEN BOEFF y POEDER (15) citan la existencia de un máximo de absorción para el sistema Cr(III)-ADTP y DEN BOEFF y RIEMERSMA (16) determinaron Fe con ADTP y H_2O_2 en medio alcalino.

SCHRÖDER (17) estudia los complejos de Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) y Cr(III) con ADTP y H_2O_2 .

BERMEJO y RODRÍGUEZ CAMPOS (18) realizan un estudio espectrofotométrico del complejo Cu(II)-ADTP, encontrando que presenta un máximo de absorción a 650 nm y que la ley de Beer se cumple en el rango de 20-300 $\mu\text{gCu(II)ml}^{-1}$. Asimismo estudian la influencia del pH, temperatura, tiempo y cantidad de reactivo.

Los resultados son comparables con los obtenidos con otros agentes quelatantes como DCYTA, EDTA, y EGTA.

BERMEJO MARTÍNEZ y GIMENEZ SAIZ (19) revisan los métodos de determinación quelométrica de molibdeno encontrando que con el ADTP no es necesario utilizar agente reductor mientras que con el AEDT se necesita la presencia de N_2H_4 con esa finalidad.

Los complejos de Co(II), Zn(II) y Cd(II) con ADTP fueron estudiados por KRUMINA y colaboradores (20) llegando a la conclusión de que el Co(II)-ADTP forma dos complejos de fórmulas 2:1 y 1:1 mientras que el Cd(II) y Zn(II) forman un solo complejo de fórmula 1:1. Los logaritmos de las constantes de estabilidad son 19.72, 11.88, 18.73 y 19.1 respectivamente.

RODRÍGUEZ CAMPOS y BERMEJO MARTÍNEZ (21) determinan Cu(I) y Cu(II) en presencia de Fe, utilizando HNO_3 como agente oxidante y ADTP como

complejante. El Cu total lo determinan espectrofotométricamente, midiendo el máximo de absorbancia del complejo Cu(II)-ADTP a 650 nm.

Los mismos autores (22) determinan Cr con ADTP. El Cr(III) forma con el ADTP un complejo estable en el intervalo de pH 2,3-5,5 con un máximo de absorbancia a 545 nm y cumpliendo la ley de Beer de 10-250 $\mu\text{gCr(III)ml}^{-1}$.

También utilizan ADTP para determinar cobalto (23) a temperatura ambiente. Estudian el efecto del NaHCO_3 y el pH en la velocidad de formación del complejo Co(III)-ADTP, la formula del complejo, el máximo de absorción y el intervalo de cumplimiento de la ley de Beer.

CARTEI y MEANI (24) describen un método para la determinación de Fe(III) con ADTP consistente en la liberación de Fe en presencia de disolución tampón (pH 9,5) 1M de glicina-NaOH y reacción con deferroxamina dando un complejo coloreado. Esta técnica se aplica a la determinación de Fe en fluidos biológicos.

BERMEJO MARTÍNEZ y RODRÍGUEZ CAMPOS (25) estudian la estabilidad y formación del complejo Co(III)-ADTP preparado a partir de Co(II) y ADTP en presencia de H_2O_2 al 30% y en diferentes condiciones de pH, encontrando que en disoluciones ácidas se producen complejos estables, mientras que en disoluciones alcalinas los complejos se descomponen con el tiempo.

La absorción máxima se observa de 370 a 530 nm. La ley de Beer se cumple hasta 125 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

BERMEJO MARTÍNEZ y RODRÍGUEZ VAZQUEZ (26) determinan Cu con ADTP por espectrofotometría UV, la absorbancia del complejo Cu(II)-ADTP se mide a 285 nm y la ley de Beer se cumple de 0,02 a 30 ppm. El complejo es estable frente a la temperatura y el tiempo.

ERYUSHEVA (27) utiliza el complejo de Fe con ADTP para el tratamiento de aceites volátiles.

KUL'BA, F.YA. y PLATANOVA (28) determinan talio e indio con ADTP comprobando que la reacción con In(III) y Tl(III) es mas rápida que con AEDT y se

realiza a temperatura ambiente. También comprueban que se incrementa la estabilidad de los complejos.

MILYUKOV y colaboradores (29) estudian las características termodinámicas y las múltiples disociaciones del ADTP en agua.

EDGAONKAR y colaboradores (30) utilizan el ADTP para la determinación de metales en mezclas sintéticas conteniendo Sn(II), Sn(IV) y Sb(III).

ARESES y colaboradores (31) determinan con la misma técnica Cr(VI) con AEDT y ADTP en medio dimetilsulfóxido ya que la presencia de dicho disolvente Me_2SO evidencia el paso de Cr(III) a Cr(VI) con un cambio de color de amarillo a violeta. El Cr se determina a $\lambda = 555 \text{ nm}$ cumpliéndose la ley de Beer de $8\text{-}352 \mu\text{gCr ml}^{-1}$, la relación es 1:1 para el complejo Cr(VI)-ADTP. Comparan los resultados obtenidos con los del complejo de AEDT resultando ser similares.

KIRILLOV y colaboradores (32) determinan praseodimio en la región UV del espectro usando como agente complejante el ADTP.

El Pr forma un complejo 1:1 con ADTP en el intervalo de pH 3 a 10, la absorbancia máxima se detecta a 214 nm, absortividad molar 1040 ± 50 . La ley de Beer se cumple de $0,7\text{-}160 \mu\text{gPr ml}^{-1}$.

Este método es utilizado para determinar Pr en mezclas de oxidos en tierras raras, puesto que éstas no interfieren, con excepción del Eu.

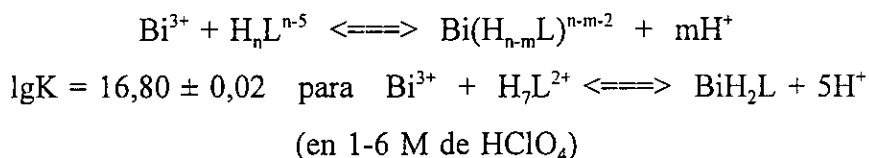
Los mismos autores (33) determinan Ce(III) espectrofotométricamente midiendo la absorbancia del complejo 1:1:1 con rojo de bromopirogalol y NTA, AEDT o ADTP a $640\text{-}50 \text{ nm}$ y $\text{pH} = 9$.

ARESES y colaboradores (34) determinan con la misma técnica Cu(II) con AEDT y ADTP en dimetilsulfóxido, el complejo formado es en los dos casos 1:1, los máximos a 700 y 720 nm respectivamente, absortividad molar 55,8 y 77,0 respectivamente. La ley de Beer se cumple de 40-600 ppm para el Cu-AEDT y de 20-550 ppm para el Cu-ADTP, siendo ambos estables a temperatura ambiente.

KANCHEVA y colaboradores (35) estudian el complejo Bi(III)-ADTP(H_5L) a $200\text{-}320 \text{ nm}$, en disolución 1M de NaClO_4 y a 20°C . La absorción máxima se

obtiene a 270 nm ($\text{pH} \leq 1$) y a 280 nm ($\text{pH} \geq 3$).

Los resultados indican:



A pH 2,0 - 2,6 , $\lg K \text{BiHL}^{\text{HL}} = 23,02$ y $\log \text{KBiL}^{\text{L}} = 31,65$

ABDEL SAYED, FAIZA y colaboradores (36) estudian la complejación del Co(II) con ADTP, el estudio espectrofotométrico indica que la fórmula del complejo es 1:1 y $\lg K = 19,04$; este valor lo determinan también por potenciometría comprobando la coincidencia de los dos métodos.

El complejo Cu(II)-ADTP fue estudiado por NENOVA y colaboradores (37).

FERREIRO y colaboradores (38) determinan Ni espectrofotométricamente con ADTP comprobando que forma un quelato 1:1 verde-azul con máximo de absorbancia a 585 nm, absortividad molar = 10,5 y en un intervalo de pH de 7-12, estable con el tiempo y exceso de reactivo. La ley de Beer se cumple de 0,14-2,8 mg Ni ml^{-1} a pH = 10.

NENOVA y colaboradores (39) determinan Bi con la misma técnica a 270 nm en disolución 1,6 M de HClO_4 con ADTP cumpliéndose la ley de Beer en el intervalo 1-40 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Aplican el método para determinar Bi en Pb puro y Bi en minerales polimetálicos conteniendo menos del 5% de Fe y trazas de Sb.

La formación de complejos de Co fue estudiada por CHANG, FU CHUNG y colaboradores (40) utilizando para la oxidación disolución de aniones peroximonosulfato.

ALONSO y colaboradores (41) usan ADTP para un estudio sobre la

eliminación de interferencias en la determinación de Ni(II) utilizando espectrofotometría de absorción atómica.

KRAGTEN Y OZINGA (42) valoran trazas de uranio (100-500 μg) formando complejos con exceso de ADTP previa reducción al estado tetravalente con el reductor de Jones. El exceso de ADTP se valora fotometricamente con Th utilizando Naranja de Semixilenol como indicador.

LAURENZY Y BRUCHER (43) determinan las constantes de estabilidad y el espectro de absorción del complejo Eu(II)-ADTP llegando a la conclusión de que presenta varios complejos en la zona UV del espectro.

KORNEV Y TRUBACHEV (44) estudian la estabilidad de los complejos de bismuto en disolución acuosa, encontrando que el Bi(III)-ADTP forma un complejo 1:1 con un $\lg K$ $29,29 \pm 0,13$.

TACUBER y colaboradores (45) utilizan el complejo de gadolinio con ADTP como agente contrastante para resonancia magnética, encontrando la ventaja de que después de la administración intragástrica no es absorbido.

IANOVICI y colaboradores (46) estudian los complejos de tecnecio con ADTP en diferentes medios y condiciones.

KOCH (47) estudia los complejos ternarios de Fe(III) con ácidos aminopolicarboxílicos y ligandos orgánicos e inorgánicos, describiendo el mecanismo de la reacción y la estabilidad de los complejos ternarios, indica además 42 referencias bibliográficas de los complejos de Fe(III) con NTA, EDTA y DTPA.

WILLIAMS y GARLAND (48) utilizan el ADTP como agente quelatante para optimizar los niveles de brillo y blanqueo en la obtención de papel de fotografía.

GOLDSTEIN y LOK (49) identifican y cuantifican ADTP y otros agentes quelatantes aminocarboxílicos en detergentes por HPLC utilizando H_2SO_4 en la fase móvil. La adición de CuSO_4 permite la formación del complejo de cobre que es detectado en UV a 254 nm con un límite de detección 0,005%

KOTHARI y SRINIVASULU (50) determinan espectrofotométricamente adrenalina con ADTP. Desarrollan el color con molibdato de amonio y nitrato sódico

en disolución acuosa de ADTP. El máximo se presenta a 465 nm a temperatura ambiente cumpliéndose la ley de Beer de $0,8 \cdot 10^{-6}$ a $1,2 \cdot 10^{-4}$ M de adrenalina.

NAPOLI y MAGRI (51) utilizan ADTP para la determinación espectrofotométrica simultánea de hierro y bismuto en plomo. La absorbancia se mide a 270 y 247 nm para $0,75 - 30 \text{ mgBi l}^{-1}$ y $0,5 - 25 \text{ mgFe l}^{-1}$ respectivamente en presencia de ADTP ($8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) y HClO_4 ($2,34 \text{ mol l}^{-1}$). En estas condiciones el Bi es complejado por el ADTP pero el Fe no.

BUCCI y colaboradores (52) estudian por potenciometría y espectrofotometría los complejos de Bi(III) con ADTP. Con exceso de ligando la complejación es prácticamente completa a pH superior a 1. También calculan la constante de formación en disolución 1M (Na,H)ClO_4 a 20°C .

LÓPEZ MARTÍNEZ y colaboradores (53) determinan espectrofotométricamente Pd(II) con ADTP en la zona UV del espectro. El máximo del espectro de absorción se presenta a 328 nm en un intervalo de pH 7,1 a 12,1 cumpliéndose la ley de Beer de 0,9 a 37 ppm de Pd(II). La absorptividad molar es de $3,43 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, sensibilidad $0,031 \mu\text{g cm}^{-2}$.

RODRÍGUEZ PLACERES y colaboradores (54) realizan un estudio de las constantes de equilibrio de coordinación de distintos metales con ADTP.

MARTYNENKO y colaboradores (55) preparan y estudian los complejos de Cu(II) y Bi(III) con ADTP, caracterizándolos por espectroscopía IR y discutiendo sus estructuras.

YU, YANBIN y colaboradores (56) determinan simultáneamente lantano, cerio y praseodimio por espectrofotometría UV utilizando el método de cálculo de Rosenbrock's. Como agentes complejantes usan ADTP y DCB-arsenazo.

CITRON y colaboradores (57) hacen una determinación espectrofotométrica UV de cinco elementos de los Lantánidos sin separación previa. La concentración total de Lantánidos se determina por la medida de la absorbancia a 240 nm. Utilizan el citrato para complejar La^{3+} y Nd^{3+} mientras que para Eu^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} utilizan ADTP.

BELCASTRO y NAPOLI (58) estudiaron mezclas de complejos de Pb(II) y Cr(III) con ADTP a 20°C en medio 1,0 M (NaClO₄). Determinan las constantes de estabilidad y obtienen que la relación metal-ligando es 1:1.

POPOVA y colaboradores (59) determinan las constantes de estabilidad de los complejos de vanadio(IV) y vanadio(III) con AEDT y ADTP.

1.2.- ESPECTROFOTOMETRÍA DE DERIVADAS

1.2.1.- INTRODUCCIÓN

La derivada es una operación matemática donde la pendiente de una curva es determinada en cualquier punto de la misma, de modo que cuando no hay cambio en una curva, la derivada es constante, cuando la curva es plana, la derivada es pequeña o cero, y por el contrario cuando se produce un cambio brusco creciente, la derivada es grande pero positiva y cuando el cambio es decreciente, la derivada es grande pero negativa.

La espectroscopía derivada se refiere a una técnica de medida espectral en la cual se mide la pendiente del espectro que es la velocidad de cambio de la absorbancia con la longitud de onda. De ese modo, la primera derivada de un espectro de absorción es una representación de la pendiente espectral en unidades de absorbancia por nanómetro de longitud de onda, frente a la longitud de onda. La segunda derivada del espectro de absorción es la derivada de la primera derivada del espectro, siendo una medida de la curvatura del espectro y teniendo las unidades de absorbancia por nanómetro cuadrado (60).

En el desarrollo de nuevos métodos en 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 mejora esta selectividad es la espectrofotometría derivada (61), 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.

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

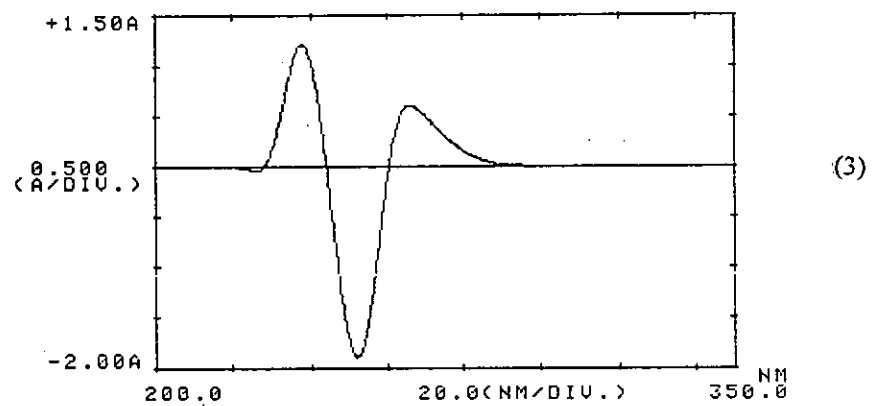
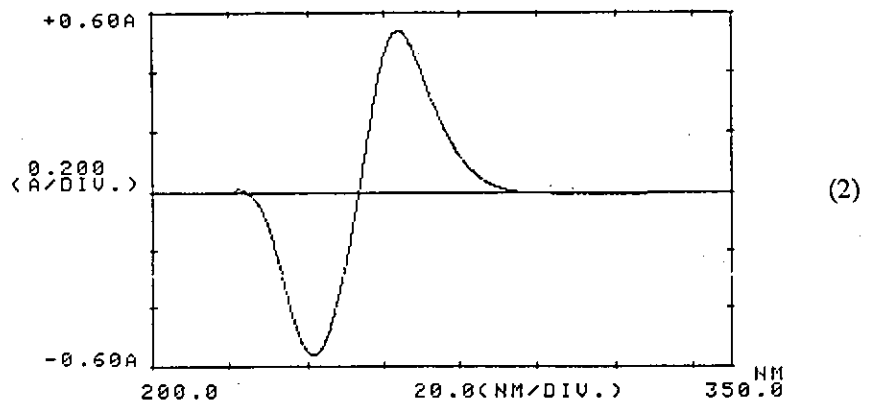
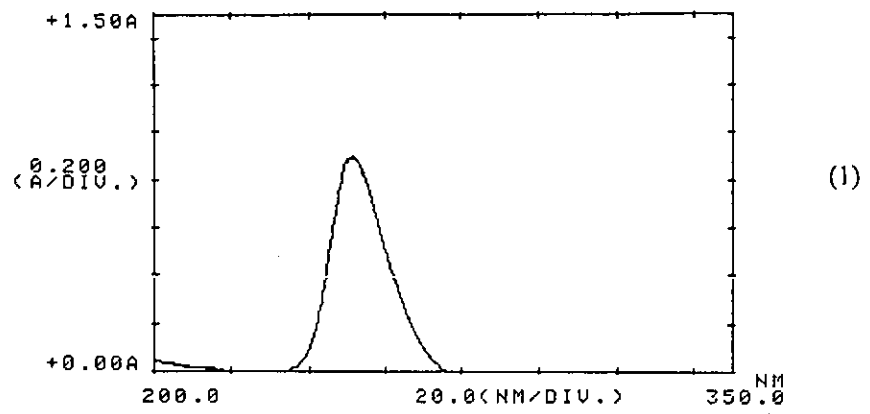


Figura 1. Espectro de absorción normal, orden cero(1), primera derivada(2), segunda derivada(3).

Algunas características de las derivadas de espectros son las siguientes:

- 1) 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.
- 2) El máximo y el mínimo de la primera derivada del espectro corresponde a los puntos de inflexión, puntos de máxima pendiente del espectro de absorción normal, creciente y decreciente respectivamente.
- 3) Los puntos donde la segunda derivada se hace cero se corresponden con los puntos de inflexión del espectro normal, y máximo, o mínimo en la primera derivada.
- 4) Los picos máximos y mínimos de la segunda derivada corresponden a los puntos de máxima curvatura en el espectro normal.
- 5) 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.
- 6) Suponiendo que la Ley de Beer se cumple en el espectro de absorción normal, entonces la relación entre la derivada y la concentración la cumple igualmente.

Basándose en estos supuestos, se ha utilizado la espectrofotometría derivada como una técnica para resolver curvas de absorbancia de varios constituyentes, que se solapan, por medio de la ampliación de los pequeños cambios que se producen en dichas curvas, ya que la derivada es una función sensible a cambios rápidos y amplificará estas regiones (62).

Un problema frecuente en espectrofotometría, cuando se miden bajas absorbancias especialmente, es la variación de la línea de base que se produce de una muestra a otra y que es debida a la diferencia entre cubetas, a los errores producidos al poner la cubeta en el paso de luz, a las burbujas presentes en las disoluciones, a las diferencias entre el índice de refracción de las muestras y patrones y otras. Todas estas variaciones se eliminan completamente cuando se utiliza la espectrofotometría derivada (60).

En la espectrofotometría convencional otro de los grandes problemas es el debido a la dispersión de la luz producida por la turbidez de la disolución, que afecta al espectro de absorción, incidiendo tanto en la cantidad de absorbancia a una determinada longitud de onda como en 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.

En la 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 (63). Esta absorción se denomina absorción o ruido de fondo. Suponiendo la aditividad de dichas absorbancias y su obediencia a la Ley de Beer se puede solucionar este problema de tres maneras:

- 1) Análisis de multicomponentes, suponiendo la disolución constituida por dos componentes, uno el que se quiere analizar y otro el responsable de la absorción de fondo. Para poder aplicar este método, se deben seleccionar dos longitudes de onda y resolver un sistema de ecuaciones.
- 2) Técnica de la línea de base, consiste en medir la absorbancia a una longitud de onda correspondiente al máximo (A_{max}) y a dos longitudes de onda adicionales (A_1) y (A_2) (fig.2). Se calcula la absorbancia de línea de base

corregida como:

$$A_{corr} = A_{m\acute{a}x} - \frac{(A_1 + A_2)}{2}$$

la cual sera proporcional a la concentración si la sustancia sigue la Ley de Beer. Este método presenta una serie de limitaciones (64)

- 3) Espectrofotometría derivada, esta técnica disminuye o elimina la contribución o absorbancia de fondo. Como ejemplo la figura 2 representa el espectro de absorción de una sustancia y la línea de puntos el ruido de fondo o absorbancia basal, que se supone lineal con la longitud de onda, por tanto la primera derivada sera constante y la segunda nula (60).

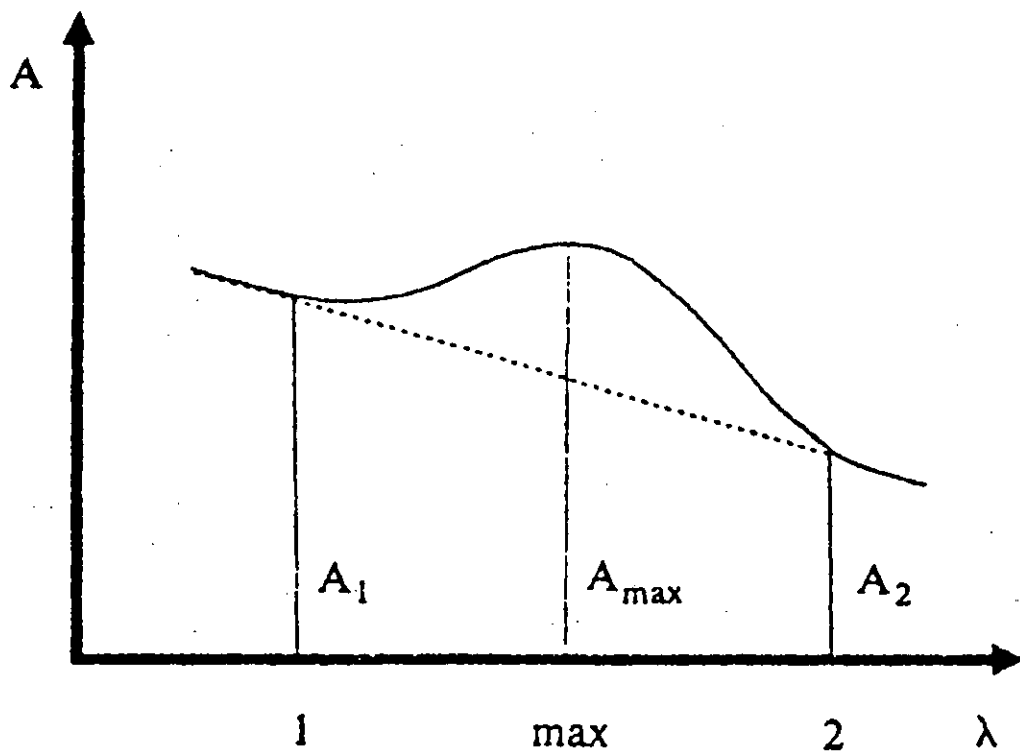


Figura 2. Corrección de Allen (1 y 2 longitudes de onda adicionales, max = longitud de onda del máximo).

1.2.2.- 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 determinar propiedades 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 utiliza muchas veces el punto de anulación (zero crossing point) en primera o segunda derivada (65) 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, independientemente de la concentración del componente en disolución, y así, en una mezcla la primera derivada a esa longitud de onda depende únicamente de la concentración del segundo componente.

En la figura 3 se indican dos 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 a través de la derivada. Al efectuar la derivación, los máximos del espectro normal 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 normal, del cual se obtiene la

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

La cuantificación del componente (b) se puede hacer cambiando la longitud de onda hasta el punto en el cual la derivada del espectro del componente (c) 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, y que tengan espectros de absorción solapados.

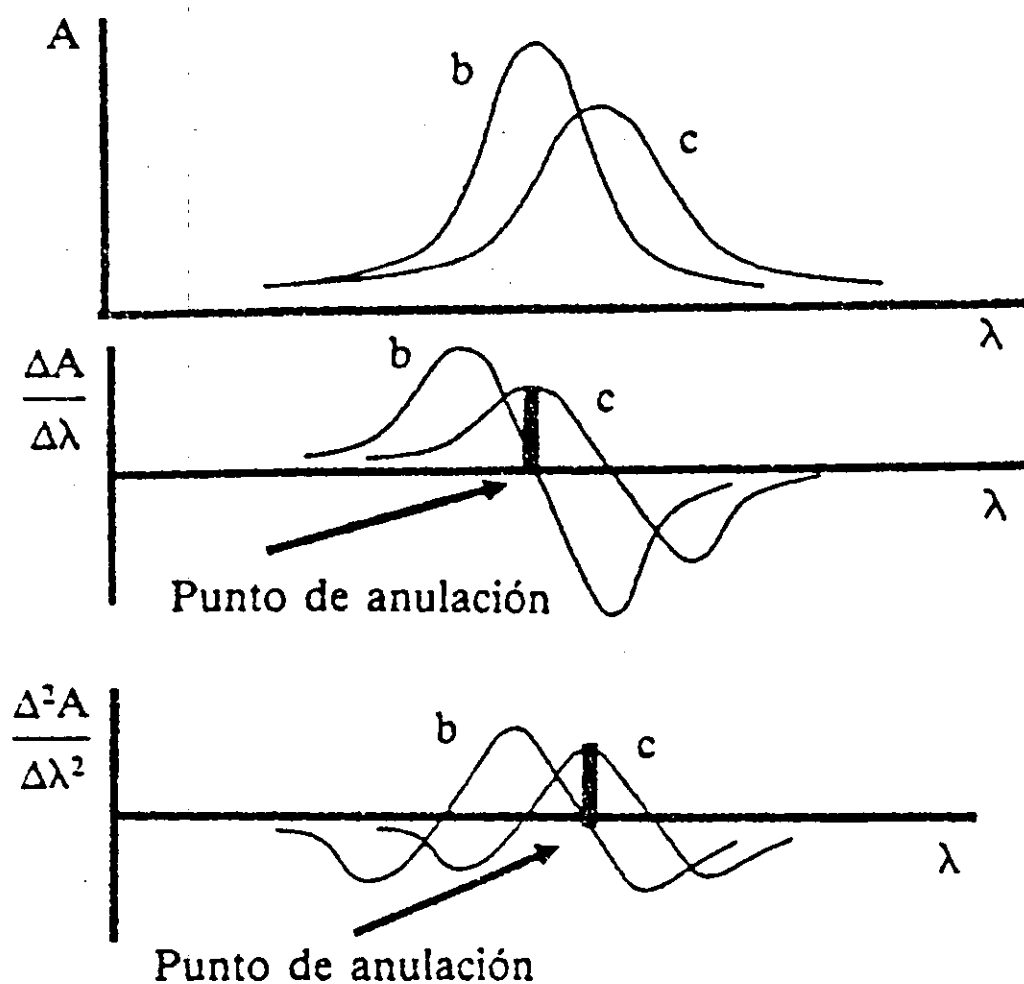


Figura 3.- Método del punto de anulacion en espectrofotometría derivada. Parte superior espectro de absorción normal de dos compuestos, b y c, que se superponen. Parte central primera derivada. En el punto de anulacion del compuesto b, la primera derivada es únicamente proporcional al compuesto c. Parte inferior segunda derivada. En el punto de anulacion del compuesto b, la segunda derivada es proporcional al compuesto c.

1.2.3.- VENTAJAS DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

Aunque esta técnica ha sido introducida hace algún tiempo, no ha sido ampliamente utilizada en Química Analítica debido probablemente al alto precio inicial de los espectrofotómetros de barrido con registro, y a una falta de conocimiento generalizado de la misma. Una de sus aplicaciones es la separación de sustancias con espectros de absorción solapados (66). O'HAVER y GREEN (67) estudiaron los errores obtenidos cuando se analizan dos curvas gaussianas que se solapan, por medio de un modelo de computador, utilizando el análisis de la primera derivada comprobaron que esta técnica produce una separación real de las dos curvas, incluso cuando había un considerable solapamiento entre ellas. Otras ventajas de la espectrofotometría derivada son:

- Reducción de la absorción de fondo.
- Reducción del efecto causado por la turbidez de la disolución.
- Reducción del efecto debido a una absorción elevada del blanco.
- Reducción del efecto debido a interferencias espectrales producidas por otros grupos cromóforos en una mezcla.
- Simplificación de los métodos, al suprimir pasos como pueden ser los de extracción con disolventes, etc.
- Aumento efectivo de la sensibilidad de la medida de valores o cambios de absorbancias muy pequeños.

1.2.4.- LIMITACIONES Y DESVENTAJAS DE 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 alisamiento 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 del alisamiento, 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, 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 reducirá esta posibilidad.

1.2.5.-INSTRUMENTOS

Los instrumentos que permiten obtener los espectros derivados pueden dividirse en dos tipos:

- 1.- Espectrofotómetros que hacen uso de la señal eléctrica de salida para la obtención del espectro derivado, según el tratamiento de la misma se subdividen en:
 - 1.1.- de diferenciación electrónica.
 - 1.2.- de diferenciación mecánica.
 - 1.3.- con tacómetro numérico.

- 2.- Espectrofotómetros que hacen uso del sistema óptico para obtener el espectro derivado, pueden ser:
 - 2.1.- de doble longitud de onda.
 - 2.2.- de modulación de longitud de onda.

La diferenciación electrónica es la diferenciación del voltaje de salida I del espectrofotómetro respecto al tiempo. La modulación de la longitud de onda ha sido

la técnica más usada para obtener espectros derivados. 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.

1.2.6.- DIVERSAS APLICACIONES DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

El uso de la espectroscopía derivada es mayor cada día, pudiendo realizarse determinaciones en presencia de turbidez, así BOTTEN (68) demostró que los espectros derivados dan mediante una sencilla interpretación información cualitativa de 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 (69) propusieron la segunda derivada del espectro de absorción ultravioleta como método de análisis de trazas orgánicas. También se determinó fenol y una larga serie de alcoholes aromáticos por el mismo procedimiento (70)

O'HAVER (71) 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 (72-73)

WAINER y colaboradores (74) realizaron un estudio crítico-comparativo de los instrumentos disponibles en el mercado.

TALSKY (75 a 78) evaluó el uso de curvas derivadas de orden superior al sexto para la resolución de espectros VIS-UV, curvas de valoración y diagramas temperatura-tiempo y las aplicó a la determinación de diversas isoenzimas.

GILL y colaboradores (79) realizaron un estudio de las aplicaciones de la espectroscopía derivada en medicina, y de modo especial a la toxicología forense. En este campo GAO y YOAWU (80) determinaron distintos medicamentos como aspirina, vitamina B₆, cortisona, hidrocortisona, etc. mediante el uso de dicha técnica.

WEISER (81) evaluó 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. GUIASOLA y colaboradores (82) determinaron hierro, bismuto, cobre y níquel con AEDT usando la primera derivada y obtuvieron una notable mejoría respecto a los métodos tradicionales.

HERRERO y colaboradores (83) determinaron Fe(III) con el ácido AEDDH por espectrofotometría derivada de primer orden proponiendo un método que aplicaron a la determinación del contenido de hierro en el agua del suministro municipal de Santiago de Compostela.

CASTRO ROMERO y colaboradores (84) determinaron Fe(III) con AMEDT por espectrofotometría derivada de primer y segundo orden.

KINBRELL y colaboradores (85) estudian los factores de interacción múltiple que determinan la precisión en la espectrofotometría ultravioleta derivada.

TALSKY (86) presenta un estudio, con aspectos teóricos y prácticos, sobre los procedimientos de obtención de las derivadas del espectro desde el primero al noveno orden.

GILLESPIE (87) en su manual de espectrofotometría derivada describe experimentos, discutiendo métodos, instrumentos, interpretación de resultados y posibles aplicaciones.

LI, J. y colaboradores (88) presentan una revisión con 131 referencias de la aplicación de la espectrofotometría derivada en la determinación de compuestos orgánicos.

La reciente disponibilidad de espectrofotómetros comerciales de bajo coste, capaces de operar en forma derivada y el creciente número de trabajos publicados sobre dicha instrumentación técnica (89 a 96) han llevado al desarrollo de numerosas aplicaciones en la Química Analítica. Si se considera la simplicidad conceptual de la técnica y la relativa comodidad de los instrumentos, hay muchas razones para creer que la espectrofotometría de derivadas tendrá unas mayores aplicaciones en un futuro muy próximo.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

APLICACIÓN DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA A DETERMINACIONES SIMULTÁNEAS

La espectrofotometría derivada se utiliza para la determinación de distintos compuestos en sus mezclas, sin necesidad de separarlos previamente.

Así, HAWTHORNE y THORNGATE (97) utilizan la segunda derivada del espectro de absorción para el control de compuestos aromáticos polinucleares (PNAs) volátiles en la fase vapor, así como para el control de PNAs de altos puntos de ebullición disueltos en disolventes tales como ciclohexano. Esta técnica representa un perfeccionamiento considerable en la selección de picos estrechos de absorción respecto a la espectrofotometría de absorción directa y si se acopla a un análisis digital de datos, tal como el ajuste lineal de mínimos cuadrados, la selectividad es suficiente para analizar correctamente una mezcla compleja de compuestos aromáticos polinucleares sin previa separación cromatográfica. El método fue aplicado para detectar vapor de naftaleno y analizar una mezcla de antraceno, fenantreno, criseno y pineno en ciclohexano (98).

BALESTRIERI y colaboradores (99), estudiaron la segunda derivada como alternativa para la resolución de los espectros complejos de los compuestos proteicos en la región UV cercana y para la determinación cuantitativa directa de la fenilalanina y triptófano en proteínas. La determinación de fenilalanina se hizo en la región espectral 250-265 nm, en la que no existen contribuciones significativas de otros grupos cromóforos aromáticos. El triptófano se determinó en la región de 290 a 295 nm. Los resultados obtenidos en proteínas concordaron con los obtenidos por secuencia analítica.

Posteriormente, FELL (100) analizó mezclas de aminoácidos aromáticos mediante la segunda y cuarta derivada del espectro ultravioleta. El límite con el 95% de confianza para una mezcla de L-fenilalanina y L-triptófano fue $1,00 \pm 0,017$ y $0,300 \pm 0,006$ mM respectivamente para la segunda derivada, sobre siete determinaciones. Las desviaciones estándar para mezclas estándar fueron 1,74 y 0,66% respectivamente, sobre ocho determinaciones. Resultados similares se obtuvieron para una mezcla ternaria conteniendo además de los citados compuestos, L-tirosina. El análisis de la cuarta derivada del espectro de absorción da picos falsos para la L-fenilalanina y L-triptófano, pero no para la L-tirosina.

Asimismo, ICHIKAWA y TERADA (101) determinaron fenilalanina, triptófano y tirosina en una mezcla de aminoácidos por espectrofotometría derivada de segundo orden. La segunda derivada del espectro de absorción del N-acetil-etil ester de triptófano, tirosina y fenilalanina fue registrada para varios ordenes de incremento de longitud de onda a pH 7 y 13. La segunda derivada del espectro del triptófano a pH 7 y 13, con un incremento de longitud de onda grande, fue similar, así sucedió también con el de fenilalanina, sin embargo el espectro derivado de la tirosina a pH 7 fue diferente al de pH 13, puesto que a pH 7 presenta dos picos entre 270 y 300 nm y a pH 13 estas bandas no se presentan, sino que existen otras debido a la disociación del grupo fenólico. El método propuesto fue aplicado a la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades residuales de estos tres aminoácidos en proteínas.

Por su parte, MEAL (102) utilizó la segunda derivada del espectro de absorción ultravioleta para la identificación de cetonas. Registró en el intervalo de 320 a 250 nm la segunda derivada del espectro UV de la 2-propanona, 2-butanona, ciclohexanona, ciclopentanona, 3-heptanona y 2-octanona en ciclohexano, así fue posible distinguir estas cetonas a bajas concentraciones ($5 \mu\text{g ml}^{-1}$).

Sobre 1982 empiezan a publicarse algunos trabajos de la aplicación de la espectrofotometría derivada a la determinación 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.

MORELLI (103) estudió la determinación espectrofotométrica de bismuto con ácido 2-tiobarbitúrico (TBA:4-dihidróxi-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 de separación previos, 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) (104) en mezclas (por encima de $16 \mu\text{gRu (III) ml}^{-1}$ y $4,5 \mu\text{gPd (III) ml}^{-1}$) 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.

El mismo autor (105) dió a conocer un estudio comparativo de la determinación simultánea de hierro y cobre con ácido 2-tiobarbitúrico por espectrofotometría normal y derivada (1° y 2° 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 los distintos métodos.

GUISASOLA ESCUDERO y colaboradores (106) desarrollaron un método para el estudio de mezclas binarias de bismuto y hierro 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, simultáneamente.

2.1.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE COBRE Y COBALTO CON ADTP USANDO ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

2.1.1.- INTRODUCCIÓN

La determinación conjunta de cobre (II) y cobalto (II) fue estudiada por STOLYAROV y AGREST (107), que describieron un método para determinar cobre cobalto y níquel con AEDT midiendo la absorbancia a 380, 465 y 735 nm y resolviendo las ecuaciones:

$$C_{Ni} = +4,348 A_{380} - 0,070 A_{465} - 0,165 A_{735}$$

$$C_{Cu} = -0,108 A_{380} - 0,021 A_{465} + 0,695 A_{735}$$

$$C_{Co} = -0,165 A_{380} + 4,170 A_{465} + 0,006 A_{735}$$

El método puede ser también aplicado a la determinación individual de cobre elemento o mezclas binarias, midiendo la absorbancia a 380 nm para el níquel, 465 o 545 nm para el cobalto y 735 nm para el cobre.

CHILTON (108) determina cobre y cobalto usando dietilditiocarbonato como agente complejante, el complejo se extrae con tetracloruro de carbono y la absorbancia se mide a 436 y 367 nm. Las concentraciones de los dos iones se calculan resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$C_{Cu} \times 10^5 = -1,45 A_{367} + 7,92 A_{436}$$

$$C_{Co} \times 10^5 = +7,10 A_{367} - 0,70 A_{436}$$

ROSS Y WILSON (109) usan espectrofotometría diferencial en medio ácido perclórico y la absorbancia la miden a 815 nm para el cobre y a 310 nm para el cobalto.

BERMEJO BARRERA A. y colaboradores (110) determinan cobre y cobalto con AEDT por espectrofotometría derivada siendo los intervalos de cumplimiento de la ley de Beer 0,06-2,37 mg ml⁻¹ para el cobre y 0,06-2,25 mg ml⁻¹ para el cobalto.

DOLEZOL, PETR. y colaboradores (111) utilizan 2-(2-piridilazo)-1-naftol-4-sulfónico para la determinación simultánea de Cu, Co y Ni por MC-FIA.

KIM, CHOM HAN y colaboradores (112) determinan cobre y cobalto en disolución 0,3 M de HCl con Me-iso-Bu cetona. El Cu presenta el máximo de absorción a 480 nm y el Co a 625 nm.

BLANCO, M. y colaboradores (113) utilizan la derivada de primer orden del espectro para la determinación de cobre y cobalto por oxidación catalítica y extracción con quinoleína (quinolín-8-ol) en un intervalo de 1-8 µg ml⁻¹.

CASTRO ROMERO y colaboradores (114) determinan simultáneamente cobre y cobalto con AMEDT usando espectrofotometría derivada. El intervalo de pH comprende de 3 a 5 cumpliéndose la ley de Beer de 0,05 a 1,60 mg ml⁻¹ para el Cu y de 0,2 a 8,0 mg ml⁻¹ para el Co.

LU, X. y JI, Y. (115) determinan espectrofotométricamente cobre, cobalto y níquel en mezclas, con 1-(2-piridilazo)-2-naftol, midiendo la absorbancia de la mezcla a 555 y 568 nm con longitudes de onda de referencia a 600 y 588 nm.

SAN ANDRÉS y colaboradores (116) determinan espectrofotométricamente Cu(II), Ni(II) y Co(II) formando complejos con dietilditiocarbamato de sodio en medio micelar catiónico de sales de hexadeciltrimetilamonio. La absorbancia se mide a la longitud de onda del máximo para cada complejo en un intervalo de pH 6,2-8.

Los métodos que necesitan apoyo informático determinan cobre y cobalto junto con otros metales.

LI, ZHILIANG (117) utiliza el filtro Kalman, mide el espectro de 500 a 620

nm del complejo metal-1-(5-bromo-2-piridilazo)-2, 7-naftalenodiol en presencia de twen-80.

MA, LINGYIN y colaboradores (118) usando como reactivo 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-L(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) resuelven con programas en FORTRAN Y BASIC.

LI, Z. y colaboradores (119) hacen una determinación espectrofotométrica simultánea mediante el filtro Kalman con 2-(5-Br-2 piridilazo)-5-dietilaminofenol y hexadecil-piridinio bromuro a pH 8, midiendo el espectro de 500 a 620 nm. Utilizan un programa en BASIC.

WANG, ZHENPU y colaboradores (120) determinan cobre, cobalto y níquel por computación-espectrofotometría con 5-Br-TADAPs y OP.

SHI, L. y colaboradores (121) miden la absorbancia del complejo de 5-bromo-2-(2-piridilazo)-5-dietil aminofenol entre 500 y 620 nm para determinar simultáneamente Cu, Co, Zn y Cd.

El solapamiento de las bandas espectrales se resuelve por el algoritmo del filtro Kalman para la determinación simultánea de los citados analitos con pretratamiento.

LU, X. (122) trata la mezcla conteniendo cobalto, níquel y cobre con 2 ml 0.05% de 4-(2-piridilazo)resorcinol, 5 ml de citrato de sodio 0,5 M y H₂O. Miden la absorbancia entre 480 y 530 nm a intervalos de 5 nm frente a un blanco de reactivo. Cobre, cobalto y níquel se determinan usando el principio de regresión parcial de mínimos cuadrados, estudiando también el efecto de los parámetros de la regresión.

VITANCHOVA y colaboradores (123) utilizan el mismo método matemático para la determinación espectrofotométrica simultánea de cobre y cobalto con 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5 dietilaminofenol.

NI, Y. (124) hace un estudio de la aplicación del método parcial de mínimos cuadrados para determinación espectrofotométrica simultánea aplicándolo a la mezcla cobre, cobalto y níquel, con 2-(5-Br-2piridilazo)-5-dietilaminopentanol.

ZHANG y colaboradores (125) hacen una determinación espectrofotométrica

simultánea utilizando la primera derivada del espectro y aplicando un programa BASIC para la optimización simple. Complejan con 4-(2-piridilazo) resorcinol a un pH 9,2, midiendo la primera derivada del espectro a 520 y 570 nm a intervalos de 3 nm frente a un blanco de reactivo.

CHEN y colaboradores (126) estudian el factor de transformación del método de análisis por tarjeta interactiva para la determinación espectrofotométrica simultánea de cobre, cobalto y otros. Trabajan en disolución etanólica 10% de octilfenil poliglicol eter y 5-Br-2 piridilazo-5 dietilaminofenol.

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 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 - $14,0 \pm 0,1$.

REACTIVOS:

- Cobre (II), disolución patrón.- Preparada a partir de cloruro de cobre dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador resultó ser $5,80 \cdot 10^{-2}$ M.

- Cobalto (II), disolución patrón.- Preparada a partir de cloruro de cobalto 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 $3,39 \cdot 10^{-1}$ M.

- Disolución de ADTP al 10%.- Preparada disolviendo la cantidad necesaria del ácido dietilenotriaminopentaacético ADTP en agua destilada con ayuda de una disolución saturada de hidróxido sódico.

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

- Acido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1 F.

2.1.2.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA DE COMPLEJOS Co(II)-ADTP Y Cu(II)-ADTP

Se efectuó el registro del espectro de absorción y de su primera derivada, a la mezcla de los complejos Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP, 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 pusieron partes alícuotas de disolución patrón de cobalto y de disolución patrón de cobre, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta llevar las disoluciones al medio ácido, neutro y básico respectivamente, enrasando con agua destilada al volumen final. La concentración final de cobre fue de $0,37 \text{ mg ml}^{-1}$ y la de cobalto fue de $1,00 \text{ mg ml}^{-1}$.

Los espectros de absorción se realizaron frente a un blanco de agua destilada en un intervalo de longitud de onda de 400 a 900 nm. Se muestra en la figura 4 el correspondiente al medio ácido y de ella se deduce la presencia de dos amplios máximos, uno sobre 715 nm correspondiente al complejo de cobre (II) y otro sobre 512 nm correspondiente al de cobalto (II).

A esta misma disolución, y en las mismas condiciones anteriores, se le realizó la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 900 a 400 nm a alta velocidad, usando un $\Delta\lambda$ de 36nm.

La primera derivada se muestra en la figura 5 y de ella se deduce que la región de la derivada del espectro entre 900 y 575 nm corresponde al Cu(II)-ADTP y que entre 400 y 575 nm al Co(II)-ADTP.

Las diferencias entre el mínimo en cada región y el máximo Δh_2 y Δh_1 , 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.

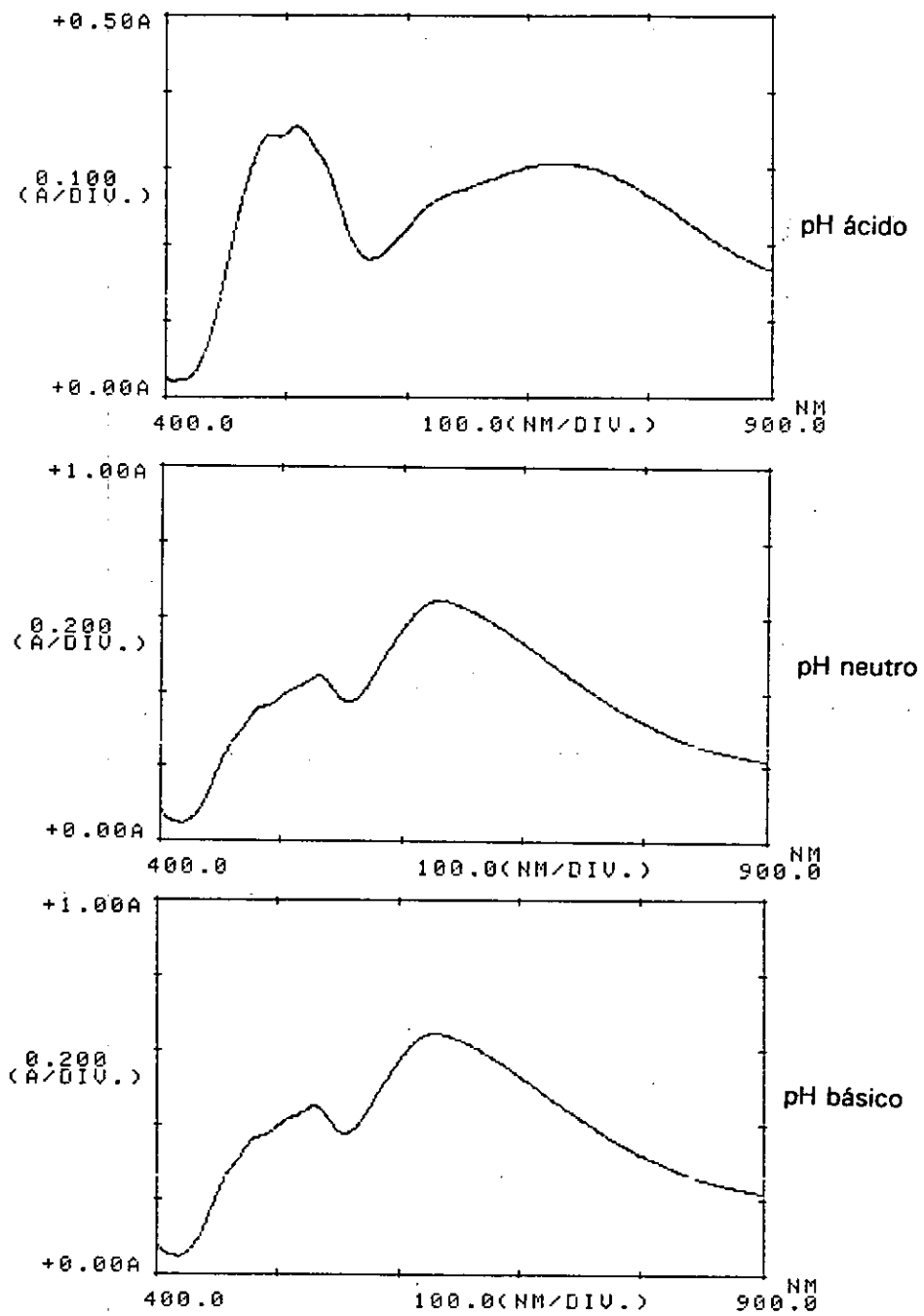


Figura 4.- Espectro de absorción de una mezcla de complejos Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP.
 Concentración de Cu(II)= 0,37 mg ml⁻¹
 Concentración de Co(II)= 1,00 mg ml⁻¹

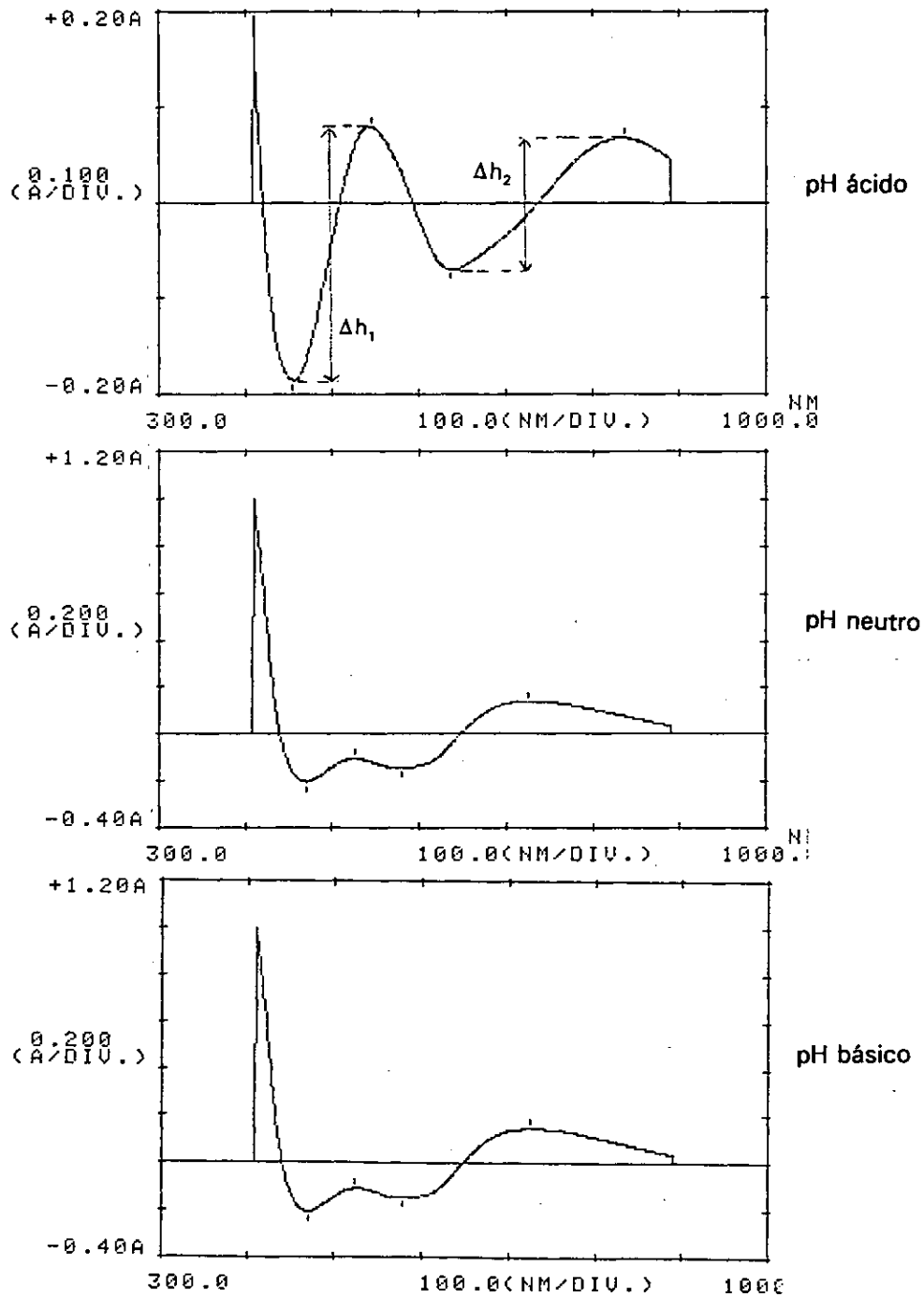


Figura 5.- Primera derivada de los espectros de absorción de una mezcla de complejos Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP; Δh_1 , cobalto y Δh_2 , cobre.

2.1.3.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto del pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos de Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, se procedió en las condiciones que se indican; en matraces aforados de 10 ml se pusieron partes alícuotas de disolución patrón de cobalto y de disolución patrón de cobre, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta obtener una serie de disoluciones que cubrieran el espectro más amplio del pH, enrasando con agua destilada al volumen final, las concentraciones finales de Cu(II) y de Co(II) fueron de $0,37 \text{ mg ml}^{-1}$ y $1,00 \text{ mg ml}^{-1}$ respectivamente; se observó a partir de $\text{pH} = 8$ la presencia de precipitado.

Los resultados se indican en la tabla II y se representan en la figura 6.

Se eligió un valor de $\text{pH} = 4$ para las posteriores determinaciones.

TABLA II

INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda : 900-400 nm

Concentración de Co(II): 1,00 mg ml⁻¹. Δh_1 - Cobalto

Concentración de Cu(II): 0,37 mg ml⁻¹. Δh_2 - Cobre

pH	Δh_1	Δh_2
1,5	0,201	0,155
2,0	0,233	0,136
3,0	0,233	0,137
4,0	0,230	0,136
5,0	0,233	0,138
6,0	0,105	0,276
7,0	0,097	0,286
8,0	0,097	0,294

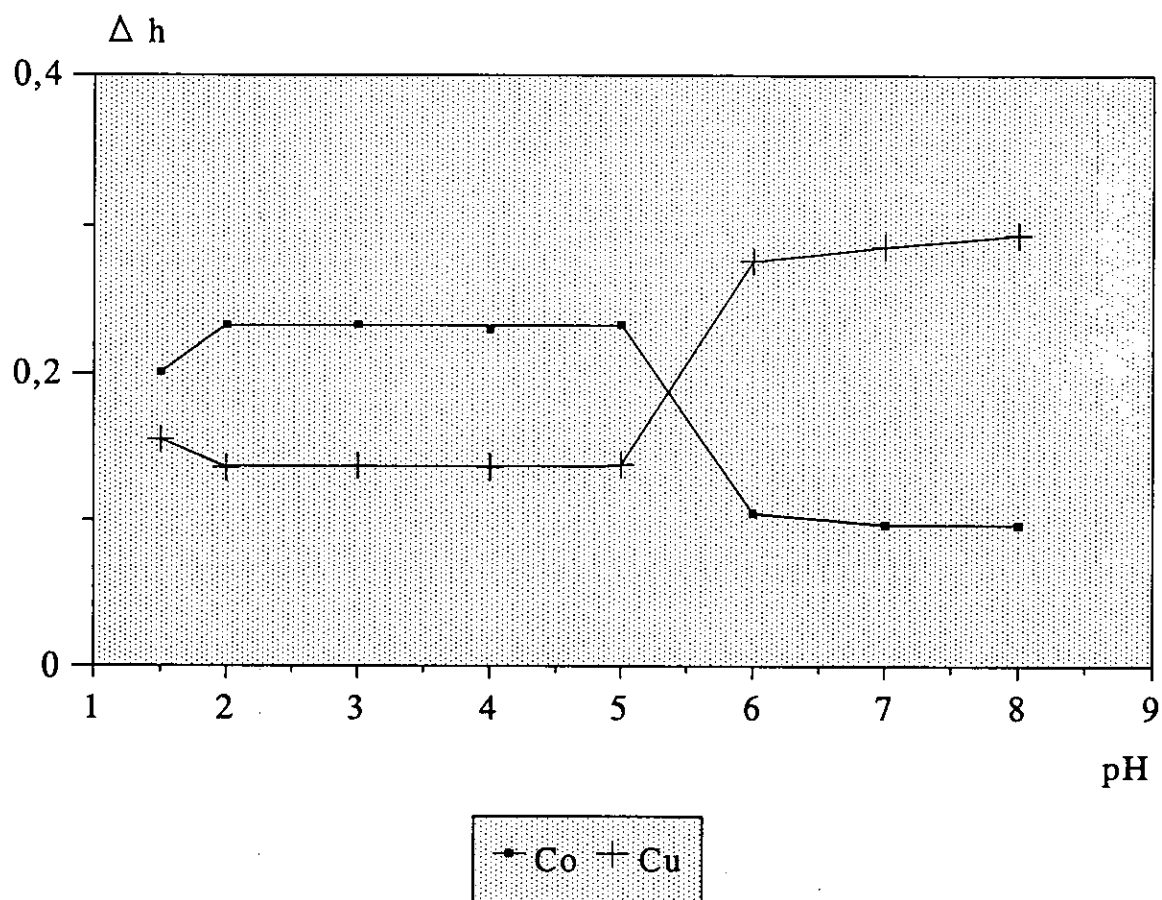


Figura 6.- Influencia del pH sobre la variación de los parámetros (Δh_1 y Δh_2) de la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP

2.1.4.- EFECTO 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 de Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, se procedió en las condiciones anteriores con una serie de disoluciones de concentraciones finales de cobalto y cobre de 1,00 mg ml⁻¹ y 0,37 mg ml⁻¹, respectivamente, a las que se les adicionó cantidades progresivamente crecientes de ADTP al 5% y ajustando los respectivos pH de las disoluciones con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) al valor de trabajo 4,0, enrasando con agua destilada al volumen final.

Se procedió en las condiciones establecidas a registrar la primera derivada, los resultados obtenidos se indican en la tabla III y se representan en la figura 7. De ellos se deduce que para complejar el cobalto se necesitan como mínimo 4 ml de disolución de ADTP al 5%, que a su vez complejan totalmente al cobre.

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

TABLA III

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda : 900-400 nm

Concentración de Co(II) : 1,00 mg ml⁻¹. Δh_1 - CobaltoConcentración de Cu(II) : 0,37 mg ml⁻¹. Δh_2 - Cobre

ADTP 5% ml	Δh_1	Δh_2
1,0	0,079	0,284
2,0	0,183	0,193
3,0	0,245	0,134
4,0	0,242	0,135
5,0	0,241	0,137
6,0	0,241	0,137
7,0	0,240	0,135

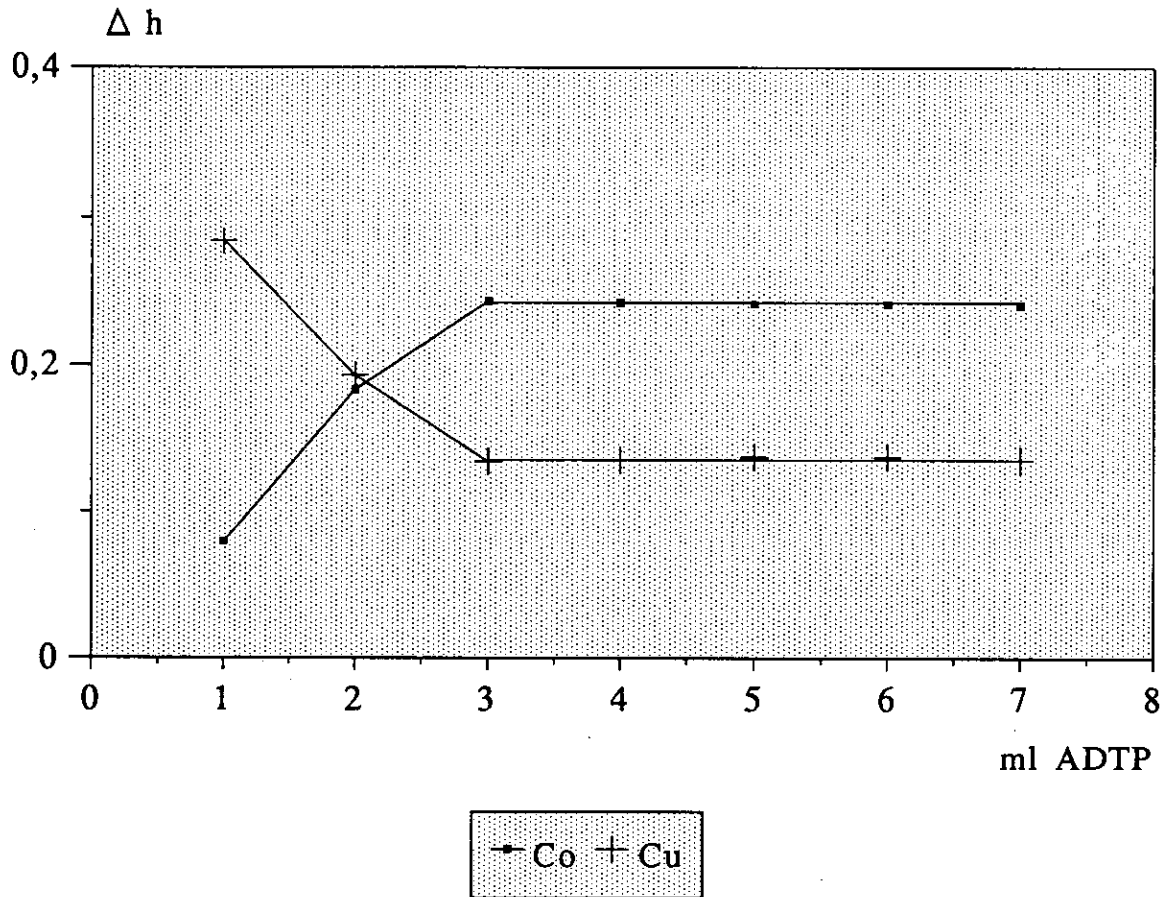


Figura 7.- Influencia de la cantidad de reactivo

2.1.5.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA y DEL TIEMPO

Para estudiar el efecto que la temperatura ejerce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos de Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, se procedió 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 y enrasando con agua destilada al volumen de 10 ml, siendo la concentración final de cobalto y de cobre de 1,00 y 0,37 mg ml⁻¹, respectivamente.

Se realizó a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones ya conocidas, obteniendo los parámetros Δh_1 y Δh_2 que se indican en la tabla IV y se representan en la figura 8. 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 efectuó en las condiciones anteriores. Una vez constituida la mezcla de los complejos Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP se realizó la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de quelatos es instantánea. Posteriormente se hizo la primera derivada del espectro de absorción a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos de los parámetros Δh_1 y Δh_2 se indican en la tabla V y se representan en la figura 9. De ellos se deduce que la formación de los quelatos es estable al menos durante 24 horas.

TABLA IV

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Intervalo de longitud de onda: 900-400 nm

Concentración de Co(II): 1,00 mg ml⁻¹ Δh_1 - CobaltoConcentración de Cu(II): 0,37 mg ml⁻¹ Δh_2 - Cobre

Temperatura °C	Tiempo min.	Δh_1	Δh_2
20	1	0,254	0,130
20	3	0,246	0,138
20	5	0,252	0,132
20	7	0,253	0,134
20	10	0,252	0,132
40	1	0,251	0,136
40	3	0,255	0,134
40	5	0,249	0,133
40	7	0,250	0,137
40	10	0,254	0,132
60	1	0,251	0,135
60	3	0,248	0,131
60	5	0,249	0,135
60	7	0,254	0,136
60	10	0,250	0,133
80	1	0,253	0,130
80	3	0,249	0,133
80	5	0,250	0,135
80	7	0,252	0,129
80	10	0,254	0,132
100	1	0,250	0,132
100	3	0,249	0,134
100	5	0,251	0,133
100	7	0,255	0,130
100	10	0,248	0,136

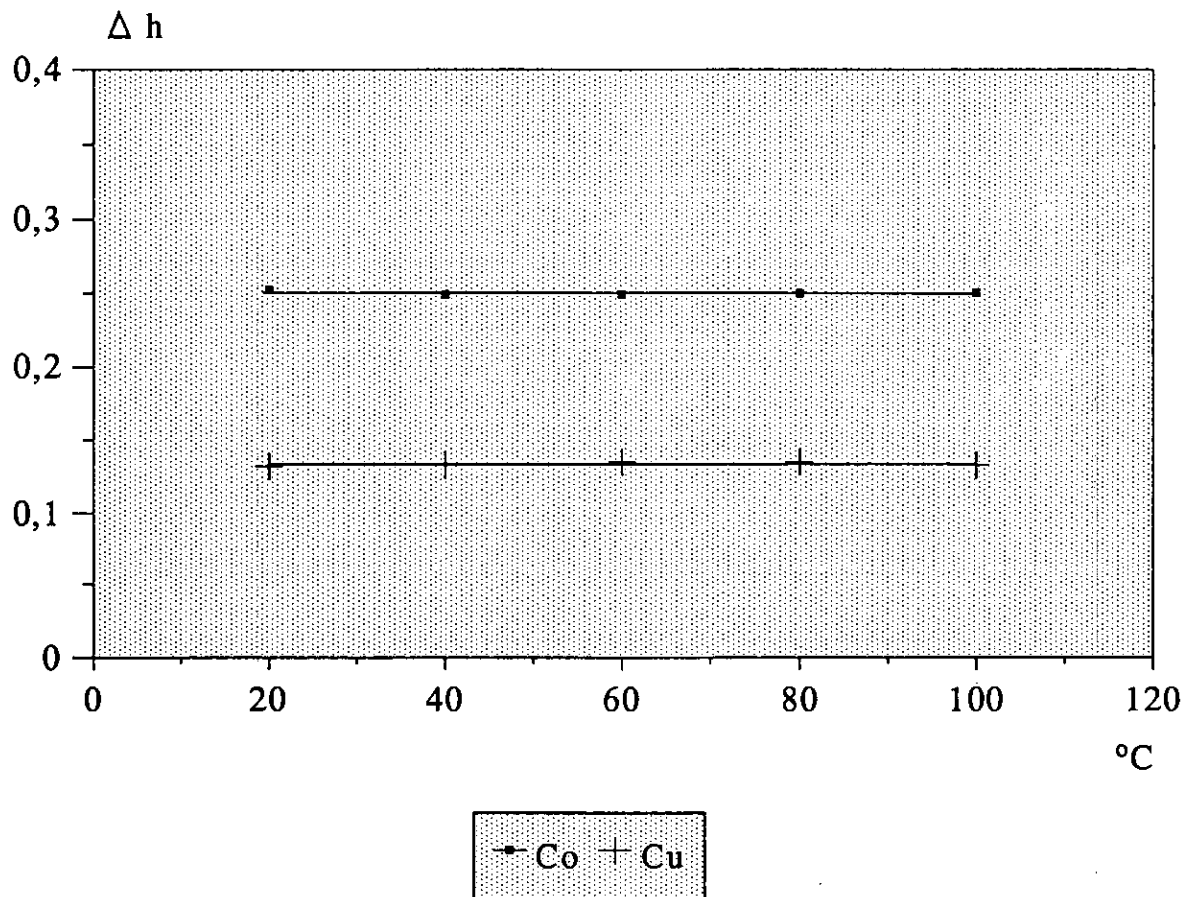


Figura 8.- Influencia de la temperatura a los cinco minutos de calentamiento

TABLA V

INFLUENCIA DEL TIEMPO

Intervalo de longitud de onda : 900-400 nm

Concentración de Co(II) : 1,00 mg ml⁻¹ Δh_1 - CobaltoConcentración de Cu(II) : 0,37 mg ml⁻¹ Δh_2 - Cobre

Tiempo min	Δh_1	Δh_2
0	0,252	0,132
5	0,252	0,134
10	0,251	0,135
30	0,251	0,136
60	0,251	0,136
120	0,251	0,135
180	0,250	0,135
-	-	-
-	-	-
-	-	-
1440	0,252	0,132

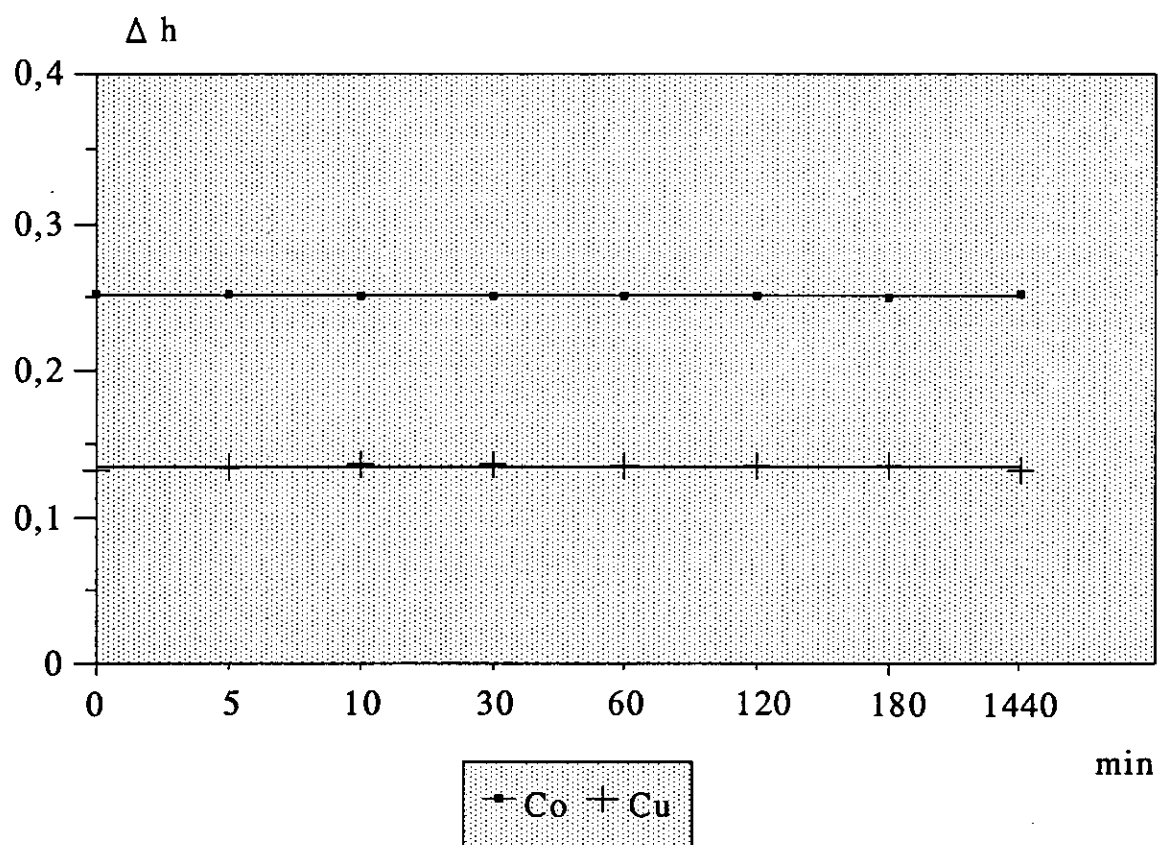


Figura 9.- Influencia del tiempo

2.1.6.- CURVA DE CALIBRADO PARA EL COBALTO (II) EN LA MEZCLA COBALTO (II)-ADTP Y COBRE (II)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el cobalto (II) manteniendo constante la concentración de cobre (II), donde se representa el parámetro Δh_1 (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 400 a 575 nm) frente a la concentración de cobalto (II).

Se prepararon una serie de disoluciones con cantidades crecientes de disolución patrón de cobalto (II) y 0,3 ml de disolución de cobre (II) de 10,00 g l⁻¹ en matraces aforados de 10 ml, añadiendo 5 ml de disolución de ADTP al 10% ajustando el pH a 4,0 con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F). Se enrasó con agua destilada al volumen final de 10 ml.

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

Los valores obtenidos se recogen en la tabla VII y se representan en la figura 10. Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = -0,092 \pm 0,014$$

$$b = 0,342 \pm 0,004$$

$$r = 0,99950$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$\Delta h_1 = 0,342 \cdot \text{Conc} [\text{mg Co(II)/ml}] - 0,092$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación Δh_1 /concentración de cobalto (II) es lineal para las disoluciones de la mezcla Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP entre los límites 0,80 y 5,00 mg Co(II)ml⁻¹; siendo la concentración de Cu(II) constante e igual a 0,30 mg ml⁻¹.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución t de Student. Dado que la $t_{calculada} > t_{Student}$, 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 $y = a + bx$.

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

$$t'_{calculada} = 3,093$$

$$t_{Student} = 4,032$$

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

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

TABLA VI
TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Co(II)-ADTP

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 9,20$	1	$MC_R = 9,20$
Residuos	$SC_r = 6,88 \cdot 10^{-4}$	5	$\hat{\sigma}^2 = 1,37 \cdot 10^{-4}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 9,20$	6	

$$F_{calculada} = 66885$$

$$F_{Snedecor}(1, 5, 0,05) = 6,61$$

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

TABLA VII

VARIACIÓN DE Δh_1 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO DE
ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Co(II)-ADTP Y Cu(II)-ADTP, CON
LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO

Intervalo de longitud de onda: 900-400 nm

Concentración de Cu(II): 0,30 mg ml⁻¹ pH = 4,0

Co(II) mg ml ⁻¹	Δh_1
0,20	0,003
0,40	0,061
0,60	0,105
0,80	0,189
1,00	0,241
1,50	0,414
2,00	0,592
3,00	0,955
4,00	1,278
5,00	1,610
6,00	1,913

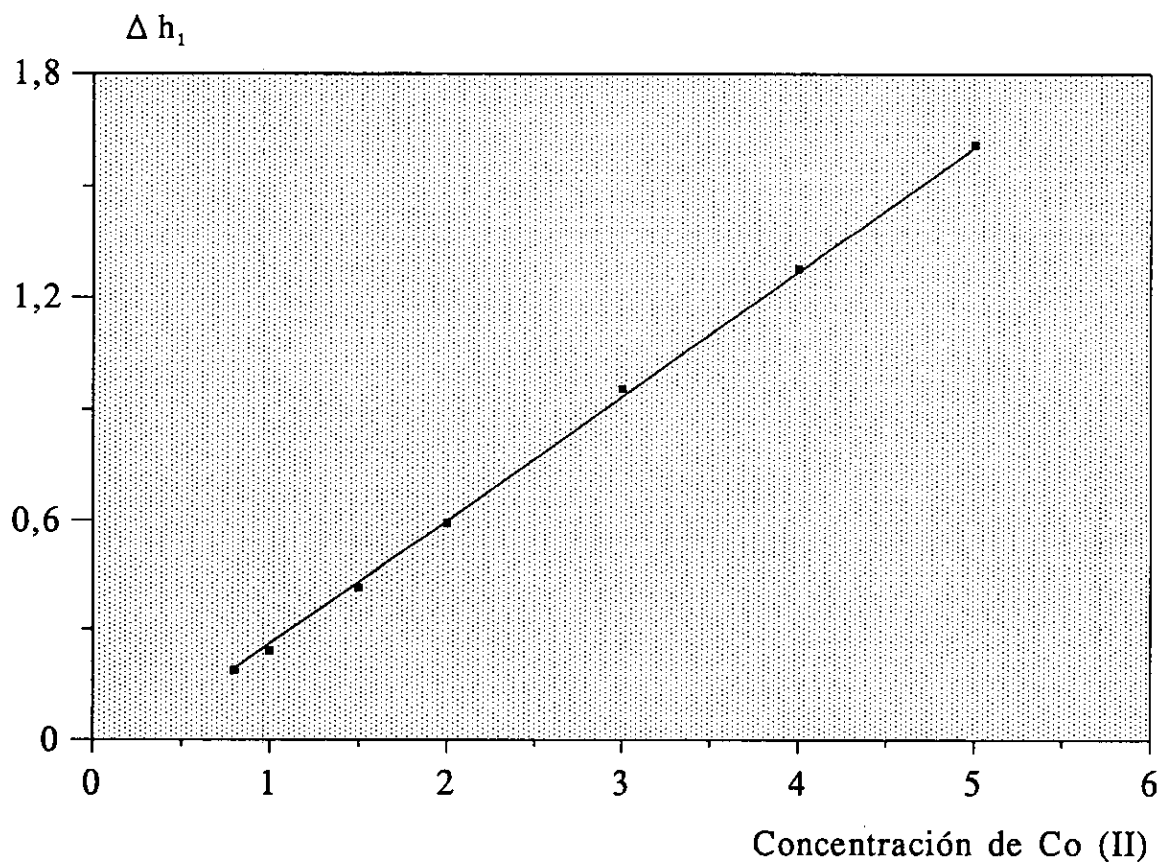


Figura 10.- Curva de calibrado para el Co(II) en las mezclas Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP
Concentración de Cu(II): 0,30 mg ml⁻¹; pH = 4,0

2.1.7.- CURVA DE CALIBRADO PARA EL COBRE (II) EN LA MEZCLA COBALTO (II)-ADTP Y COBRE (II)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el cobre (II), manteniendo constante la concentración de cobalto (II), donde se representa el parámetro Δh_2 (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 575 a 900 nm) frente a la concentración de cobre (II).

Se prepararon una serie de disoluciones con cantidades crecientes de disolución patrón de cobre (II) y 2,0 ml de disolución de cobalto (II) de 10,00 g l⁻¹ en matraces aforados de 10 ml, añadiendo 5 ml de disolución de ADTP al 10% y ajustando el pH a 4,0 con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F). Se enrasó con agua destilada al volumen final de 10 ml.

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

Los valores obtenidos se encuentran en la tabla IX y se representan en la figura 11. Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = -0,018 \pm 0,005$$

$$b = 0,399 \pm 0,004$$

$$r = 0,999247$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$\Delta h_2 = 0,399 \cdot \text{Conc} [\text{mg Cu(II)/ml}] - 0,018$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación Δh_2 /concentración de cobre (II) es lineal para las disoluciones de la mezcla Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP entre los límites 0,30 y 1,40 mg Cu(II)ml⁻¹; siendo la concentración de Co(II) constante e igual a 2,00 mg ml⁻¹.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución t de Student. Dado que la $t_{calculada} > t_{Student}$, 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 $y = a + bx$.

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

$$t'_{calculada} = 1,960$$

$$t_{Student} = 3,707$$

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

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

TABLA VIII
TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Cu(II)-ADTP

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 7,63 \cdot 10^{-2}$	1	$MC_R = 7,63 \cdot 10^{-2}$
Residuos	$SC_r = 1,27 \cdot 10^{-4}$	6	$\hat{\sigma}^2 = 2,10 \cdot 10^{-5}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 7,63 \times 10^{-2}$	7	

$$F_{calculada} = 3633$$

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

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

TABLA IX

VARIACIÓN DE Δh_2 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO
DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA Co(II)-ADTP Y Cu(II)-ADTP,
CON LA CONCENTRACIÓN DE COBRE

Intervalo de longitud de onda: 900-400 nm

Concentración de Co(II): 2,00 mg ml⁻¹; pH = 4,0

Cu(II) mg ml ⁻¹	Δh_2
0,10	0,000
0,20	0,006
0,30	0,110
0,40	0,140
0,50	0,181
0,60	0,215
0,80	0,303
1,00	0,380
1,20	0,465
1,40	0,542
1,60	0,794
1,80	0,911

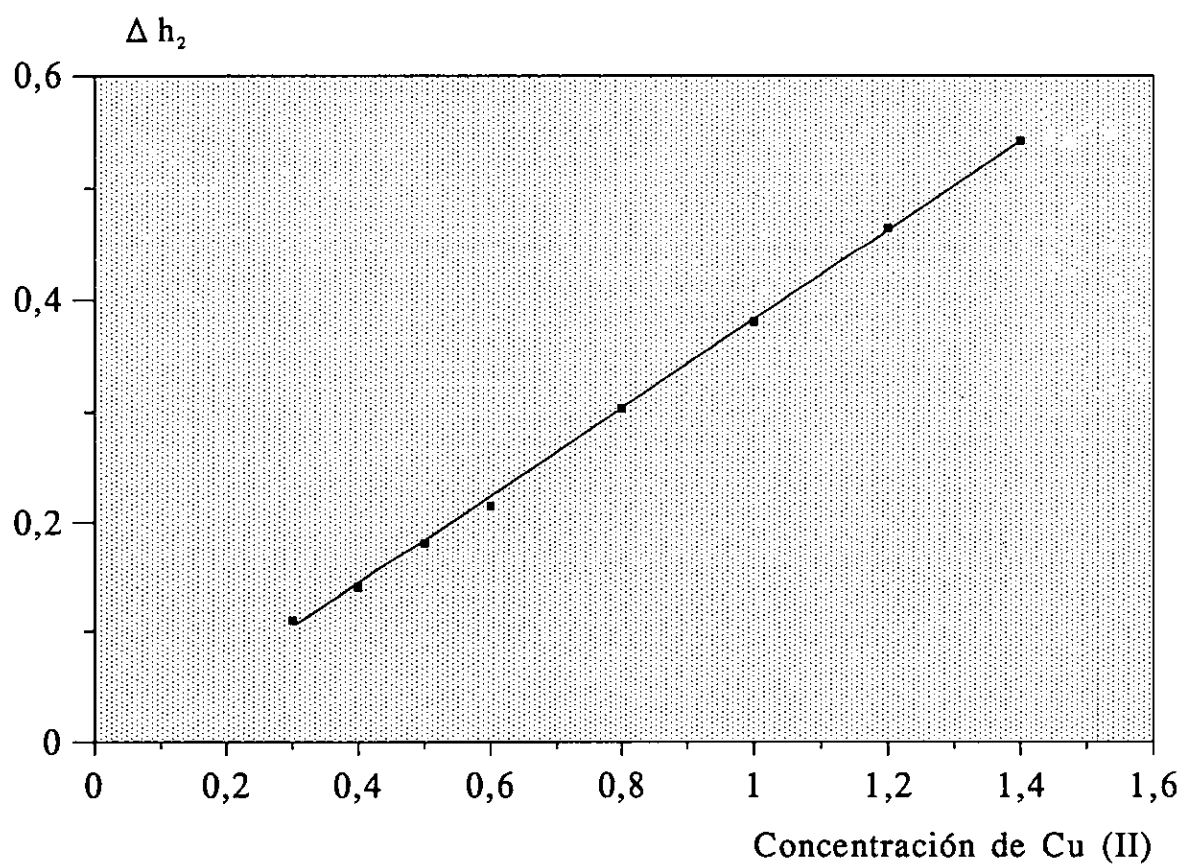


Figura 11.- Curva de calibrado para el Cu(II) en las mezclas Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP
 Concentración de Co(II) : $2,00 \text{ mg ml}^{-1}$; $\text{pH} = 4,0$

2.1.8.- REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

Para llevar a cabo esta experiencia se preparó una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo una concentración de 0,30 mg ml⁻¹ de Cu(II) y 0,80 mg ml⁻¹ de Co(II), 5 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta pH = 4,0, enrasando con agua destilada al volumen final.

Se prepararon otras tres series semejantes, de concentraciones 0,60 mg ml⁻¹ de Cu(II) y 1,00 mg ml⁻¹ de Co(II); 1,00 mg ml⁻¹ de Cu(II) y 2,00 mg ml⁻¹ de Co(II); y 1,40 mg ml⁻¹ de Cu(II) y 4,00 mg ml⁻¹ de Co(II).

Se realizó 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 de todos los parámetros Δh_1 y Δh_2 se recogen en la tabla X.

TABLA X

REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (I)

SERIE A : 0,30 mg ml⁻¹ Cu(II) y 0,80 mg ml⁻¹ Co(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
0,190	0,001	0,109	0,007
0,188	0,001	0,118	0,002
0,191	0,002	0,116	0,000
0,187	0,003	0,120	0,004
0,190	0,001	0,113	0,003
0,188	0,001	0,119	0,003
0,191	0,002	0,114	0,002
0,187	0,002	0,114	0,002
0,190	0,001	0,118	0,002
0,188	0,001	0,116	0,000

$$\bar{x} = 0,189$$

$$\bar{x} = 0,116$$

SERIE B : 0,60 mg ml⁻¹ Cu(II) y 1,00 mg ml⁻¹ Co(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
0,230	0,016	0,221	0,006
0,259	0,013	0,209	0,006
0,245	0,001	0,220	0,005
0,243	0,003	0,216	0,001
0,250	0,004	0,216	0,001
0,247	0,001	0,215	0,000
0,254	0,008	0,205	0,010
0,245	0,001	0,213	0,002
0,238	0,008	0,222	0,007
0,252	0,006	0,215	0,000

$$\bar{x} = 0,246$$

$$\bar{x} = 0,215$$

TABLA X

REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (II)

SERIE C : 1,00 mg ml⁻¹ Cu(II) y 2,00 mg ml⁻¹ Co(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
0,545	0,015	0,406	0,003
0,571	0,011	0,410	0,001
0,576	0,016	0,408	0,001
0,576	0,016	0,405	0,004
0,573	0,013	0,415	0,006
0,545	0,015	0,415	0,006
0,541	0,019	0,410	0,001
0,558	0,002	0,404	0,005
0,557	0,003	0,408	0,001
0,554	0,006	0,410	0,001

$$\bar{x} = 0,560$$

$$\bar{x} = 0,409$$

SERIE D : 1,40 mg ml⁻¹ Cu(II) y 4,00 mg ml⁻¹ Co(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
0,991	0,007	0,556	0,006
0,984	0,000	0,545	0,005
0,983	0,001	0,554	0,004
0,980	0,004	0,529	0,021
0,984	0,000	0,553	0,003
0,973	0,011	0,546	0,004
0,987	0,003	0,540	0,010
0,987	0,003	0,553	0,003
0,982	0,002	0,538	0,012
0,994	0,010	0,551	0,001

$$\bar{x} = 0,984$$

$$\bar{x} = 0,547$$

2.1.8-1.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Se aplicó un estudio estadístico a las disoluciones de la mezcla de los complejos Cu(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, utilizando los valores de los parámetros Δh_1 y Δh_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.

La desviación típica :

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

\bar{x} = Media aritmética de dichos parámetros

x_i = Valores de los parámetros medidos Δh_1 y Δh_2

n = Número de medidas efectuadas en cada serie

La desviación típica media σ_m :

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

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:

$$\bar{x} \pm \sigma_m \times t$$

que lleva a un error relativo sobre el valor medio según:

$$\frac{\sigma_m \times t}{\bar{x}} \times 100$$

Los valores calculados mediante las expresiones anteriores para cada serie de medidas siendo $n = 10$ y "t" dado por la tabla de Fisher $t = 2,262$ han sido:

SERIE A : 0,80 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\hat{\sigma} = \pm 0,002 \quad \hat{\sigma}_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \hat{\sigma}.t = 0,189 \pm 0,004 \quad \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t = 0,189 \pm 0,002$$

$$er = \pm 1,05\%$$

SERIE A : 0,30 mg ml⁻¹ Cu(II)

$$\hat{\sigma} = \pm 0,003 \quad \hat{\sigma}_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \hat{\sigma}.t = 0,116 \pm 0,007 \quad \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t = 0,116 \pm 0,002$$

$$er = \pm 1,7\%$$

SERIE B : 1,00 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\hat{\sigma} = \pm 0,008 \quad \hat{\sigma}_m = \pm 0,003$$

$$\bar{x} \pm \hat{\sigma}.t = 0,246 \pm 0,018 \quad \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t = 0,246 \pm 0,007$$

$$er = \pm 2,8\%$$

SERIE B : 0,60 mg ml⁻¹ Cu(II)

$$\acute{o} = \pm 0,005 \quad \acute{o}_m = \pm 0,002$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,215 \pm 0,011 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,215 \pm 0,004$$

$$\text{er} = \pm 1,8\%$$

SERIE C : 2,00 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\acute{o} = \pm 0,002 \quad \acute{o}_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,560 \pm 0,004 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,560 \pm 0,002$$

$$\text{er} = \pm 0,35\%$$

SERIE C : 1,00 mg ml⁻¹ Cu(II)

$$\acute{o} = \pm 0,004 \quad \acute{o}_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,409 \pm 0,009 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,409 \pm 0,0032$$

$$\text{er} = \pm 0,48\%$$

SERIE D : 4,00 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\acute{o} = \pm 0,006 \quad \acute{o}_m = \pm 0,002$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,984 \pm 0,013 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,984 \pm 0,004$$

$$\text{er} = \pm 0,40\%$$

SERIE D : 1,4 mg ml⁻¹ Cu(II)

$$\hat{\sigma} = \pm 0,009 \quad \hat{\sigma}_m = \pm 0,003$$

$$\bar{x} \pm \hat{\sigma}.t = 0,547 \pm 0,020 \quad \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t = 0,547 \pm 0,007$$

$$er = \pm 1,27\%$$

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

Serie	Δh_1	Δh_2
A	0,185 - 0,193	0,109 - 0,123
B	0,228 - 0,264	0,204 - 0,226
C	0,556 - 0,564	0,400 - 0,418
D	0,971 - 0,997	0,527 - 0,567

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

Serie	Δh_1	Δh_2
A	0,187 - 0,191	0,114 - 0,118
B	0,239 - 0,253	0,211 - 0,219
C	0,558 - 0,562	0,407 - 0,411
D	0,980 - 0,988	0,540 - 0,554

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

2.1.9.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones que afectan a la determinación simultánea, usando la primera derivada del espectro de absorción del cobalto (II) y de cobre (II) en la mezcla Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP, se procedió del modo siguiente:

A matraces aforados de 10 ml se pasaron partes alícuotas de las disoluciones de cobalto y cobre conteniendo 0,60 mg de Cu(II)ml⁻¹ y 1,00 mg de Co(II)ml⁻¹, se adicionaron los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 3 ml de disolución de ADTP al 10%; se llevó el pH a un valor de 4,0, añadiendo gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F), enrasando al volumen final con agua destilada.

La primera derivada del espectro de la mezcla se realizó en las condiciones anteriores en un intervalo de longitud de onda de 900-400 nm con un $\Delta\lambda$ de 36nm, empleando como blanco una disolución de agua destilada.

En las tablas XI y XII se muestran los valores obtenidos correspondientes a los diferentes aniones y cationes, respectivamente; donde Δh_1 es la variación entre el máximo y el mínimo en la región 400-650 nm y Δh_2 la variación entre el máximo y el mínimo en la región 650-900 nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados se deduce para los aniones, que la presencia de yoduro, tiosulfato y nitrito interfieren la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla a partir de una relación $[[\text{Co}^{2+}]]/[[\text{Cación}]]$ 1:0,1.

En el estudio de los cationes se encuentra una interferencia a partir de una relación $[[\text{Co}^{2+}]]/[[\text{Anión}]]$ 1:0,1 para el níquel (II), vanadio (IV) y aluminio (III); 1:0,01 para el cromo (II), cromo (III) y cerio (III) y 1:0,001 para el cerio (IV).

TABLA XI

INTERFERENCIA DE ANIONES

Concentración de Co(II): 1,00 mg ml⁻¹Concentración de Cu(II): 0,60 mg ml⁻¹; pH = 4,0

Intervalo de longitud de onda : 900-400 nm

Anión	Adicionado como sal	Concentración mg ml ⁻¹	Δh_1	Δh_2
Bromuro	Sódica	1	0,242	0,217
Carbonato	Sódica	1	0,245	0,215
Yoduro	Sódica	0,1	0,241	0,219
Oxalato	Sódica	1	0,241	0,217
Fluoruro	Sódica	1	0,240	0,212
Acetato	Sódica	1	0,246	0,215
Nitrato	Sódica	1	0,248	0,217
Tetraborato	Sódica	1	0,244	0,215
Tiosulfato	Sódica	0,1	0,247	0,215
Sulfocianuro	Sódica	1	0,247	0,216
Nitrito	Sódica	0,1	0,242	0,212
Wolframato	Sódica	1	0,242	0,210

TABLA XII

INTERFERENCIA DE CATIONES

Concentración de Co(II): 1,0 mg ml⁻¹Concentración de Cu(II): 0,6 mg ml⁻¹; pH = 4,0

Intervalo de longitud de onda: 900-400 nm

Catión	Adicionado como	Concentración mg ml ⁻¹	Δh_1	Δh_2
Cromo (III)	Nitrato	0,01	0,249	0,214
Niquel (II)	Cloruro	0,1	0,242	0,211
Cerio (IV)	Sulfato	0,001	0,250	0,213
Estroncio (II)	Cloruro	1	0,244	0,210
Cerio (II)	Cloruro	0,01	0,251	0,212
Amonio (I)	Cloruro	1	0,245	0,217
Manganeso (II)	Cloruro	1	0,247	0,216
Cadmio (II)	Cloruro	1	0,241	0,213
Sodio (I)	Cloruro	1	0,241	0,221
Potasio (I)	Cloruro	1	0,246	0,218
Calcio (II)	Cloruro	1	0,244	0,221
Litio (I)	Cloruro	1	0,244	0,212
Bario (II)	Cloruro	1	0,256	0,217
Zinc (II)	Cloruro	1	0,245	0,216
Magnesio (II)	Cloruro	1	0,246	0,223
Aluminio (III)	Cloruro	0,1	0,254	0,220
Vanadio (IV)	Oxisulfato	0,1	0,241	0,218
Cromo (II)	Nitrato	0,01	0,240	0,210

2.1.10.- MÉTODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA DE MEZCLAS DE Cu(II) Y Co(II)

2.1.10.1.- APARATOS:

- Espectrofotómetro, capacitado para derivar espectros de absorción
- Medidor de pH

2.1.10.2.- REACTIVOS:

- ADTP, disolución acuosa al 10%
- COBALTO (II), disolución patrón
- COBRE (II), disolución patrón
- Acido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 F)
- Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 F)

2.1.10.3.- 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 0,30 y 1,40 mg ml⁻¹ de Cu(II) y entre 0,80 y 5,00 mg ml⁻¹ de Co(II). Añadir cantidad suficiente de

disolución de ADTP al 10%, ajustar el pH a 4,0 con ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada en el intervalo de 900 a 400 nm con un $\Delta\lambda$ de 36nm, utilizando como referencia un blanco de agua destilada, obteniendo las variaciones entre los máximos y los mínimos en las regiones de 400 a 575 nm y de 575 a 900 nm correspondientes al cobalto y al cobre respectivamente.

Para calcular la concentración de cobre (II) y cobalto (II) es necesario realizar previamente una curva de calibrado para el cobre (II) y otra para el cobalto (II), con disoluciones de concentración conocida.

2.1.11.- APLICACIÓN DEL MÉTODO

Con el fin de verificar la validez del método, se aplicó el mismo a la determinación de los metales objeto de estudio en cuatro matrices diferentes conteniendo cantidades variables de dichos metales, así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica. Los resultados se comparan con los obtenidos por un procedimiento de espectrofotometría de absorción atómica, realizándose un estudio comparativo de ambos métodos como se indica en las páginas siguientes.

De éstas matrices se toman partes alícuotas, añadiendo la cantidad necesaria de ADTP al 10% , ajustando el pH a 4,0 con ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) y enrasando con agua destilada al volumen final. Se determinan los parámetros Δh_1 y Δh_2 frente a un blanco de agua destilada y con un $\Delta\lambda$ de 36 nm, obteniendo la variación de los mismos en la región de 400 a 575 nm para el cobalto y en la región de 575 a 900 nm para el cobre.

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 la tabla XIII.

Se preparan igual número de muestras de las mismas matrices para la determinación de las concentraciones de cobre y 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	Rendija	Sensibilidad
Cu	324,8 nm	0,7 nm	0,077 mg l ⁻¹
Co	240,7 nm	0,2 nm	0,12 mg l ⁻¹

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla XIV.

Se realizó 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 concentración de cobre y cobalto. Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y test estadísticos.

Los resultados obtenidos para las diferentes matrices se resumen en la tabla XV.

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

TABLA XIII

**CONCENTRACIONES DE COBRE Y COBALTO
POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA**

MATRIZ A

$\Delta h_1(\text{Co})$	$\Delta h_2(\text{Cu})$	$[\text{Cu}] \text{ mg ml}^{-1}$	$[\text{Co}] \text{ mg ml}^{-1}$
0,253	0,427	1,11	1,00
0,243	0,423	1,10	0,97
0,246	0,420	1,09	0,98
0,247	0,405	1,11	0,99
0,250	0,426	1,05	0,99
0,240	0,425	1,11	0,96
0,244	0,426	1,10	0,98
0,244	0,415	1,08	0,98
0,245	0,424	1,10	0,98
0,240	0,435	1,13	0,96

MATRIZ B

$\Delta h_1(\text{Co})$	$\Delta h_2(\text{Cu})$	$[\text{Cu}] \text{ mg ml}^{-1}$	$[\text{Co}] \text{ mg ml}^{-1}$
0,243	0,182	0,49	0,97
0,239	0,181	0,49	0,96
0,237	0,171	0,47	0,96
0,244	0,176	0,48	0,98
0,233	0,181	0,49	0,94
0,239	0,189	0,52	0,96
0,242	0,183	0,50	0,97
0,237	0,189	0,52	0,96
0,245	0,186	0,51	0,98
0,230	0,172	0,47	0,94

TABLA XIII (Cont.)

MATRIZ C

$\Delta h_1(\text{Co})$	$\Delta h_2(\text{Cu})$	$[\text{Cu}] \text{ mg ml}^{-1}$	$[\text{Co}] \text{ mg ml}^{-1}$
0,230	0,187	0,50	0,94
0,242	0,171	0,47	0,97
0,237	0,176	0,48	0,96
0,249	0,189	0,52	0,99
0,231	0,172	0,47	0,94
0,233	0,181	0,49	0,95
0,248	0,175	0,48	0,99
0,230	0,184	0,50	0,94
0,229	0,173	0,47	0,93
0,230	0,188	0,51	0,94

MATRIZ D

$\Delta h_1(\text{Co})$	$\Delta h_2(\text{Cu})$	$[\text{Cu}] \text{ mg ml}^{-1}$	$[\text{Co}] \text{ mg ml}^{-1}$
0,230	0,180	0,49	0,94
0,233	0,188	0,51	0,94
0,232	0,173	0,47	0,94
0,226	0,185	0,51	0,92
0,238	0,175	0,48	0,96
0,230	0,189	0,52	0,94
0,242	0,186	0,51	0,97
0,231	0,187	0,51	0,94
0,248	0,174	0,47	0,99
0,233	0,184	0,50	0,94

TABLA XIV

CONCENTRACIONES DE COBRE Y COBALTO
POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ A

MATRIZ B

[Cu] mg ml ⁻¹	[Co] mg ml ⁻¹	[Cu] mg ml ⁻¹	[Co] mg ml ⁻¹
1,18	1,15	0,50	1,20
1,15	1,20	0,64	1,25
1,19	1,09	0,50	1,10
1,10	1,12	0,60	0,95
1,12	1,08	0,60	1,17
1,06	0,99	0,55	1,22
1,17	1,13	0,61	1,09
1,13	1,19	0,52	0,92
1,02	1,01	0,63	1,31
1,09	0,98	0,60	1,15

MATRIZ C

MATRIZ D

[Cu] mg ml ⁻¹	[Co] mg ml ⁻¹	[Cu] mg ml ⁻¹	[Co] mg ml ⁻¹
0,58	1,05	0,60	0,90
0,55	1,12	0,55	0,94
0,42	1,20	0,42	1,10
0,60	0,87	0,58	1,20
0,44	1,22	0,40	1,12
0,59	1,15	0,45	1,17
0,47	0,90	0,57	1,15
0,53	1,07	0,54	0,97
0,41	0,85	0,62	1,05
0,54	1,03	0,51	0,95

TABLA XV
ESTUDIO ESTADÍSTICO

**MATRIZ A : COMPOSICIÓN : 25% de Cu²⁺ ; 25% de Co²⁺
25% de Ca²⁺ ; 25% de Sr²⁺**

COBRE

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,031	19	V _T = 0,002
Variación de los tratamientos	B = 0,003	1	V _t = 0,003
Variación del error experimental	A-B = 0,028	18	V _e = 0,0015

$$d = 0,02 \quad \hat{\sigma}_d = 0,018 \quad t_{\text{exp}} = 1,118$$

COBALTO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,125	19	V _T = 0,007
Variación de los tratamientos	B = 0,066	1	V _t = 0,066
Variación del error experimental	A-B = 0,059	18	V _e = 0,003

$$d = 0,12 \quad \hat{\sigma}_d = 0,030 \quad t_{\text{exp}} = 1,959$$

TABLA XV
ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ B: COMPOSICIÓN : 19,23% de Cu^{2+} 38,46% de Co^{2+}
38,46% de Ba^{2+} 3,84% de Al^{3+}

COBRE

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,060	19	$V_T = 0,003$
Variación de los tratamientos	B = 0,035	1	$V_t = 0,035$
Variación del error experimental	A-B = 0,025	18	$V_e = 0,001$

$$d = 0,08 \quad \hat{\sigma}_d = 0,020 \quad t_{\text{exp.}} = 2,000$$

COBALTO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,410	19	$V_T = 0,021$
Variación de los tratamientos	B = 0,143	1	$V_t = 0,143$
Variación del error experimental	A-B = 0,267	18	$V_e = 0,015$

$$d = 0,18 \quad \hat{\sigma}_d = 0,054 \quad t_{\text{exp.}} = 1,826$$

TABLA XV
ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ C: COMPOSICIÓN : 14,28% de Cu²⁺ 28,57% de Co²⁺
28,57% de Zn²⁺ 28,57% de Cd²⁺

COBRE

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,050	19	V _T = 0,003
Variación de los tratamientos	B = 0,003	1	V _t = 0,003
Variación del error experimental	A-B = 0,047	18	V _e = 0,003

$d = 0,02$ $\hat{\sigma}_d = 0,023$ $t_{exp.} = 0,959$

COBALTO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,200	19	V _T = 0,011
Variación de los tratamientos	B = 0,040	1	V _t = 0,040
Variación del error experimental	A-B = 0,160	18	V _e = 0,009

$d = 0,10$ $\hat{\sigma}_d = 0,042$ $t_{exp.} = 1,543$

TABLA XV

ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ D: COMPOSICIÓN : 29,41% de Cu^{2+} 58,82% de Co^{2+}
 5,88% de Mg^{2+} 5,88% de Li^{1+}

COBRE

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,060	19	$V_T = 0,003$
Variación de los tratamientos	B = 0,006	1	$V_t = 0,006$
Variación del error experimental	A-B = 0,054	18	$V_e = 0,003$

$$d = 0,03 \quad \hat{\sigma}_d = 0,024 \quad t_{\text{exp.}} = 1,118$$

COBALTO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,170	19	$V_T = 0,009$
Variación de los tratamientos	B = 0,057	1	$V_t = 0,057$
Variación del error experimental	A-B = 0,113	18	$V_e = 0,006$

$$d = 0,11 \quad \hat{\sigma}_d = 0,035 \quad t_{\text{exp.}} = 1,773$$

En todos los casos el valor de $t_{\text{exp.}}$ es menor que el valor 2,093 que corresponde a la t. de Fisher, por lo que se puede concluir que los dos métodos son comparables.

2.2.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE PALADIO Y COBALTO CON ADTP USANDO ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

2.2.1.- INTRODUCCIÓN

Son muy pocas las determinaciones espectrofotométricas simultáneas, para el cobalto y paladio, encontradas en la bibliografía.

ZHANG, G. y ZHANG, X (127) hacen una determinación simultánea de cobalto y paladio complejando con DMTADAT [5-(4,5-dimetiltiazol-2-ilazo)tolueno-2,4-diamina] en medio tampón H_3BO_3 -HCl a 605 y 610 nm respectivamente.

La ley de Beer se cumple hasta un máximo de $0,4 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Co(II) y $1,4 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Pd(II).

Esta determinación simultánea se basa en que el Pd compleja rápidamente y a temperatura ambiente mientras que el Co requiere 60°C y 10 minutos para formar complejo con el DMTADAT.

GUPTA y colaboradores (128) determinan espectrofotométricamente Co, Pd y Ni después de la extracción de sus complejos con hexiltioacetato en cloroformo.

La determinación es simultánea para el Co y Ni pero no para el Pd puesto que una vez formados los complejos se ajusta el pH a 8-8,25 para la determinación de Pd, tratada la muestra con KCl 1M y extraída con $CHCl_3$.

La absorbancia se mide a 500, 410 y 380 nm para el Co, Ni y Pd respectivamente. Cumpliéndose la ley de Beer de 1,46 a 19,0 de 2,94 a 35,25 y de 3,74 a 52,44 μg para Co, Ni y Pd, respectivamente, en 10 ml de $CHCl_3$.

HAN y colaboradores (129) determinan simultáneamente Co y Pd con 2-(-5-bromo-2-piridilazo)-5-dimetilaminoanilina. Trás un tratamiento previo, dividen la muestras en dos partes. En la parte tratada con el reactivo antes indicado miden a 610 nm la absorbancia de Co y Pd y en la tratada solo con HClO₄ 6M miden la absorbancia debida solo al Pd.

La ley de Beer se cumple de 0 a 15 μg de Co y de 0 a 35 μg de Pd, el coeficiente de variación 0,6 con un error de 0,98%.

KUMAR y SINGH (130) determinan fotométricamente Pd y Co con acenaftenoquinona monoxime (AQM) pero también precisan llevar la muestra a diferentes valores de pH para cada determinación. En el intervalo 3,5-5,2 determinan Pd a 330 nm y a valores de pH 8,2-9,5 determinan Co a 340 nm. La ley de Beer se cumple hasta 8,9 mg ml^{-1} de Pd y hasta 5,3 mg ml^{-1} de Co.

PÉREZ TRUJILLO y colaboradores (131) determinan Pd (II) con 4-(5'-methyl-3'-isoxazolilazo) resorcinol midiendo la absorbancia en la fase orgánica a 490 nm y pH 6,5.

ANDRÉS y colaboradores (132) hacen un estudio espectrofotométrico del complejo Pd(II)-EGTA, determinando el Pd(II) en disolución tratada con KH₂PO₄-NaOH, reguladora a pH 7,5, 1mM-EGTA midiendo la absorbancia a 250 nm frente a H₂O, el intervalo de cumplimiento de la ley de Beer 0,5-15 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de Pd. El método se aplica a la determinación del metal en aleaciones dentales.

MARTÍNEZ GALERA y colaboradores (133) determinan espectrofotométricamente Pd(II) con ácido 5,5-metilenebistiosalicílico (MBTSA) midiendo la absorbancia a 435 nm frente a un blanco de reactivo, en un intervalo de cumplimiento de la ley de Beer 30 a 250 μg de Pd(II).

LÓPEZ MARTÍNEZ y colaboradores (53) determinaron espectrofotométricamente Pd(II) con ADTP en la zona U.V. del espectro, el máximo se presenta a 328 nm en un intervalo de pH 7.1-12.1 , la ley de Beer se cumple de 0,9 a 37 ppm de Pd(II), absortividad molar $3,43 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y una sensibilidad 0,031 $\mu\text{g cm}^2$.

APARATOS:

- Espectrofotómetro UV-Visible "SHIMADZU-160" equipado con microprocesador, registrador óptico y copiadora. Realiza de la primera a cuarta derivada con un $\Delta\lambda$ de 0,6 a 72 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 - $14,0 \pm 0,1$.

REACTIVOS:

- Paladio (II), disolución patrón.- Preparada a partir de cloruro de paladio, PdCl_2 , disolviéndolo en HCl 1M. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando negro de eriocromo T como indicador resultó ser $5,50 \cdot 10^{-3}$ M.

- Cobalto (II), disolución patrón.- Preparada a partir de cloruro de cobalto 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 $3,39 \cdot 10^{-1}$ M.

- Disolución de ADTP al 10%. - Preparada disolviendo la cantidad necesaria de ácido dietilenotriaminopentaacético (ADTP) en agua destilada con ayuda de una disolución saturada de hidróxido sódico.

- Hidróxido sódico, disoluciones acuosas 0,1 y 1 F.
- Ácido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1 F.

2.2.2.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y PRIMERA DERIVADA DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA DE COMPLEJOS Co(II)-ADTP Y Pd(II)-ADTP

Se efectuó el registro del espectro de absorción y de su primera derivada, a la mezcla de los complejos Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP, con objeto de encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo del método analítico y poder así determinar ambos metales simultáneamente.

Para ello, en matraces aforados de 10 ml se pusieron partes alícuotas de disolución patrón de cobalto y de disolución patrón de paladio, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta llevar las disoluciones a medio ácido, neutro y básico respectivamente enrasando con agua destilada. La concentración final de paladio fue $0,107 \text{ mg ml}^{-1}$ y la de cobalto $2,000 \text{ mg ml}^{-1}$.

El espectro de absorción, en medio básico, se realizó frente a un blanco de disolución de ADTP en un intervalo de longitud de onda de 280 a 600 nm. Se muestra en la figura 12, deduciéndose de la misma la presencia de dos amplios máximos, uno sobre 369 nm correspondiente al complejo de paladio (II) y otro sobre 507 nm correspondiente al de cobalto (II).

A ésta misma disolución, y en las mismas condiciones anteriores, se le realizó la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda

de 600 a 280 nm a alta velocidad, usando un $\Delta\lambda$ de 16nm.

La primera derivada se representa en la figura 13 y de ella se deduce que la región de la derivada del espectro entre 280 y 450 nm corresponde al Pd(II)-ADTP y que la comprendida entre 450 y 600 nm corresponde al Co(II)-ADTP.

Las alturas de los máximos en cada región h_1 y 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.

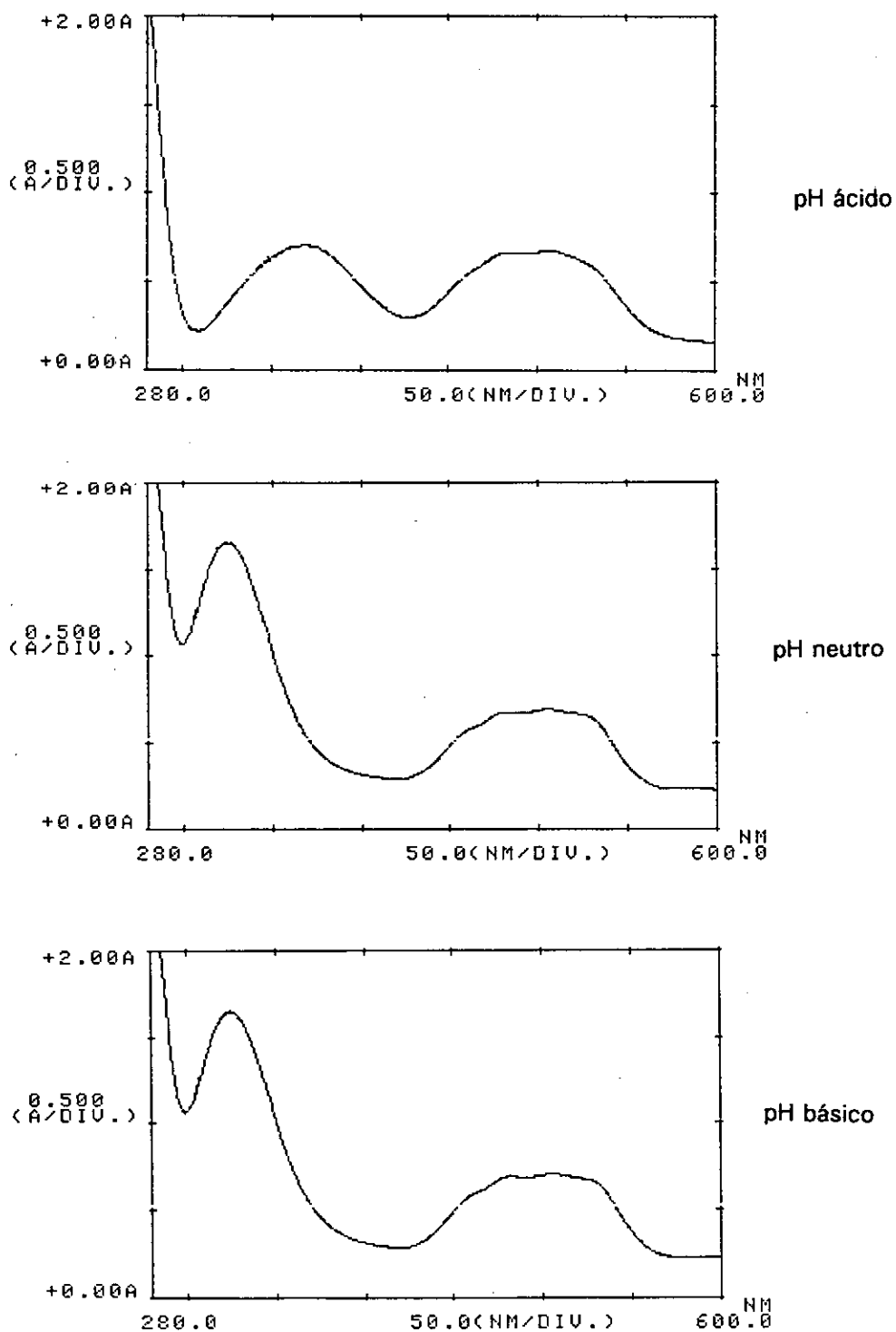


Figura 12.- Espectros de absorción de una mezcla de complejos Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP

Concentración de Pd(II)= 0,107 mg ml⁻¹

Concentración de Co(II)= 2,000 mg ml⁻¹

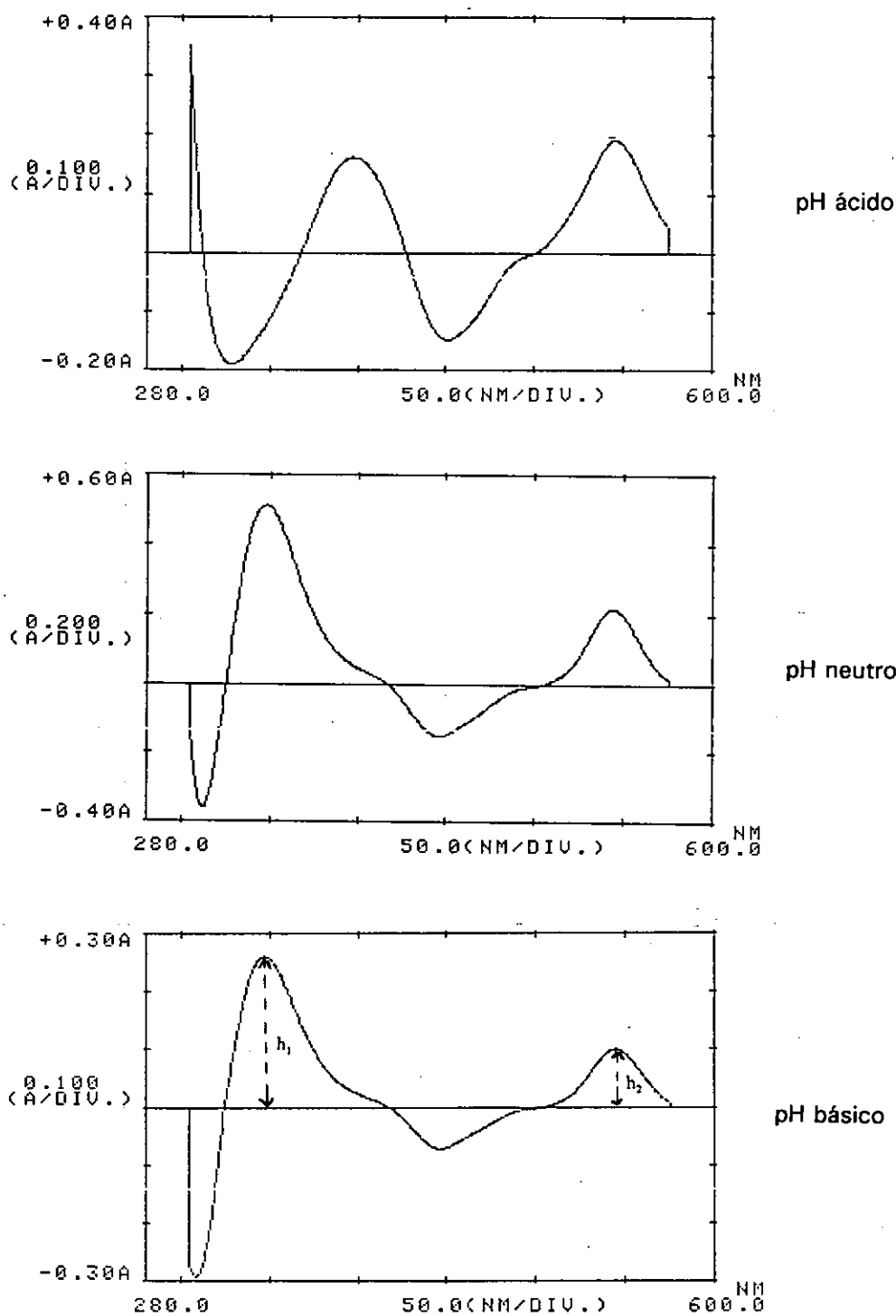


Figura 13.- Primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP h_2 , cobalto y h_1 , paladio.

2.2.3.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto del pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, se procedió en las condiciones que se indican; en matraces aforados de 10 ml se pusieron partes alícuotas de disolución patrón de cobalto y de disolución patrón de paladio, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta obtener una serie de disoluciones que cubrieran el espectro más amplio posible del pH, enrasando con agua destilada al volumen final, las concentraciones finales de Pd(II) y de Co(II) fueron de 0,107 mg ml⁻¹ y 2,000 mg ml⁻¹ respectivamente; se observó que a partir de pH 6 se mantienen constantes los valores de h_1 y h_2 .

Los resultados se indican en la tabla XVI y se representan en la figura 14.

Se eligió el valor de pH 9 para las posteriores determinaciones.

TABLA XVI

INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda: 600-280 nm

Concentración de Co(II): 2,000 mg ml⁻¹. h₂ - CobaltoConcentración de Pd(II): 0,107 mg ml⁻¹. h₁ - Paladio

pH	h ₁	h ₂
1,0	0,179	0,090
2,0	0,137	0,172
3,0	0,378	0,157
4,0	0,499	0,158
5,0	0,508	0,182
6,0	0,495	0,201
7,0	0,498	0,196
8,0	0,502	0,198
9,0	0,499	0,202
10,0	0,500	0,198
11,0	0,502	0,196

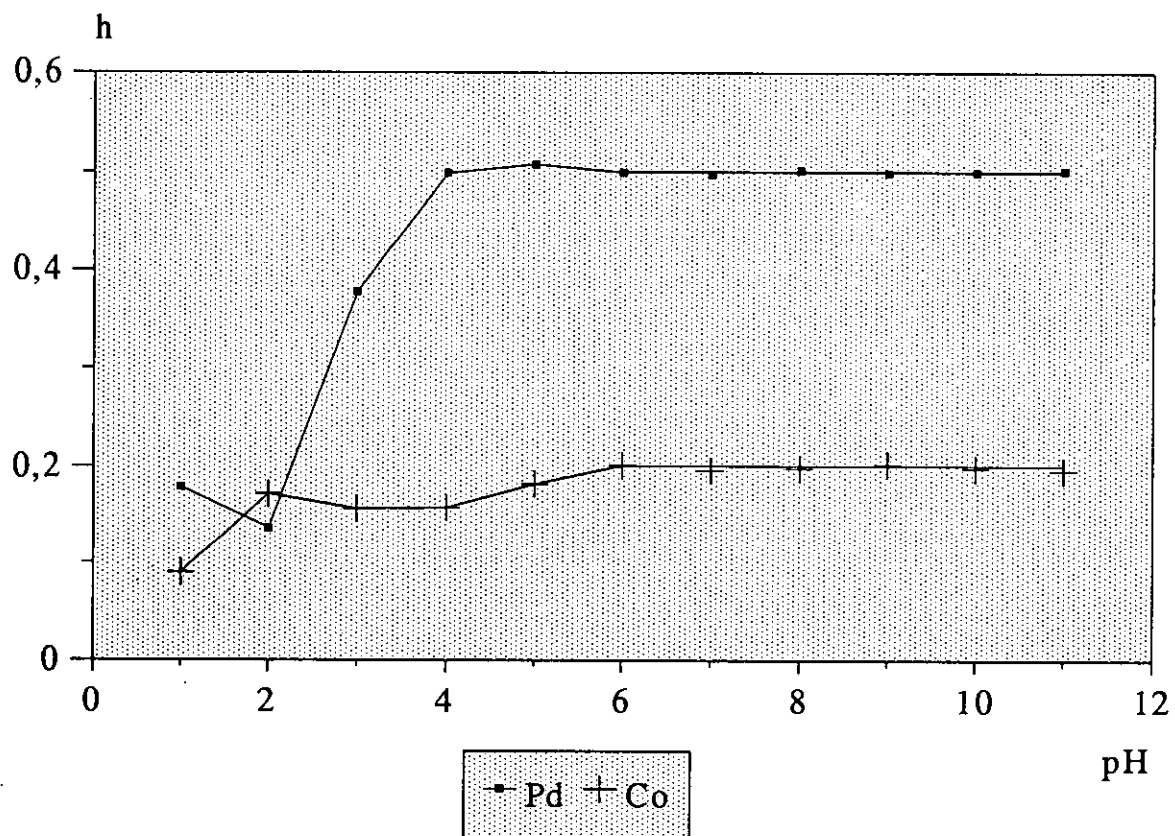


Figura 14.- Influencia del pH sobre la variación de los máximos (h_1 y h_2) de la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP.

2.2.4.- EFECTO 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 Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, se procedió en las condiciones anteriores con una serie de disoluciones de concentraciones finales de cobalto y paladio de $1,000 \text{ mg ml}^{-1}$ y $0,058 \text{ mg ml}^{-1}$, respectivamente, a las que se les adicionó cantidades progresivamente crecientes de ADTP al 10%, ajustando los respectivos pH de las disoluciones con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) a la zona de trabajo 9,0 y enrasando con agua destilada al volumen final.

Se realizó la primera derivada del espectro en las condiciones establecidas; los resultados se indican en la tabla XVII y se representan en la figura 15. De ellos se deduce que para complejar el cobalto se necesitan como mínimo 0,6 ml de disolución de ADTP al 10%, que a su vez complejan totalmente al paladio.

También se comprobó que cantidades bastante superiores de disolución de ADTP no influyen sobre la estabilidad del sistema.

TABLA XVII

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda: 600-280 nm

Concentración de Co(II): 1,000 mg ml⁻¹. h₂ - CobaltoConcentración de Pd(II): 0,058 mg ml⁻¹.h₁ - Paladio

ADTP 10% ml	h ₁	h ₂
0,2	0,000	0,045
0,4	0,167	0,070
0,6	0,257	0,100
0,8	0,261	0,103
1,0	0,257	0,106
1,5	0,256	0,105
2,0	0,257	0,106
3,0	0,260	0,105
4,0	0,257	0,108
5,0	0,257	0,106

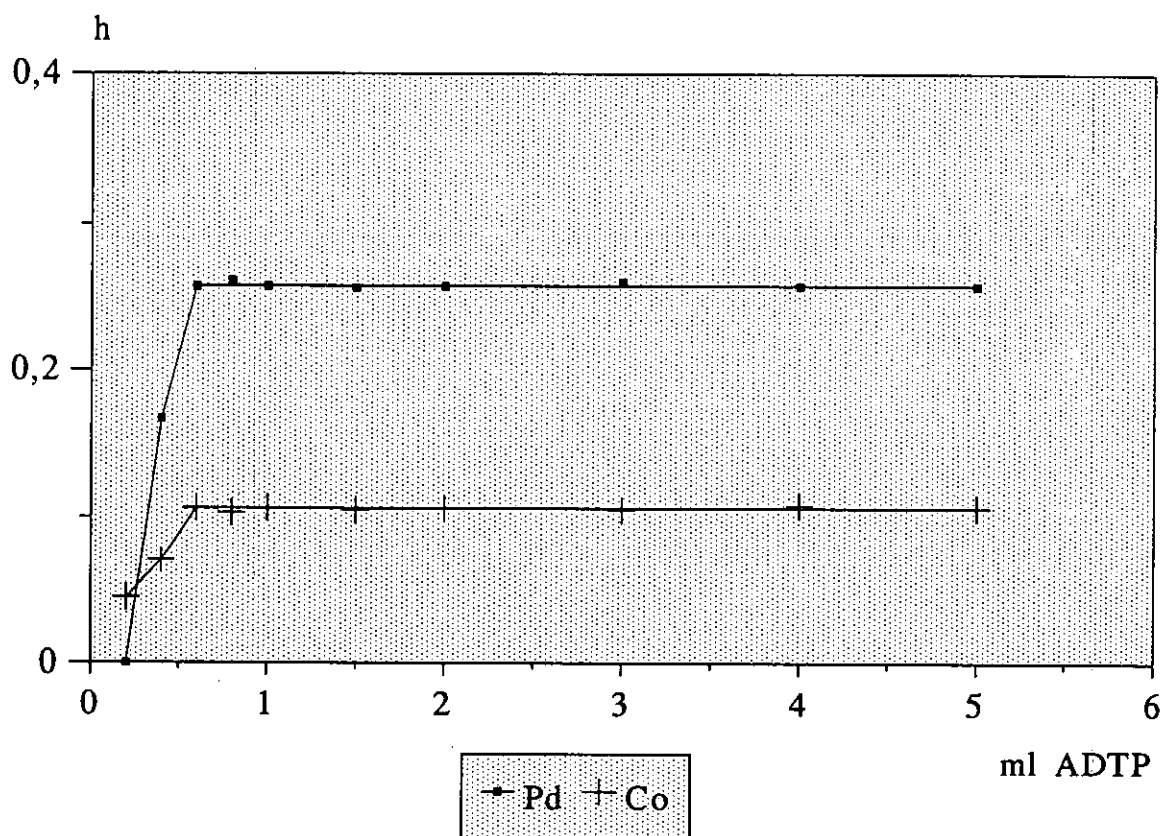


Figura 15.- Influencia de la cantidad de reactivo

2.2.5.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO

Para estudiar el efecto que la temperatura ejerce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, se procedió en las condiciones expuestas anteriormente 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, se dejaron enfriar y enrasaron con agua destilada al volumen de 10 ml, siendo la concentración final de cobalto y de paladio de 1,000 y 0,058 mg ml⁻¹, respectivamente.

Se realizó a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción, obteniendo los parámetros h_1 y h_2 que se indican en la tabla XVIII y se representan en la figura 16. De ellos se deduce que la temperatura no influye en la estabilidad del sistema.

El estudio de la influencia que el tiempo ejerce sobre la estabilidad del sistema se efectuó en las condiciones establecidas. Una vez constituida la mezcla de los complejos Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP se realizó la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de quelatos es instantánea. Posteriormente se hizo la primera derivada del espectro de absorción a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos relativos a los parámetros h_1 y h_2 se indican en la tabla XIX y se representan en la figura 17.

De ellos se deduce que el sistema formado por la mezcla de los quelatos es estable, al menos, durante 24 horas.

TABLA XVIII

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Intervalo de longitud de onda : 600-280 nm

Concentración de Co(II): 1,000 mg ml⁻¹ h₂ - CobaltoConcentración de Pd(II): 0,058 mg ml⁻¹ h₁ - Paladio

Temperatura °C	Tiempo min.	h ₁	h ₂
20	1	0,240	0,116
20	3	0,247	0,105
20	5	0,241	0,111
20	7	0,242	0,111
20	10	0,239	0,108
40	1	0,237	0,113
40	3	0,240	0,109
40	5	0,245	0,112
40	7	0,242	0,105
40	10	0,239	0,110
60	1	0,244	0,107
60	3	0,241	0,112
60	5	0,241	0,111
60	7	0,246	0,105
60	10	0,243	0,110
80	1	0,243	0,108
80	3	0,248	0,112
80	5	0,244	0,110
80	7	0,241	0,106
80	10	0,246	0,109
100	1	0,247	0,110
100	3	0,244	0,107
100	5	0,245	0,110
100	7	0,246	0,112
100	10	0,241	0,109

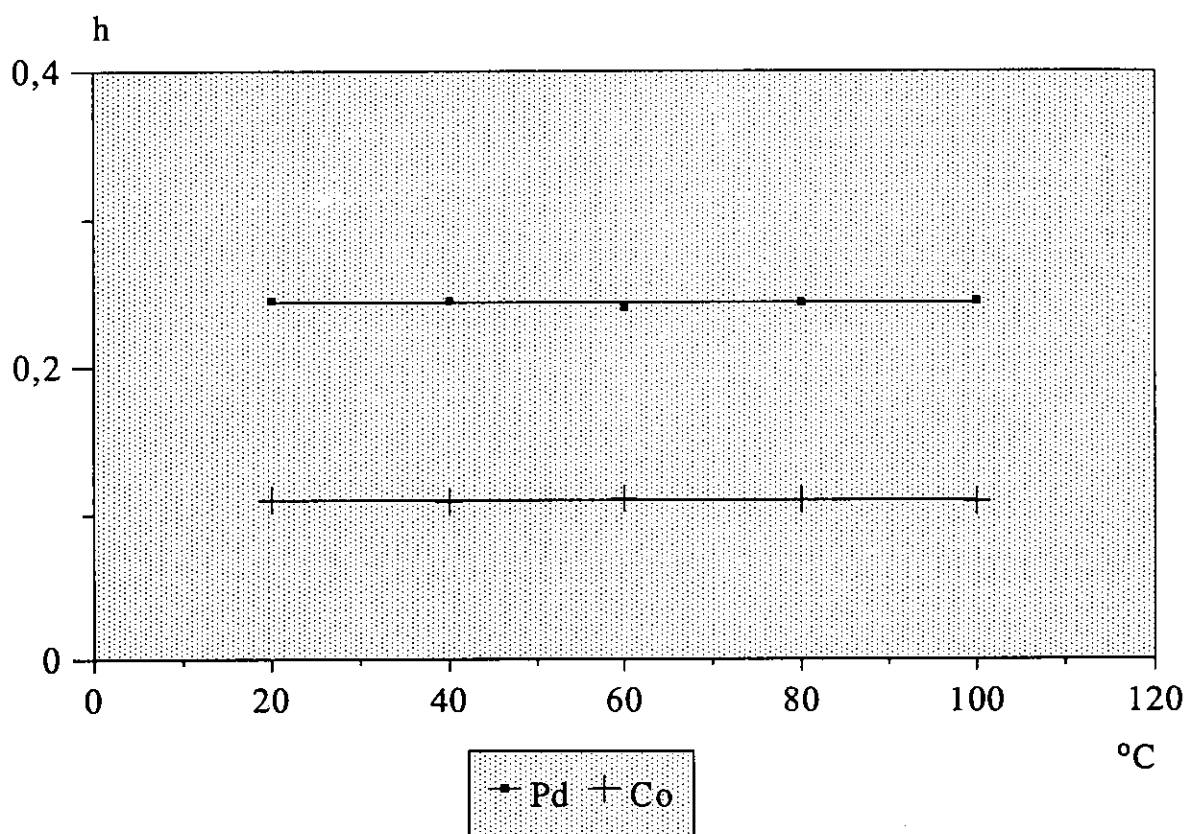


Figura 16.- Influencia de la temperatura, a los cinco minutos de calentamiento.

TABLA XIX

INFLUENCIA DEL TIEMPO

Intervalo de longitud de onda: 600-280 nm

Concentración de Co(II): 1,000 mg ml⁻¹ h₂ - CobaltoConcentración de Pd(II): 0,058 mg ml⁻¹ h₁ - Paladio

Tiempo min	h ₁	h ₂
1	0,245	0,110
3	0,244	0,110
5	0,245	0,110
7	0,243	0,110
10	0,245	0,109
30	0,244	0,110
60	0,244	0,110
120	0,241	0,110
180	0,243	0,111
-	-	-
1440	0,243	0,112

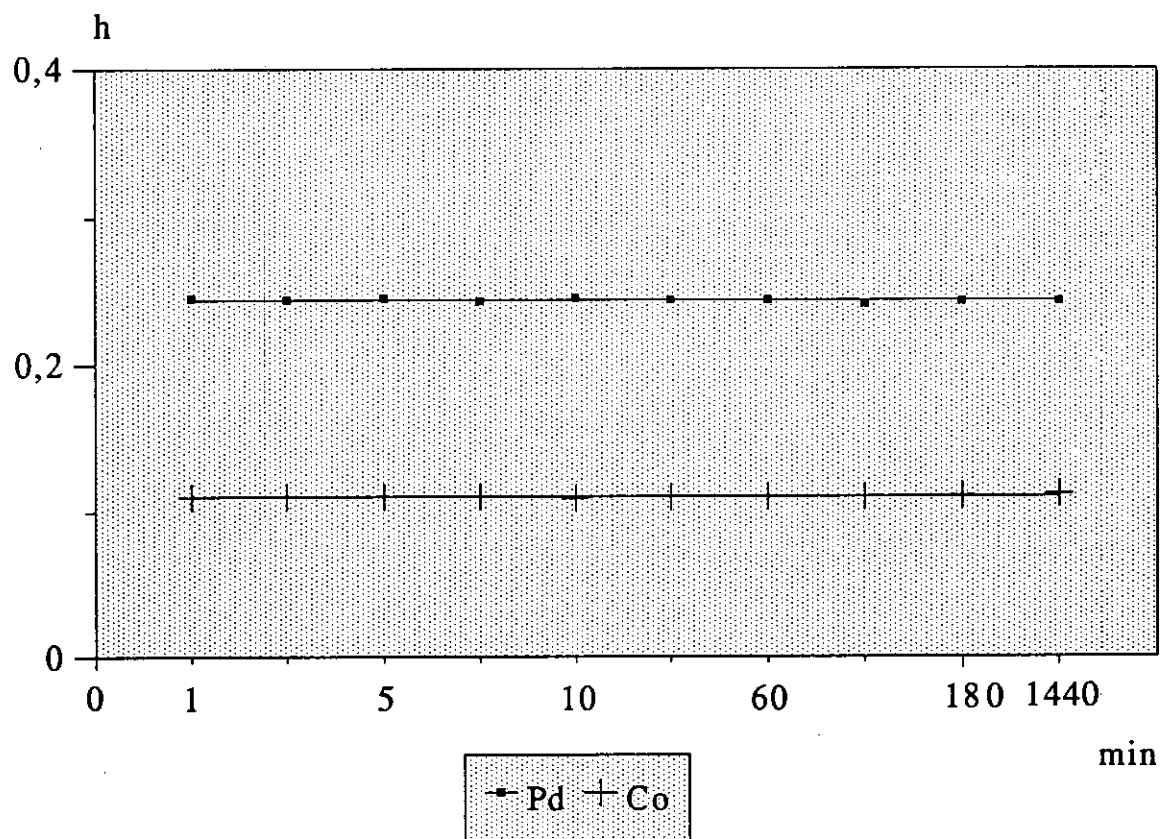


Figura 17.- Influencia del tiempo

2.2.6.- CURVA DE CALIBRADO PARA EL COBALTO (II) EN LA MEZCLA DE COMPLEJOS COBALTO (II)-ADTP Y PALADIO (II)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el cobalto (II) manteniendo constante la concentración de paladio (II), en la que se representa el parámetro h_2 (máximo en la región de 450 a 600 nm) frente a la concentración de cobalto (II).

Se prepararon en matraces aforados de 10 ml una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de cobalto (II), 1,0 ml de disolución de paladio (II) de $0,580 \text{ g l}^{-1}$, y 2 ml de disolución de ADTP al 10%, se ajusta el pH a 9,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F), enrasando con agua destilada al volumen final.

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

Los valores obtenidos se encuentran recogidos en la tabla XXI y se representan en la figura 18. Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,008 \pm 0,002$$

$$b = 0,1046 \pm 0,0008$$

$$r = 0,99975$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_2 = 0,1046 \cdot \text{Conc} [\text{mg Co(II)/ml}] + 0,008$$

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 las mezclas Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP entre los límites 0,200 y 2,500 mg Co(II)ml⁻¹ y una concentración de Pd(II) de 0,058 mg ml⁻¹.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución t de Student. Dado que la $t_{calculada} > t_{Student}$, 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 $y = a + bx$.

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

$$t'_{calculada} = 1,586$$

$$t_{Student} = 3,250$$

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

A continuación y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis, se construye la tabla ANOVA correspondiente al ajuste realizado para la recta de calibrado del Co(II).

TABLA XX

**TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Co(II)-ADTP**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 3,88 \cdot 10^{-2}$	1	$MC_R = 3,88 \cdot 10^{-2}$
Residuos	$SC_r = 3,90 \cdot 10^{-5}$	9	$\hat{\sigma}^2 = 4,33 \cdot 10^{-6}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 3,88 \times 10^{-2}$	10	

$$F_{calculada} = 8960$$

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

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

TABLA XXI

VARIACIÓN DE h_2 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO DE
ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Co(II)-ADTP Y Pd(II)-ADTP, CON
LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO

Intervalo de longitud de onda: 600-280 nm

Concentración de Pd(II): 0,058 mg ml⁻¹; pH = 9,0

Co(II) mg ml ⁻¹	h_2
0,05	0,019
0,10	0,025
0,20	0,031
0,40	0,051
0,60	0,070
0,80	0,090
1,00	0,110
1,20	0,133
1,50	0,166
1,70	0,188
2,00	0,214
2,20	0,240
2,50	0,270
3,00	0,283

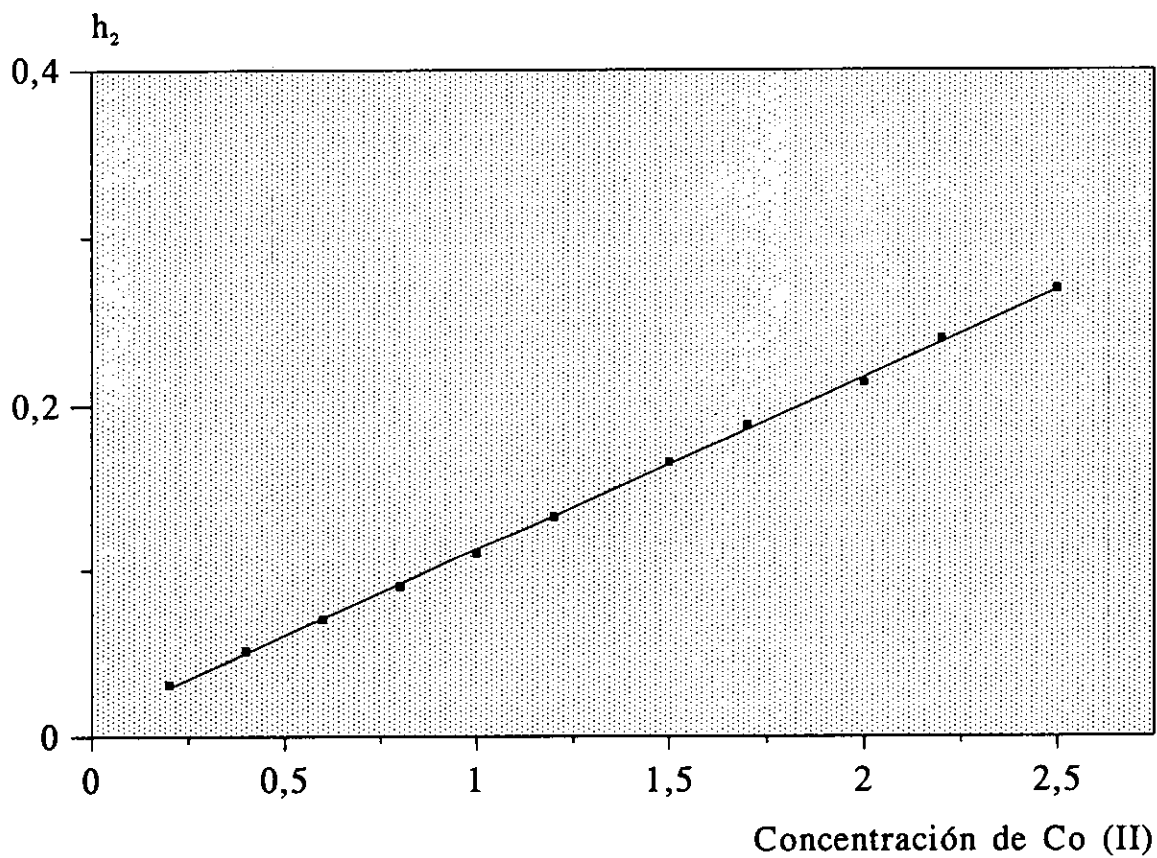


Figura 18.- Curva de calibrado para el Co(II) en las mezclas Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP

Concentración de Pd(II): 0,058 mg ml⁻¹; pH = 9,0

2.2.7.- CURVA DE CALIBRADO PARA EL PALADIO (II) EN LA MEZCLA DE COMPLEJOS COBALTO (II)-ADTP Y PALADIO (II)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el paladio (II) manteniendo constante la concentración de cobalto (II), en la que se representa el parámetro h_1 (máx. en la región de 280 a 450 nm) frente a la concentración de paladio (II).

Se prepararon en matraces aforados de 10 ml una serie de disoluciones que contenían cantidades crecientes de disolución patrón de paladio(II), 1,0 ml de disolución de cobalto (II) de $10,00 \text{ g l}^{-1}$ y 2 ml de disolución de ADTP al 10%; se ajusta el pH a 9,0 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F), enrasando con agua destilada al volumen final.

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

Los valores obtenidos se indican en la tabla XXIII y se representan en la figura 19. Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,026 \pm 0,005$$

$$b = 4,43 \pm 0,06$$

$$r = 0,99945$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_1 = 4,43 \cdot \text{Conc [mg Pd(II)/ml]} + 0,026$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación h_1 /concentración de paladio (II) es lineal para las disoluciones de las mezclas Co (II)-ADTP y Pd (II)-ADTP entre los límites 0,012 y 0,104 mg Pd (II)ml⁻¹ y una concentración de Co (II) de 1,000 mg ml⁻¹.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución t de Student. Dado que la $t_{calculada} > t_{Student}$, 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 $y = a + bx$.

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

$$t'_{calculada} = 1,351$$

$$t_{Student} = 3,499$$

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

A continuación y de acuerdo con lo descrito en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis, se construye la tabla ANOVA correspondiente al ajuste realizado para la recta de calibrado del Pd(II).

TABLA XXII
TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Pd(II)-ADTP

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 5,87 \cdot 10^{-3}$	1	$MC_R = 5,87 \cdot 10^{-3}$
Residuos	$SC_r = 1,59 \cdot 10^{-3}$	7	$\hat{\sigma}^2 = 2,28 \cdot 10^{-6}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 7,46 \times 10^{-2}$	8	

$$F_{calculada} = 25,74$$

$$F_{Snedecor}(1, 7, 0,05) = 5,59$$

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

TABLA XXIII

VARIACIÓN DE h_1 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Co(II)-ADTP Y Pd(II)-ADTP, CON LA CONCENTRACIÓN DE PALADIO

Intervalo de longitud de onda: 600-280 nm

Concentración de Co(II): 1,000 mg ml⁻¹; pH = 9,0

Pd(II) mg ml ⁻¹	h_1
0,001	0,002
0,003	0,008
0,006	0,013
0,012	0,079
0,023	0,135
0,035	0,179
0,046	0,229
0,058	0,245
0,070	0,333
0,081	0,393
0,093	0,440
0,104	0,486
0,116	0,705

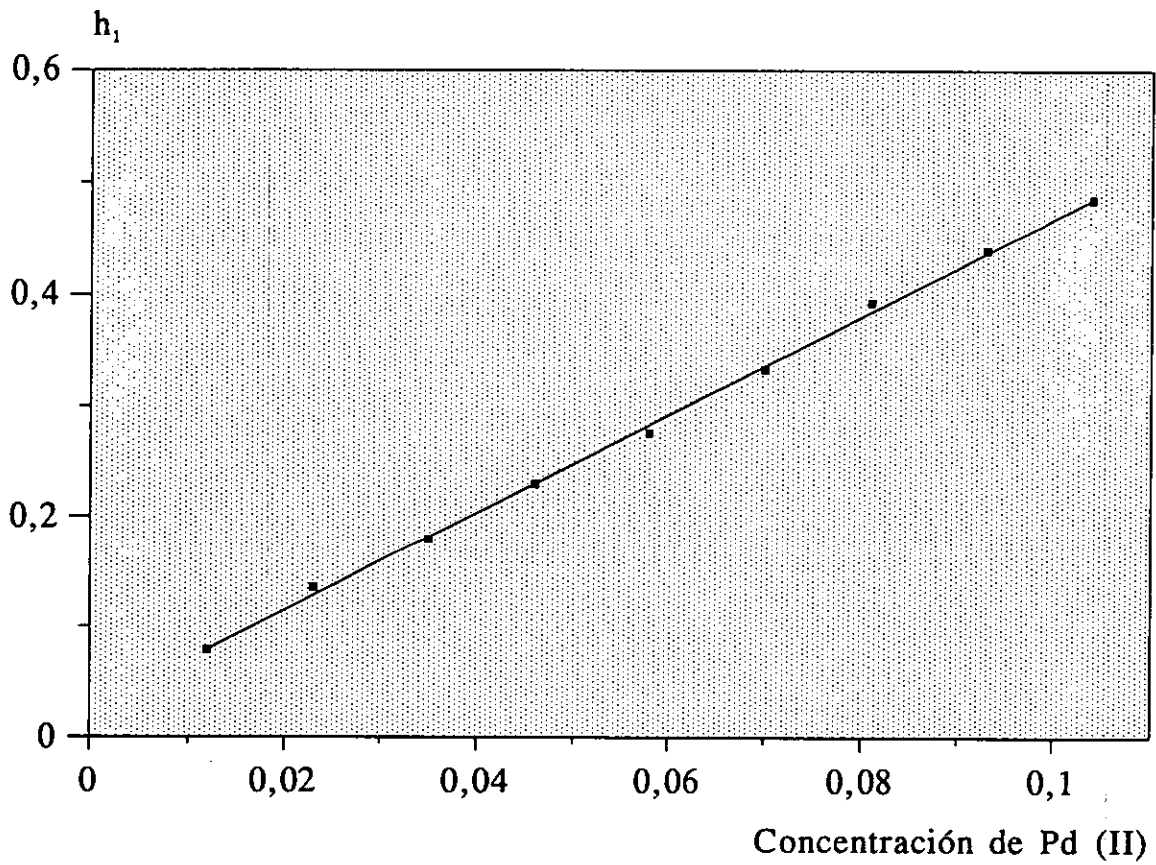


Figura 19.- Curva de calibrado para el Pd(II) en las mezclas Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP
Concentración de Co(II): 1,000 mg ml⁻¹; pH = 9,0

2.2.8.- REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para llevar a cabo esta experiencia se preparó una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo una concentración de 0,029 mg ml⁻¹ de Pd(II) y 0,500 mg ml⁻¹ de Co(II), 2 ml de disolución de ADTP al 10%, gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta pH 9,0, enrasando con agua destilada al volumen final.

Se prepararon otras tres series semejantes, de concentraciones 0,044 mg ml⁻¹ de Pd(II) y 0,750 mg ml⁻¹ de Co(II); 0,058 mg ml⁻¹ de Pd (II) y 1,000 mg ml⁻¹ de Co (II); y 0,087 mg ml⁻¹ de Pd (II) y 1,500 mg ml⁻¹ de Co (II).

Se realizó a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución de ADTP.

Los resultados de todos los parámetros h_1 y h_2 se encuentran recogidas en la tabla XXIV.

TABLA XXIV

REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (I)

SERIE A: 0,029 mg ml⁻¹ Pd(II) y 0,500 mg ml⁻¹ Co(II)

h_1	Desviación	h_2	Desviación
0,135	0,004	0,073	0,005
0,131	0,000	0,064	0,004
0,129	0,002	0,066	0,002
0,128	0,003	0,065	0,003
0,131	0,000	0,072	0,004
0,135	0,004	0,073	0,005
0,133	0,002	0,065	0,003
0,131	0,000	0,066	0,002
0,128	0,003	0,065	0,003
0,131	0,000	0,072	0,004

$$\bar{x} = 0,131$$

$$\bar{x} = 0,068$$

SERIE B: 0,044 mg ml⁻¹ Pd(II) y 0,750 mg ml⁻¹ Co(II)

h_1	Desviación	h_2	Desviación
0,199	0,006	0,097	0,001
0,200	0,005	0,098	0,002
0,205	0,000	0,093	0,003
0,206	0,001	0,097	0,001
0,215	0,010	0,094	0,002
0,199	0,006	0,097	0,001
0,200	0,005	0,098	0,002
0,204	0,001	0,093	0,003
0,207	0,002	0,097	0,001
0,216	0,011	0,094	0,002

$$\bar{x} = 0,205$$

$$\bar{x} = 0,096$$

TABLA XXIV
REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (II)

SERIE C: 0,058 mg ml⁻¹ Pd(II) y 1,000 mg ml⁻¹ Co(II)

h₁	Desviación	h₂	Desviación
0,241	0,007	0,107	0,006
0,251	0,003	0,115	0,002
0,248	0,000	0,115	0,002
0,250	0,002	0,114	0,001
0,252	0,004	0,116	0,003
0,241	0,007	0,107	0,006
0,251	0,003	0,114	0,001
0,249	0,001	0,115	0,002
0,250	0,002	0,114	0,001
0,253	0,005	0,117	0,004

$$\bar{x} = 0,248$$

$$\bar{x} = 0,113$$

SERIE D: 0,087 mg ml⁻¹ Pd(II) y 1,500 mg ml⁻¹ Co(II)

h₁	Desviación	h₂	Desviación
0,399	0,010	0,174	0,002
0,415	0,006	0,173	0,001
0,413	0,004	0,173	0,001
0,411	0,002	0,171	0,001
0,409	0,000	0,171	0,001
0,398	0,011	0,174	0,002
0,414	0,005	0,174	0,002
0,412	0,003	0,174	0,002
0,408	0,001	0,171	0,001
0,411	0,002	0,171	0,001

$$\bar{x} = 0,409$$

$$\bar{x} = 0,172$$

2.2.8.1.- ESTUDIO ESTADISTICO

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente en la páginas 62 y 63, se aplicó el cálculo estadístico a las disoluciones de la mezcla de complejos Pd(II)-ADTP y Co(II)-ADTP, 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.

Se han obtenido los siguientes resultados:

SERIE A: 0,500 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\sigma = \pm 0,004 \quad \sigma_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,068 \pm 0,009 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,068 \pm 0,002$$

$$er = \pm 2,94\%$$

SERIE A: 0,029 mg ml⁻¹ Pd(II)

$$\sigma = \pm 0,003 \quad \sigma_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,131 \pm 0,007 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,131 \pm 0,002$$

$$er = \pm 1,52\%$$

SERIE B: 0,750 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\sigma = \pm 0,002 \quad \sigma_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,096 \pm 0,005 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,096 \pm 0,002$$

$$er = \pm 2,08\%$$

SERIE B: 0,044 mg ml⁻¹ Pd(II)

$$\sigma = \pm 0,006 \quad \sigma_m = \pm 0,002$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,205 \pm 0,014 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,205 \pm 0,004$$

$$er = \pm 1,95\%$$

SERIE C: 1,000 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\sigma = \pm 0,004 \quad \sigma_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,113 \pm 0,009 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,113 \pm 0,002$$

$$er = \pm 1,77\%$$

SERIE C: 0,058 mg ml⁻¹ Pd(II)

$$\sigma = \pm 0,004 \quad \sigma_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,248 \pm 0,009 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,248 \pm 0,002$$

$$er = \pm 0,80\%$$

SERIE D: 1,500 mg ml⁻¹ Co(II)

$$\sigma = \pm 0,002 \quad \sigma_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,172 \pm 0,004 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,172 \pm 0,002$$

$$er = \pm 1,16\%$$

SERIE D: 0,087 mg ml⁻¹ Pd(II)

$$\sigma = \pm 0,006 \quad \sigma_m = \pm 0,002$$

$$\bar{x} \pm \sigma.t = 0,409 \pm 0,013 \quad \bar{x} \pm \sigma_m.t = 0,409 \pm 0,004$$

$$er = \pm 0,98\%$$

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

Serie	h_1	h_2
A	0,124 - 0,138	0,059 - 0,077
B	0,191 - 0,219	0,091 - 0,101
C	0,239 - 0,257	0,104 - 0,122
D	0,396 - 0,422	0,168 - 0,176

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

Serie	h_1	h_2
A	0,129 - 0,133	0,066 - 0,070
B	0,201 - 0,209	0,094 - 0,098
C	0,246 - 0,250	0,111 - 0,115
D	0,404 - 0,413	0,170 - 0,174

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

2.2.9.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones que afectan a la determinación simultánea, usando la primera derivada del espectro de absorción del cobalto (II) y del paladio (II) en la mezcla Co(II)-ADTP

y Pd(II)-ADTP, se procedió del modo siguiente:

A matraces aforados de 10 ml se pasaron partes alícuotas de las disoluciones de cobalto y paladio conteniendo 0,058 mg de Pd(II)ml⁻¹ y 1,000 mg de Co(II)ml⁻¹, se adicionaron los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 2 ml de disolución de ADTP al 10% y se llevó el pH a un valor de 9,0, añadiendo gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F), enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla se realizó en las condiciones anteriores en un intervalo de longitud de onda de 600 a 280 nm con un $\Delta\lambda$ de 16 nm, empleando como blanco una disolución de ADTP.

En las tablas XXV y XXVI se muestran los valores correspondientes de h_1 y h_2 para los diferentes aniones y cationes, respectivamente; donde h_2 es la variación del máximo en la región 450-600 nm y h_1 la variación del máximo en la región 280-450 nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados obtenidos se deduce que para los aniones, la presencia de yoduro, tiosulfato y sulfocianuro interfiere la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla a partir de una relación $[[Co]]/[[Anión]]$ de 1:0,1; el cromato a partir de 1:0,01 y el wolframato y nitrito a partir de una relación 1:1.

En cuanto a los cationes se encuentra interferencia a partir de la relación $[[Co]]/[[Cación]]$ de 1:0,1 para el cobre (II), cerio (IV), hierro (III), litio (I) y cromo (III); 1:0,01 para el cromo (II) y a partir de 1:1 para el calcio (II), aluminio (III), cinc (II) y cerio (III).

TABLA XXV

INTERFERENCIA DE ANIONES

Concentración de Co(II): 1,000 mg ml⁻¹Concentración de Pd(II): 0,058 mg ml⁻¹; pH = 9,0

Intervalo de longitud de onda: 600-280 nm

Anión	Adicionado como sal	Concentración mg ml ⁻¹	h ₁	h ₂
Bromuro	Sódica	10	0,253	0,105
Carbonato	Sódica	10	0,246	0,108
Yoduro	Sódica	0,1	0,261	0,105
Oxalato	Sódica	10	0,254	0,109
Fluoruro	Sódica	10	0,246	0,109
Acetato	Sódica	10	0,251	0,105
Nitrato	Sódica	10	0,262	0,109
Tetraborato	Sódica	10	0,250	0,108
Tiosulfato	Sódica	0,1	0,257	0,110
Sulfocianuro	Sódica	0,1	0,256	0,106
Nitrito	Sódica	1	0,262	0,105
Wolframato	Sódica	1	0,255	0,109
Molibdato	Sódica	10	0,254	0,110
Cromato	Potásica	0,01	0,253	0,108
Fosfato	Sódica	10	0,246	0,109
Sulfato	Sódica	10	0,247	0,107

TABLA XXVI
INTERFERENCIA DE CATIONES

Concentración de Co(II): 1,000 mg ml⁻¹

Concentración de Pd(II): 0,058 mg ml⁻¹; pH = 9,0

Intervalo de longitud de onda: 600-280 nm

Catión	Adicionado como	Concentración mg ml ⁻¹	h ₁	h ₂
Cromo (III)	Nitrato	0,1	0,248	0,108
Cerio (IV)	Sulfato	0,1	0,252	0,111
Estroncio (II)	Cloruro	10	0,246	0,108
Cerio (III)	Cloruro	1	0,250	0,110
Amonio (I)	Cloruro	10	0,247	0,110
Manganeso (II)	Cloruro	10	0,254	0,106
Cadmio (II)	Cloruro	10	0,250	0,110
Sodio (I)	Cloruro	10	0,243	0,108
Potasio (I)	Cloruro	10	0,257	0,106
Calcio (II)	Cloruro	1	0,258	0,110
Litio (I)	Cloruro	0,1	0,254	0,110
Bario (I)	Cloruro	10	0,251	0,112
Cinc (II)	Cloruro	1	0,251	0,111
Magnesio (II)	Cloruro	10	0,250	0,107
Aluminio (III)	Cloruro	1	0,259	0,111
Plomo (II)	Acetato	10	0,255	0,109
Mercurio (II)	Cloruro	10	0,257	0,109
Hierro (III)	Cloruro	0,1	0,257	0,108
Cromo (II)	Nitrato	0,01	0,254	0,108
Cobre (II)	Cloruro	0,1	0,258	0,110

2.2.10.- MÉTODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA DE MEZCLAS DE Pd(II) Y Co(II)

2.2.10.1.- APARATOS

- Espectrofotómetro, capacitado para derivar espectros de absorción.
- Medidor de pH.

2.2.10.2.- REACTIVOS

- ADTP, disolución acuosa al 10%
- COBALTO (II), disolución patrón
- PALADIO (II), disolución patrón
- Ácido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 F)
- Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 F)

2.2.10.3.- 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 0,012 y 0,104

mg ml⁻¹ de Pd(II) y entre 0,200 y 2,500 mg ml⁻¹ de Co(II). Añadir cantidad suficiente de disolución de ADTP al 10%, ajustar el pH a 9,0 con ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada del espectro de absorción de 600 a 280 nm con un $\Delta\lambda$ de 16nm , utilizando como referencia un blanco de disolución de ADTP y obteniendo la variación de los máximos en la región de 450 a 600 nm correspondiente al complejo de cobalto y en la región de 280 a 450 nm correspondiente al de paladio.

Para calcular la concentración de paladio(II) y cobalto (II) es necesario realizar previamente una curva de calibrado para el paladio (II) y otra para el cobalto (II), con disoluciones de concentración conocida.

2.2.11.- APLICACIÓN DEL MÉTODO

Con el fin de verificar la validez del método, se aplicó el mismo a la determinación de los metales objeto de estudio en tres matrices diferentes conteniendo cantidades variables de dichos metales, así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica. Los resultados se comparan con los obtenidos por un procedimiento de espectrofotometría de absorción atómica, realizándose un estudio comparativo de ambos métodos como se indica en las páginas siguientes.

De estas matrices se toman partes alícuotas que se llevan a matraces aforados de 10 ml, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,200 y 2,500 mg ml⁻¹ de Co (II) y entre 0,012 y 0,104 mg ml⁻¹ de Pd(II). Se añade la cantidad suficiente de disolución de ADTP al 10%, ajustando el pH a 9,0 con ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) enrasando con agua destilada al volumen final.

Se efectuó el registro de la primera derivada del espectro de 600 a 280 nm con un $\Delta\lambda$ de 16 nm, obteniéndose la variación de los máximos en la región de 450 a 600 nm que corresponde al complejo de cobalto y en la región de 280 a 450 nm al complejo de paladio.

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 la tabla XXVII.

Se preparan 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, provisto de lámparas de cátodo hueco de la misma casa comercial. Las condiciones de operación utilizadas fueron las siguientes:

Metal	Longitud de onda	Rendija	Sensibilidad
Co	240,7 nm	0,2 nm	0,12 mg l ⁻¹

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla XXVIII.

Se realizó 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 concentración de cobalto. Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado de esta tesis correspondiente a ensayos de hipótesis y test estadísticos.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla XXIX.

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

TABLA XXVII

CONCENTRACIÓN DE COBALTO Y PALADIO POR
ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA UV-VIS

MATRIZ A: COMPOSICIÓN : 1,90% de Pd²⁺; 32,70% de Co²⁺
32,70% de Cd²⁺; 32,70% de Pb²⁺

h ₂	[Co] mg ml ⁻¹	h ₁	[Pd] mg ml ⁻¹
0,113	1,00	0,245	0,049
0,118	0,97	0,237	0,047
0,110	0,97	0,239	0,048
0,109	0,96	0,238	0,047
0,110	0,97	0,238	0,047
0,116	1,03	0,250	0,050
0,102	0,99	0,241	0,048
0,111	0,98	0,242	0,049
0,102	0,99	0,244	0,049
0,110	0,97	0,238	0,048

MATRIZ B: COMPOSICIÓN: 1,90% de Pd²⁺; 32,70% de Co²⁺
32,70% de Hg²⁺; 32,70% de Na⁺

h ₂	[Co] mg ml ⁻¹	h ₁	[Pd] mg ml ⁻¹
0,111	1,00	0,238	0,047
0,112	1,05	0,239	0,048
0,110	0,97	0,240	0,048
0,110	0,96	0,237	0,047
0,111	0,97	0,242	0,047
0,113	1,03	0,241	0,049
0,112	0,89	0,239	0,048
0,111	0,98	0,242	0,050
0,110	1,03	0,241	0,047
0,112	0,97	0,237	0,049

TABLA XXVII (Cont.)

MATRIZ C: COMPOSICIÓN : 3,50% de Pd²⁺; 60,3% de Co²⁺
6,03% de Zn²⁺; 30,16% de K⁺

h_2	[Co] mg ml ⁻¹	h_1	[Pd] mg ml ⁻¹
0,109	0,97	0,233	0,046
0,110	0,98	0,236	0,047
0,114	1,01	0,242	0,048
0,111	0,99	0,240	0,048
0,108	0,96	0,232	0,046
0,111	0,99	0,237	0,047
0,112	0,99	0,239	0,048
0,114	1,01	0,243	0,049
0,112	0,99	0,242	0,049
0,109	0,97	0,235	0,047

TABLA XXVIII

CONCENTRACIÓN DE COBALTO POR ESPECTROFOTOMETRÍA
DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ A	MATRIZ B	MATRIZ C
[Co] mg ml ⁻¹	[Co] mg ml ⁻¹	[Co] mg ml ⁻¹
1,09	1,15	1,07
0,95	1,01	1,20
1,13	0,90	1,02
0,90	1,18	1,12
1,11	1,20	1,03
1,01	1,05	1,09
0,96	0,92	1,01
1,16	0,98	1,05
0,91	1,22	1,18
1,15	0,98	1,04

TABLA XXIX
ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ A

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,111	19	$V_T = 0,006$
Variación de los tratamientos	B = 0,015	1	$V_t = 0,015$
Variación del error experimental	A - B = 0,096	18	$V_e = 0,005$

$$d = 0,05 \quad \hat{\sigma}_d = 0,033 \quad t_{\text{exp.}} = 1,285$$

MATRIZ B

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,171	19	$V_T = 0,009$
Variación de los tratamientos	B = 0,028	1	$V_t = 0,028$
Variación del error experimental	A - B = 0,143	18	$V_e = 0,008$

$$d = 0,08 \quad \hat{\sigma}_d = 0,040 \quad t_{\text{exp.}} = 1,418$$

TABLA XXIX (Cont.)
ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ C

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,100	19	$V_T = 0,005$
Variación de los tratamientos	B = 0,040	1	$V_t = 0,040$
Variación del error experimental	A - B = 0,060	18	$V_e = 0,003$

$$d = 0,09$$

$$\hat{\sigma}_d = 0,026$$

$$t_{\text{exp.}} = 1,860$$

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

En todos los casos $t_{\text{exp.}} < t_{\text{Fisher}}$ por lo que se puede concluir que los dos métodos son comparables.

2.3.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NÍQUEL Y BISMUTO CON ADTP USANDO ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

2.3.1.- INTRODUCCIÓN

No se ha encontrado en la bibliografía consultada ninguna determinación simultánea espectrofotométrica de níquel y bismuto.

El bismuto y plomo fueron determinados por espectrofotometría derivada por EDGAONKAR y colaboradores (134) a pH 2-5 obteniendo el máximo a 277 nm para el Bi y a 244 nm para el Pb, utilizando el ácido etilendiaminopentaacético como agente complejante.

NAPOLI y MAGRI (51) determinan simultáneamente por espectrofotometría Fe y Bi con ADTP, disolviendo la muestra previamente en $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, midiendo la absorbancia a 247 y 270 nm, determinan el Fe y Bi resolviendo dos ecuaciones simultáneas.

ZHANG (135) hace una determinación espectrofotométrica simultánea utilizando doble longitud de onda.

Tras un tratamiento previo de la muestra se lleva la mezcla a pH 1 y se trata con 4,4'-metil bis-(1,5-dimetil-2-fenil-4-pirazoline-3-thione) midiendo la absorbancia a 325,5 nm y 336,3 nm para Sb y Bi respectivamente, tomando como longitudes de onda de referencia 353,5 nm y 309,0 nm.

Bismuto y antimonio son también determinados simultáneamente por SHI y WANG (136) utilizando dibromoclorofenilazo para la determinación

espectrofotométrica, midiendo la absorbancia a 640 y 510 nm respectivamente.

MORALES y colaboradores (137) determinan espectrofotométricamente Bi(III) en preparados farmaceuticos usando 1- di-(2-piridil)metilene -5-salicilidenethiocarbohidrazida. Miden la absorbancia del complejo amarillo a 421 nm.

El Bi(III) tambien fué determinado, con AEDT, por BERMEJO BARRERA, A. y colaboradores (138) quienes hacen un estudio comparativo de los métodos espectrofotométricos, convencional y aplicando la primera derivada del espectro para el sistema Bi(III)-AEDT.

HERNÁNDEZ y colaboradores (139) realizan un estudio electroquímico del complejo de Bismuto con AMEDT, en el rango de pH 0-14, determinando los parámetros cinéticos.

ZUO, BENCHENG y colaboradores (140) determinan simultáneamente Cu(II) y Bi(III) con dietilditiocarbamato de sodio (NaDDTC), la absorbancia se mide a 400 y 436 nm. Para obtener las concentraciones de Cu y Bi es necesario trazar previamente las curvas de calibrado.

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 - $14,0 \pm 0,1$.

REACTIVOS:

- Níquel (II), disolución patrón.- Preparada a partir de cloruro de níquel hexahidratado, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador resultó ser $3,40 \cdot 10^{-1}$ M.

- Bismuto (III), disolución patrón.- Preparada a partir de nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada volumétricamente con AEDT usando violeta de pirocatequina como indicador resultó ser $4,8 \cdot 10^{-3}$ M.

- Disolución de ADTP al 10%. - Preparada disolviendo la cantidad necesaria del ácido dietilenotriaminopentaacético (ADTP) en agua destilada con ayuda de una disolución saturada de hidróxido sódico.

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

- Acido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1 F.

**2.3.2.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y PRIMERA DERIVADA DE LOS
ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LA MEZCLA DE COMPLEJOS
Ni(II)-ADTP Y Bi(III)-ADTP**

Se efectuó el registro de los espectros de absorción y de su primera derivada, a las mezclas de los complejos Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP, con objeto de encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo del método analítico y así realizar el espectro de absorción y su primera derivada determinando ambos metales

simultáneamente.

Para ello, en matraces aforados de 10 ml se pusieron partes alícuotas de disolución patrón de níquel y de disolución patrón de bismuto, se añadió 1 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta llevar las disoluciones al medio ácido, neutro y básico, enrasando con agua destilada al volumen final. La concentración final de níquel fue de $2,00 \text{ mg ml}^{-1}$ y la de bismuto fue de $0,20 \text{ mg ml}^{-1}$.

El espectro de absorción, en medio ácido, se realizó frente a un blanco de ADTP al 1% en un intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm. Se muestra en la figura 20 y de ella se deduce la presencia de dos amplios máximos, uno sobre 380 nm correspondiente al complejo de níquel (II) y otro sobre 260 nm correspondiente al complejo de bismuto (III).

A esta misma disolución, y en las mismas condiciones anteriores, se le realizó la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 500 a 200 nm a alta velocidad, usando un $\Delta\lambda$ de 24 nm. La primera derivada se indica en la figura 21 y de ella se deduce que la región comprendida entre 500 y 330 nm corresponde al complejo Ni(II)-ADTP y la comprendida entre 200 y 330 nm al complejo Bi(III)-ADTP. Las alturas de los máximos en cada región h_2 y h_1 , 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.

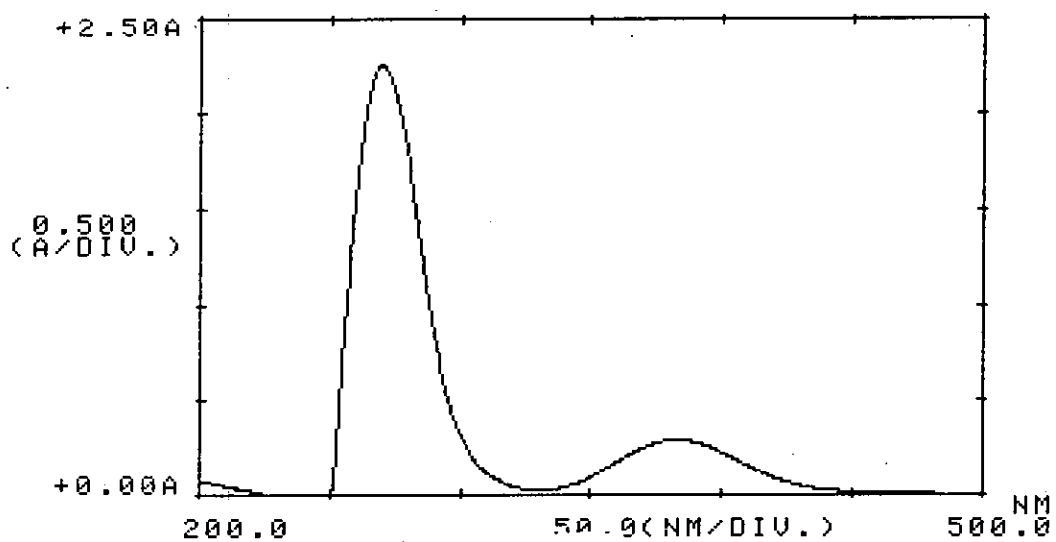


Figura 20.- Espectro de absorción de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP, en medio ácido
 Concentración de Ni(II) = 2,00 mg ml⁻¹
 Concentración de Bi(III) = 0,20 mg ml⁻¹

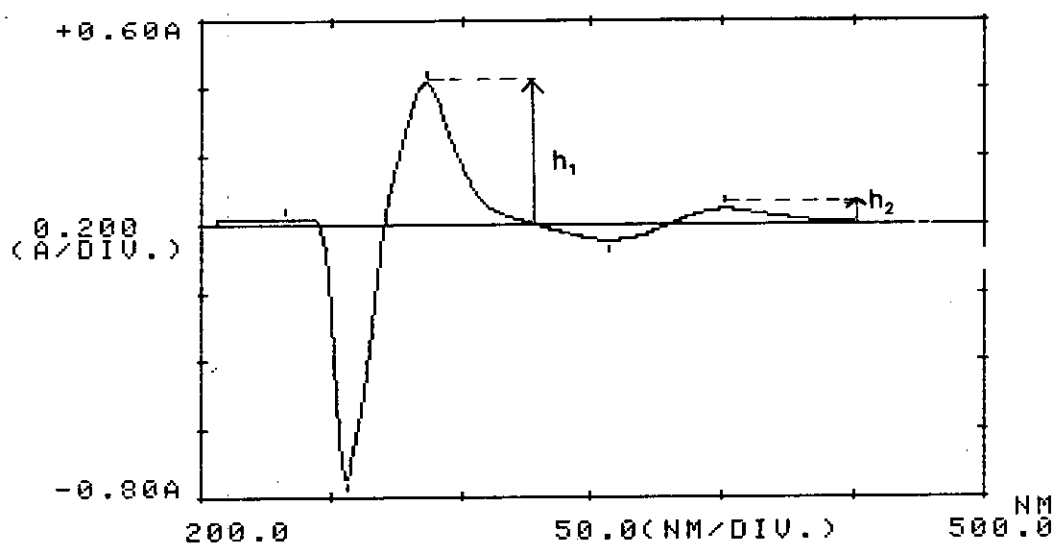


Figura 21.- Primera derivada del espectro de absorción, en medio ácido, de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP h₁, bismuto y h₂, níquel

2.3.3.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto del pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP, se procedió en las condiciones que se indican; en matraces aforados de 10 ml se pusieron partes alícuotas de disolución patrón de bismuto y de disolución patrón de níquel, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta obtener una serie de disoluciones que cubrieran el espectro más amplio del pH, enrasando con agua destilada al volumen final, las concentraciones finales de Ni(II) y de Bi(III) fueron de 2,00 mg ml⁻¹ y 0,20 mg ml⁻¹ respectivamente; a partir de pH = 3,5 se observa el pico del complejo de Bismuto, que presenta en el espectro de orden cero un valor de absorbancia superior a 2,5 (máximo valor que registra el espectrofotómetro) no dando valores en la derivada del espectro.

Los resultados se indican en la tabla XXX y se representan en la figura 22.

Se eligió un valor de pH de 2 para las posteriores determinaciones.

TABLA XXX

INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Concentración de Ni(II) : 2,00 mg ml⁻¹. h₂ - NíquelConcentración de Bi(III) : 0,20 mg ml⁻¹. h₁ - Bismuto

pH	h ₁	h ₂
0,5	0,365	0,024
1,0	0,415	0,048
1,5	0,414	0,045
2,0	0,415	0,047
2,5	0,414	0,052
3,0	0,413	0,049
3,5	0,398	0,053

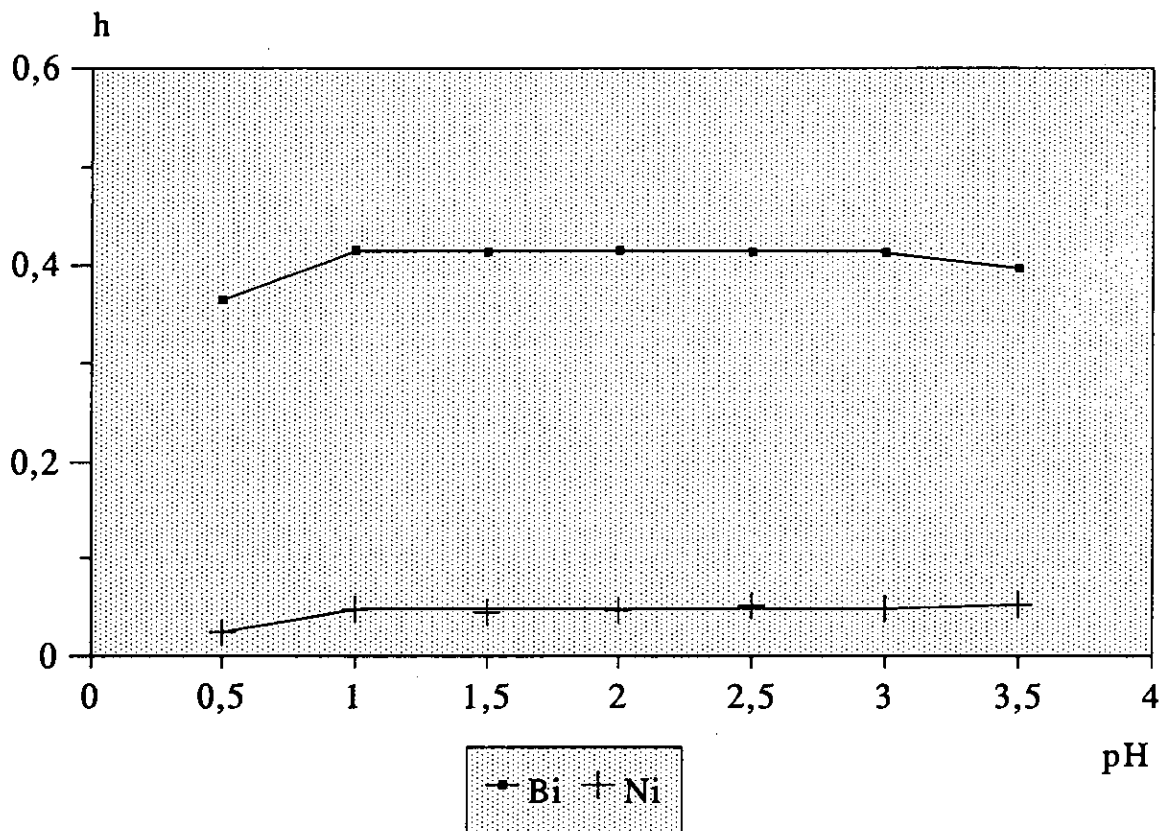


Figura 22.- Influencia del pH sobre la variación de los maximos (h_1 y h_2) de la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP

2.3.4.- EFECTO 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 Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP, se procedió en las condiciones anteriores con una serie de disoluciones de concentraciones finales de níquel y bismuto de 2,00 mg ml⁻¹ y 0,20 mg ml⁻¹, respectivamente, a las que se les adicionó cantidades progresivamente crecientes de ADTP al 10%, ajustando los respectivos pH de las disoluciones con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) a la zona de trabajo 2 y enrasando finalmente al volumen de 10 ml.

Se procedió en las condiciones establecidas; los resultados se indican en la tabla XXXI y se representan en la figura 23. De ellos se deduce que para complejar el níquel se necesita como mínimo 1 ml de disolución de ADTP al 10%, que a su vez compleja totalmente al bismuto.

También se comprobó que cantidades bastante superiores de disolución de ADTP no influyen sobre la estabilidad del sistema.

TABLA XXXI

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Concentración de Ni(II) : 2,00 mg ml⁻¹. h₂ - níquelConcentración de Bi (III) : 0,20 mg ml⁻¹. h₁ - bismuto

ADTP 10%	h ₁	h ₂
ml		
0,2	0,405	0,023
0,4	0,404	0,027
0,6	0,406	0,033
0,8	0,403	0,039
1,0	0,406	0,051
1,2	0,405	0,052
1,5	0,405	0,051
2,0	0,404	0,052

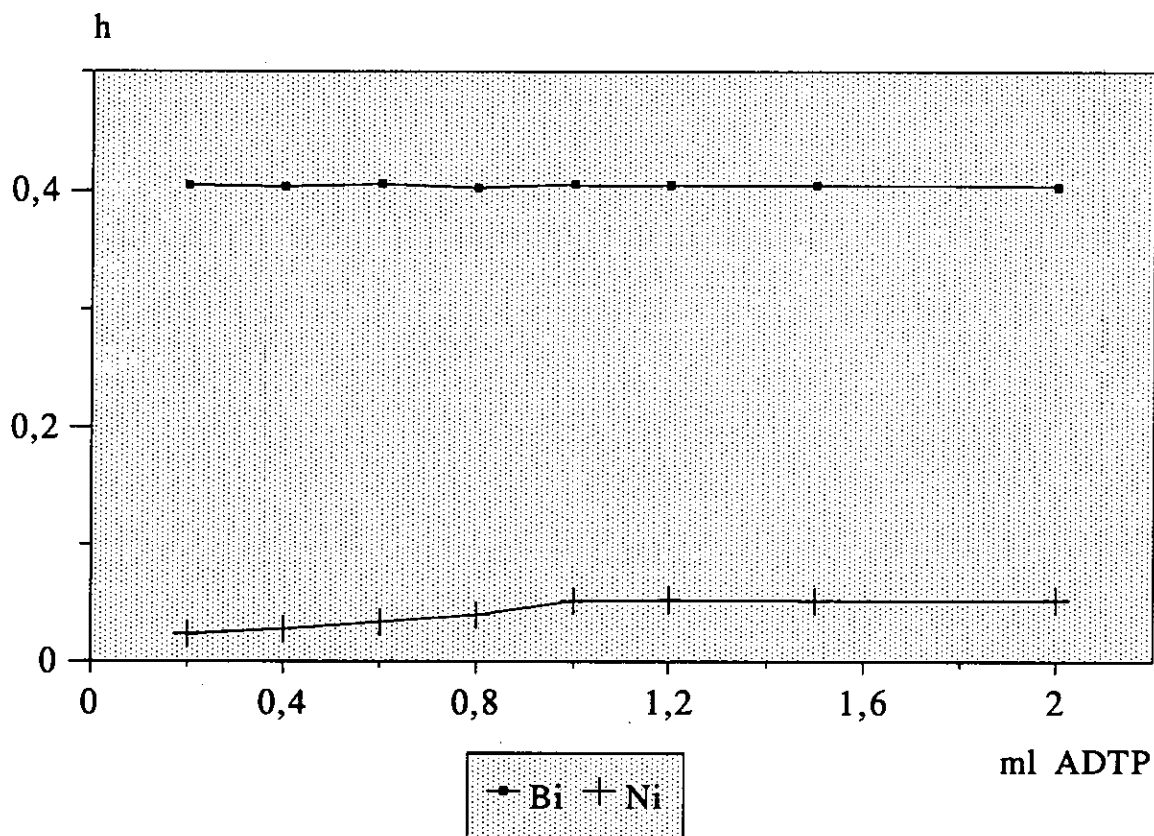


Figura 23.- Influencia de la cantidad de reactivo

2.3.5.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, TIEMPO Y TIEMPO DE CALENTAMIENTO

Para estudiar el efecto que la temperatura ejerce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP, se procedió 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 y enrasando con agua destilada al volumen de 10 ml, siendo la concentración de níquel y de bismuto de 2,00 y 0,20 mg ml⁻¹, respectivamente. Se realizó a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP obteniendo los parámetros h_1 y h_2 que se indican en la tabla XXXII y se representan en la figura 24. 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 efectuó en las condiciones establecidas. Una vez constituida la mezcla de los complejos Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP se realizó la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de quelatos es instantánea. Posteriormente se obtuvo la primera derivada del espectro de absorción a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos de los parámetros h_1 y h_2 se indican en la tabla XXXIII y se representan en la figura 25. De ellos se deduce que el sistema formado por la mezcla de quelatos es estable, al menos, durante 24 horas.

TABLA XXXII

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Concentración de Ni(II) : 2,00 mg ml⁻¹ h₂ - NíquelConcentración de Bi(III) : 0,20 mg ml⁻¹ h₁ - Bismuto

Temperatura °C	Tiempo min	h ₁	h ₂
20	1	0,409	0,033
20	3	0,409	0,034
20	5	0,405	0,031
20	7	0,406	0,032
20	10	0,407	0,029
40	1	0,410	0,030
40	3	0,403	0,037
40	5	0,407	0,031
40	7	0,405	0,035
40	10	0,405	0,040
60	1	0,402	0,034
60	3	0,406	0,031
60	5	0,407	0,032
60	7	0,404	0,036
60	10	0,408	0,031
80	1	0,411	0,039
80	3	0,406	0,035
80	5	0,408	0,031
80	7	0,409	0,033
80	10	0,406	0,034
100	1	0,405	0,030
100	3	0,401	0,033
100	5	0,406	0,033
100	7	0,402	0,036
100	10	0,408	0,037

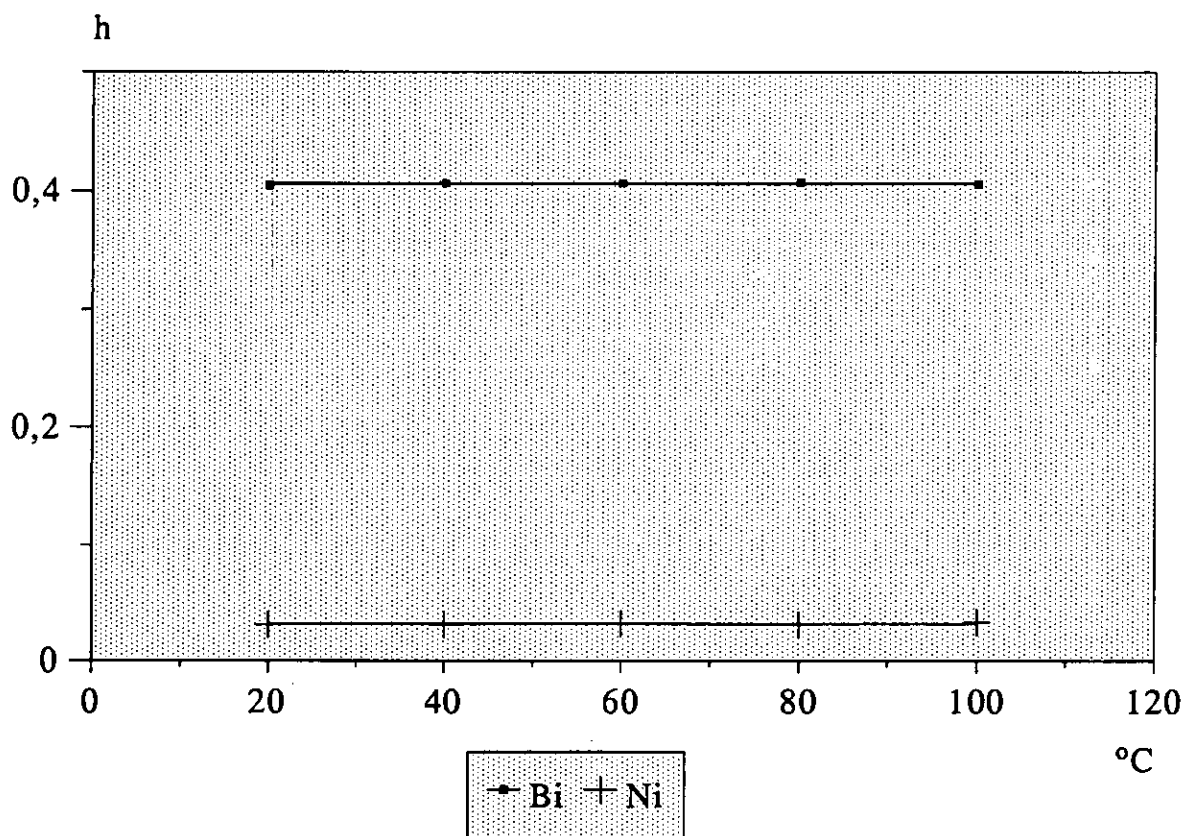


Figura 24.- Influencia de la temperatura a los cinco minutos de calentamiento

TABLA XXXIII

INFLUENCIA DEL TIEMPO

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Concentración de Ni(II) : 2,00 mg ml⁻¹ h₂ - NíquelConcentración de Bi(III) : 0,20 mg ml⁻¹ h₁ - Bismuto

Tiempo min	h ₁	h ₂
0	0,401	0,034
5	0,401	0,034
10	0,401	0,034
30	0,401	0,034
60	0,401	0,034
120	0,399	0,034
180	0,402	0,034
-	-	-
1440	0,401	0,034

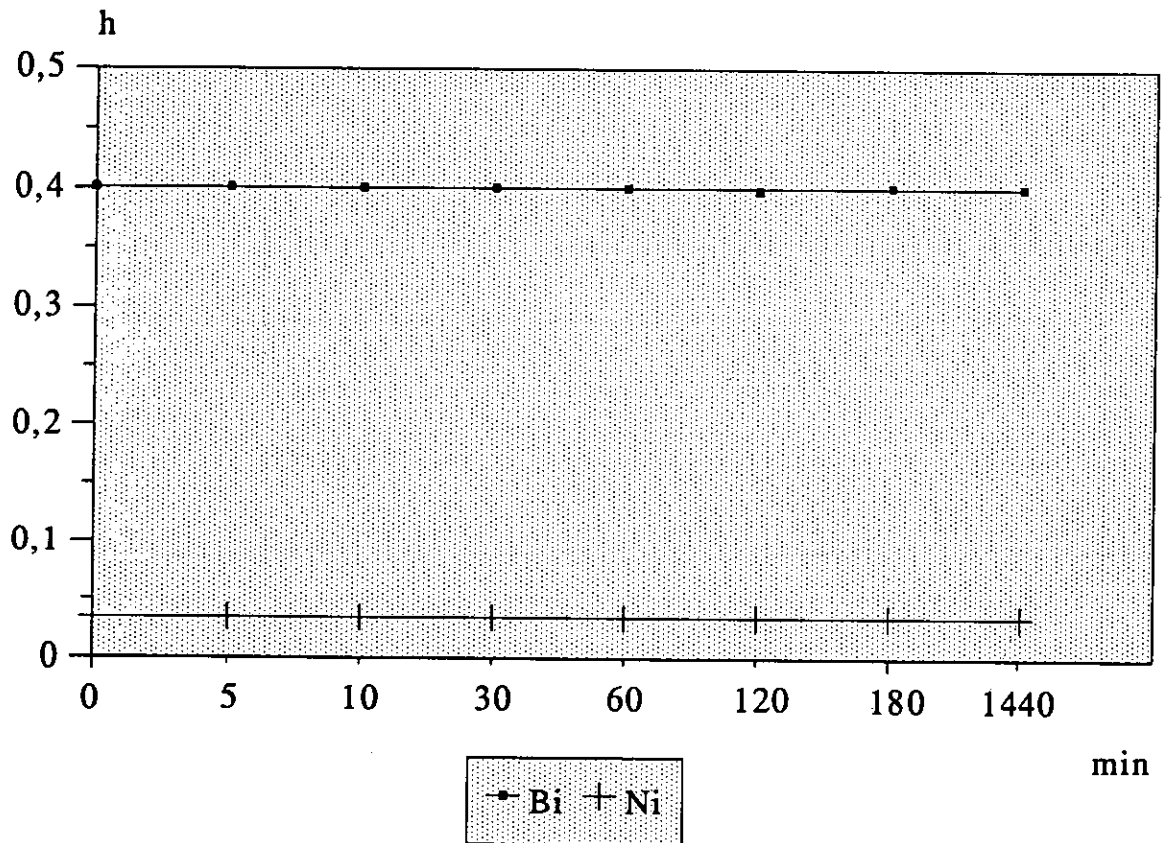


Figura 25.- Influencia del tiempo

2.3.6.- CURVA DE CALIBRADO PARA NÍQUEL (II) EN LAS MEZCLAS NÍQUEL (II)-ADTP Y BISMUTO (III)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el níquel (II) manteniendo constante la concentración de bismuto (III), donde se representa el parámetro h_2 (máximo en la región de 330 a 500 nm) frente a la concentración de níquel (II).

Se prepararon en matraces aforados de 10 ml una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de níquel (II), 2,0 ml de disolución de bismuto (III) de $1,0 \text{ g l}^{-1}$, añadiendo 2 ml de disolución de ADTP al 10% y ajustando el pH a 2 con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F). Dichas disoluciones se enrasaron con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada disolución se obtuvo en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución de ADTP al 2%. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla XXXV y se representan en la figura 26. Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,0108 \pm 0,0005$$

$$b = 0,0137 \pm 0,0002$$

$$r = 0,99855$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_2 = 0,0137 \cdot \text{Conc [mg Ni(II)/ml]} + 0,0108$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación h_2 /concentración de níquel (II) es lineal para las disoluciones de la mezcla Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP entre los límites 0,40 y 3,20 mg Ni(II) ml^{-1} . Con una concentración constante de Bi(III) de $0,2 \text{ mg ml}^{-1}$. 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 $y = a + bx$. Se aplica el test de ARLEY al valor de la ordenada en el origen y se obtiene que la $t'_{calculada} < t_{Student}$, por lo que se concluye que el valor de la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero.

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

$$t_{Student} = 3,707$$

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

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

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

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 1,17 \cdot 10^{-4}$	1	$MC_R = 1,17 \cdot 10^{-4}$
Residuos	$SC_r = 9,00 \cdot 10^{-6}$	6	$\hat{\sigma}^2 = 1,5 \cdot 10^{-6}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 1,17 \times 10^{-4}$	7	

$$F_{calculada} = 78,038$$

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

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

TABLA XXXV

VARIACION DE h_2 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO DE
ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Ni(II)-ADTP Y Bi (III)-ADTP, CON
LA CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Concentración de Bi (III) : 0,20 mg ml⁻¹ pH =2

Ni(II) mg ml ⁻¹	h_2
0,20	0,004
0,40	0,016
0,80	0,022
1,20	0,027
1,60	0,032
2,00	0,039
2,40	0,044
2,80	0,049
3,20	0,054
3,60	0,063

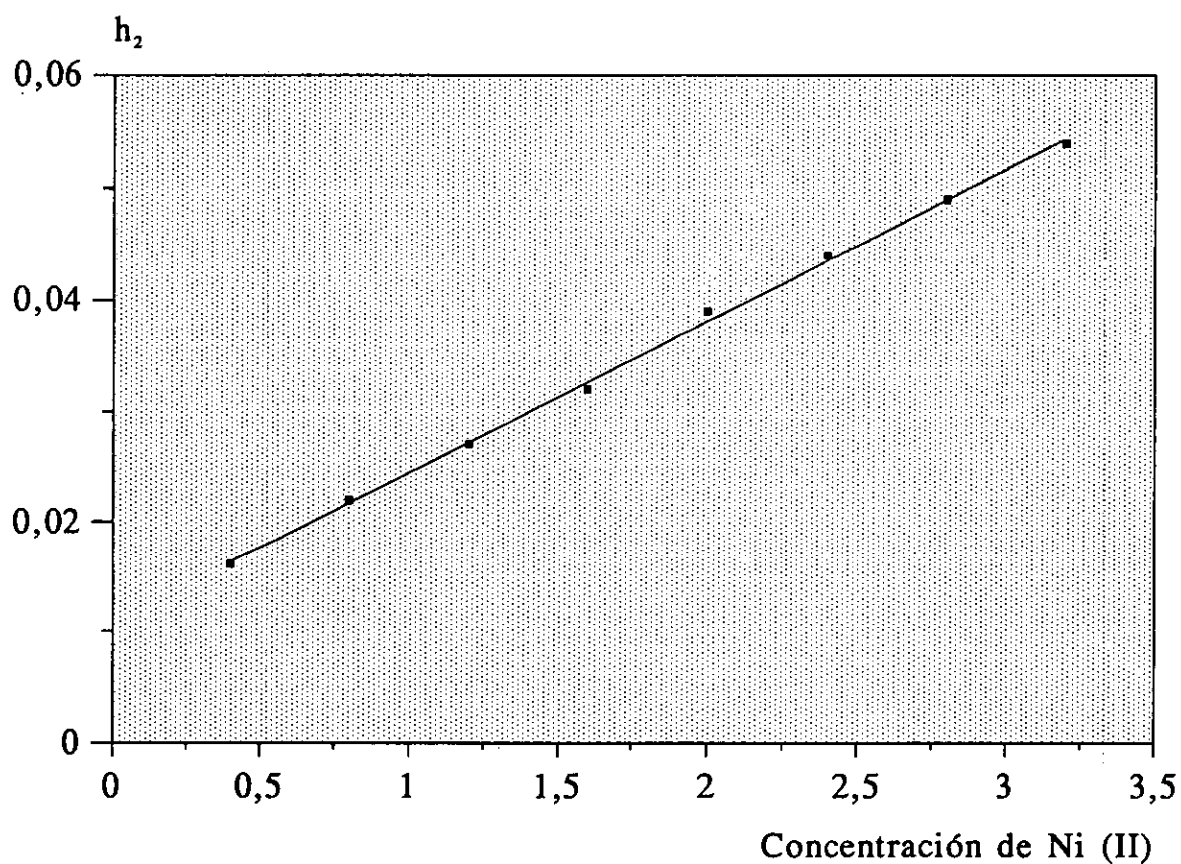


Figura 26.- Curva de calibrado para el Ni(II) en las mezclas Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP
Concentración de Bi (III) : 0,20 mg ml⁻¹ pH=2

2.3.7.- CURVA DE CALIBRADO PARA BISMUTO (III) EN LAS MEZCLAS NÍQUEL (II)-ADTP Y BISMUTO (III)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el bismuto(III) manteniendo constante la concentración de níquel (II), donde se representa el parámetro h_1 (máximo en la región de 200 a 330 nm) frente a la concentración de bismuto (III).

Se prepararon una serie de disoluciones con cantidades crecientes de disolución patrón de bismuto (III) , 1,0 ml de disolución de níquel (II) de 20,0 g l⁻¹ en matraces aforados de 10 ml, añadiendo 2 ml de disolución de ADTP al 10%, ajustando el pH a 2 con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F). Se enrasaron las disoluciones con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada disolución se obtuvo en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución de ADTP al 2%. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla XXXVII y se representan en la figura 27.

Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,029 \pm 0,003$$

$$b = 1,97 \pm 0,02$$

$$r = 0,999301$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$h_1 = 1,97 \cdot \text{Conc [mg Bi(III)/ml]} + 0,029$$

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 las mezclas Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP entre los límites 0,02 y 0,24 mg Bi (III) ml⁻¹ ; siendo la concentración de Ni(II) constante e igual a 2,0 mg ml⁻¹.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución t de Student. Dado que la $t_{calculada} > t_{Student}$, 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 $y = a + bx$.

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

$$t'_{calculada} = 3,008$$

$$t_{Student} = 3,169$$

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

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

TABLA XXXVI
TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Bi(III) - ADTP

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 2,50 \cdot 10^{-2}$	1	$MC_R = 2,50 \cdot 10^{-2}$
Residuos	$SC_r = 2,55 \cdot 10^{-4}$	10	$\hat{\sigma}^2 = 2,55 \cdot 10^{-5}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 2,50 \times 10^{-2}$	11	

$$F_{calculada} = 980$$

$$F_{Snedecor}(1, 10, 0,05) = 4,96$$

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

TABLA XXXVII

VARIACION DE h_1 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO
DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Ni(II)-ADTP Y Bi (III)-ADTP,
CON LA CONCENTRACIÓN DE BISMUTO

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Concentración de Ni(II) : 2,00 mg ml⁻¹ pH = 2

Bi (III) mg ml ⁻¹	h_1
0,01	0,020
0,02	0,067
0,04	0,110
0,06	0,144
0,08	0,187
0,10	0,220
0,12	0,268
0,14	0,307
0,16	0,347
0,18	0,380
0,20	0,420
0,22	0,455
0,24	0,505

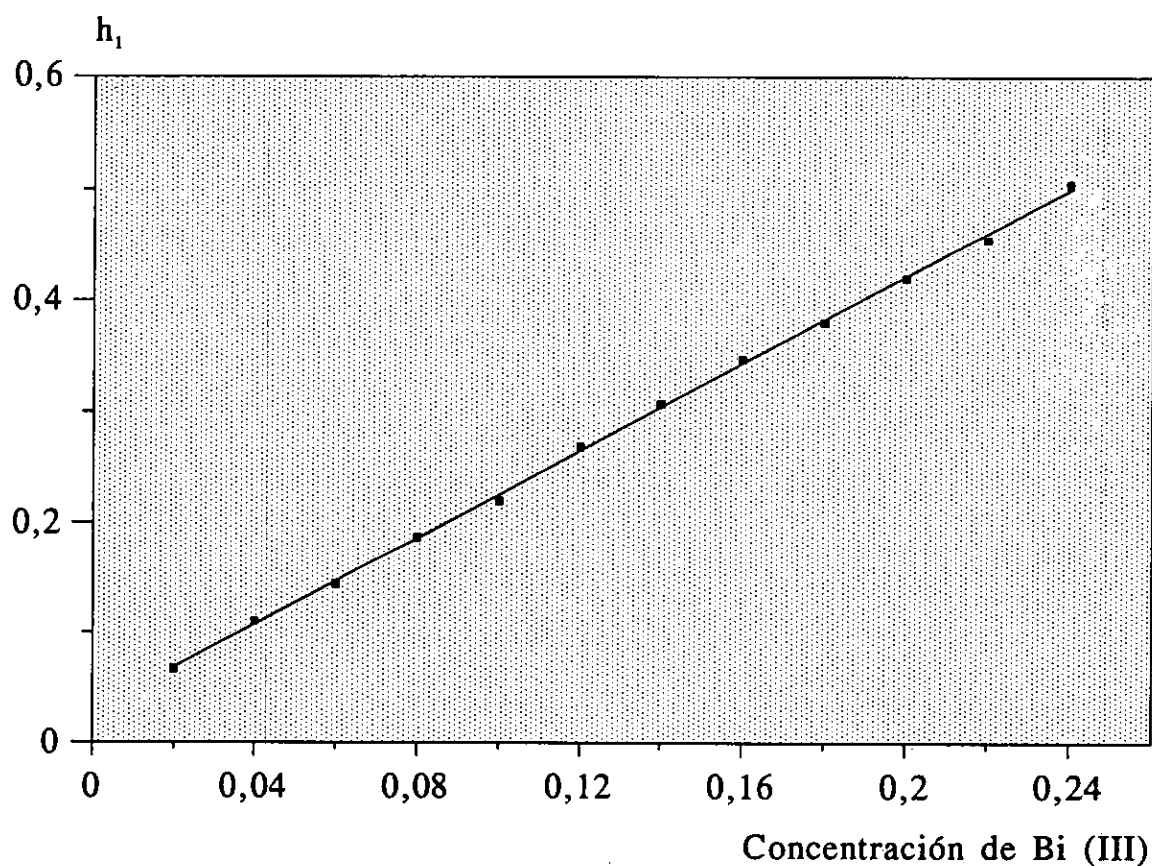


Figura 27.- Curva de calibrado para el Bi (III) en las mezclas Ni(II)-ADTP y Bi (III)-ADTP
Concentración de Ni(II): 2,00 mg ml⁻¹ pH = 2

2.3.8.- REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para llevar a cabo esta experiencia se preparó una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo una concentración de 0,50 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,05 mg ml⁻¹ de Bi (III), 2 ml de disolución de ADTP al 10%, gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta pH=2, enrasando con agua destilada al volumen final.

Se prepararon otras tres series semejantes, de concentraciones 1,00 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,10 mg ml⁻¹ de Bi (III); 1,50 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,15 mg ml⁻¹ de Bi (III) y 2,00 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,20 mg ml⁻¹ de Bi (III).

Se realizó a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución de ADTP al 2%.

Los valores de todos los parámetros h_1 y h_2 se encuentran recogidos en la tabla XXXVIII .

TABLA XXXVIII

REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

SERIE A : 0,05 mg ml⁻¹ Bi (III) y 0,50 mg ml⁻¹ Ni(II)

h₁	Desviación	h₂	Desviación
0,109	0,001	0,011	0,000
0,108	0,000	0,010	0,001
0,106	0,002	0,011	0,000
0,103	0,005	0,011	0,000
0,107	0,001	0,010	0,001
0,109	0,001	0,011	0,000
0,109	0,001	0,010	0,001
0,109	0,001	0,011	0,000
0,109	0,001	0,011	0,000
0,107	0,001	0,010	0,001

$$\bar{x} = 0,108$$

$$\bar{x} = 0,011$$

SERIE B : 0,10 mg ml⁻¹ Bi (III) y 1,00 mg ml⁻¹ Ni(II)

h₁	Desviación	h₂	Desviación
0,217	0,008	0,017	0,001
0,203	0,006	0,017	0,001
0,212	0,003	0,020	0,002
0,209	0,000	0,019	0,001
0,206	0,003	0,017	0,001
0,215	0,006	0,017	0,001
0,202	0,007	0,017	0,001
0,211	0,002	0,020	0,002
0,210	0,001	0,019	0,001
0,206	0,003	0,018	0,000

$$\bar{x} = 0,209$$

$$\bar{x} = 0,018$$

TABLA XXXVIII
REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (II)

SERIE C : 0,15 mg ml⁻¹ Bi (III) y 1,50 mg ml⁻¹ Ni(II)

h₁	Desviación	h₂	Desviación
0,303	0,007	0,022	0,003
0,312	0,002	0,027	0,002
0,310	0,000	0,023	0,002
0,316	0,006	0,029	0,004
0,311	0,001	0,025	0,000
0,307	0,003	0,024	0,001
0,312	0,002	0,027	0,002
0,309	0,001	0,023	0,002
0,313	0,003	0,027	0,002
0,312	0,002	0,024	0,001

$$\bar{x} = 0,310$$

$$\bar{x} = 0,025$$

SERIE D : 0,20 mg ml⁻¹ Bi (III) y 2,00 mg ml⁻¹ Ni(II)

h₁	Desviación	h₂	Desviación
0,409	0,004	0,041	0,001
0,410	0,003	0,041	0,001
0,418	0,005	0,041	0,001
0,413	0,000	0,040	0,000
0,416	0,003	0,037	0,003
0,410	0,003	0,041	0,001
0,414	0,001	0,040	0,000
0,411	0,002	0,040	0,000
0,415	0,002	0,037	0,003
0,412	0,001	0,040	0,000

$$\bar{x} = 0,413$$

$$\bar{x} = 0,040$$

2.3.8.1.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente en las páginas 62 y 63, se aplicó el cálculo estadístico a las disoluciones de las mezclas de los complejos Bi (III)-ADTP y Ni(II)-ADTP, 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.

Se han obtenido los siguientes resultados:

SERIE A : 0,05 mg ml⁻¹ Bi (III)

$$\delta = \pm 0,002 \quad \delta_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \delta.t = 0,108 \pm 0,004 \quad \bar{x} \pm \delta_m.t = 0,108 \pm 0,002$$

$$er = \pm 1,85\%$$

SERIE A : 0,50 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\delta = \pm 0,0005 \quad \delta_m = \pm 0,0002$$

$$\bar{x} \pm \delta.t = 0,011 \pm 0,001 \quad \bar{x} \pm \delta_m.t = 0,011 \pm 0,004$$

$$er = \pm 3,63\%$$

SERIE B : 0,10 mg ml⁻¹ Bi (III)

$$\delta = \pm 0,005 \quad \delta_m = \pm 0,002$$

$$\bar{x} \pm \delta.t = 0,209 \pm 0,011 \quad \bar{x} \pm \delta_m.t = 0,209 \pm 0,004$$

$$er = \pm 1,91\%$$

SERIE B : 0,75 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\acute{o} = \pm 0,001 \quad \acute{o}_m = \pm 0,0003$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,018 \pm 0,002 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,0180 \pm 0,0007$$

$$er = \pm 3,88\%$$

SERIE C : 0,15 mg ml⁻¹ Bi (III)

$$\acute{o} = \pm 0,004 \quad \acute{o}_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,310 \pm 0,008 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,310 \pm 0,002$$

$$er = \pm 0,64\%$$

SERIE C : 1,50 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\acute{o} = \pm 0,002 \quad \acute{o}_m = \pm 0,0006$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,025 \pm 0,005 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,025 \pm 0,001$$

$$er = \pm 4,0 \%$$

SERIE D : 0,20 mg ml⁻¹ Bi (III)

$$\acute{o} = \pm 0,003 \quad \acute{o}_m = \pm 0,001$$

$$\bar{x} \pm \acute{o}.t = 0,413 \pm 0,007 \quad \bar{x} \pm \acute{o}_m.t = 0,413 \pm 0,002$$

$$er = \pm 0,48\%$$

SERIE D : 2,00 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\delta = \pm 0,002 \quad \delta_m = \pm 0,0006$$

$$\bar{x} \pm \delta.t = 0,040 \pm 0,004$$

$$\bar{x} \pm \delta_m.t = 0,040 \pm 0,001$$

$$er = \pm 2,50\%$$

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

Serie	h ₁	h ₂
A	0,104 - 0,112	0,010 - 0,012
B	0,198 - 0,220	0,016 - 0,020
C	0,302 - 0,318	0,020 - 0,030
D	0,406 - 0,420	0,036 - 0,044

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

Serie	h ₁	h ₂
A	0,106 - 0,110	0,010 - 0,011
B	0,205 - 0,213	0,017 - 0,019
C	0,307 - 0,313	0,024 - 0,026
D	0,411 - 0,415	0,039 - 0,041

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

2.3.9.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones comunes que puedan afectar a la determinación simultánea, usando la primera derivada del espectro de absorción del bismuto (III) y níquel (II) en la mezcla de complejos Bi (III)-ADTP y Ni(II)-ADTP, se procedió del modo siguiente:

A matraces aforados de 10 ml se pasaron partes alícuotas de las disoluciones de bismuto y níquel conteniendo 0,10 mg de Bi(III) ml⁻¹ y 1,00 mg de Ni(II)ml⁻¹, se adicionaron los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 1 ml de disolución de ADTP al 10%; se llevó el pH a un valor de 2, añadiendo gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F), enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de la mezcla de complejos se realizó en las condiciones anteriores en un intervalo de longitud de onda de 500-200 nm con un $\Delta\lambda$ de 24 nm, empleando como blanco una disolución de ADTP al 1%.

En las tablas XXXIX y XL se muestran los valores de los parámetros correspondientes a los diferentes aniones y cationes, respectivamente; donde h_1 es la variación del máximo en la región comprendida entre 200-330 nm y h_2 la variación del máximo en la región de 330 a 500 nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados obtenidos se deduce para los aniones, que la presencia de carbonato, bromuro, wolframato, fosfato y nitrito interfieren la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla a partir de una relación $[[\text{Ni(II)}]]/[[\text{Anión}]]$ 1:0,1; molibdato y sulfato a partir de una relación 1:0,001 y el cromato lo hace incluso en la relación $[[\text{Ni(II)}]]/[[\text{Anión}]]$ 1:0,0001.

En el estudio relativo a los cationes se encuentra una interferencia a partir de una relación $[[\text{Ni(II)}]]/[[\text{Cación}]]$ 1:0,1 para el cromo(III), cobalto(II), bario(II) y potasio(I); 1:0,01 cromo(II), cerio(III), cobre(II), estroncio(II), plomo(II), cadmio(II), sodio(I) y magnesio (II) y 1:0,001 para el litio (I).

TABLA XXXIX
INTERFERENCIA DE ANIONES

Concentración de Bi (III) : 0,10 mg ml⁻¹

Concentración de Ni(II) : 1,00 mg ml⁻¹ pH =2

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Anión	Adicionado como sal	Concentración mg ml ⁻¹	h ₁	h ₂
Bromuro	Sódica	0,1	0,205	0,019
Carbonato	Sódica	0,1	0,210	0,015
Yoduro	Sódica	1	0,223	0,017
Oxalato	Sódica	1	0,208	0,018
Fluoruro	Sódica	1	0,211	0,016
Acetato	Sódica	1	0,212	0,019
Nitrato	Sódica	1	0,214	0,020
Tetraborato	Sódica	1	0,218	0,013
Tiosulfato	Sódica	1	0,207	0,015
Sulfocianuro	Sódica	1	0,209	0,014
Nitrito	Sódica	0,1	0,210	0,018
Wolframato	Sódica	0,1	0,205	0,020
Molibdato	Sódica	0,001	0,205	0,016
Sulfato	Sódica	0,001	0,214	0,014
Cromato	Potásica	0,0001	0,208	0,012
Fosfato	Sódica	0,1	0,208	0,015

TABLA XL

INTERFERENCIA DE CATIONES

Concentración de Bi (III) : 0,10 mg ml⁻¹Concentración de Ni(II) : 1,00 mg ml⁻¹ pH =2

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Catión	Adicionado como	Concentración mg ml ⁻¹	h ₁	h ₂
Cromo (III)	Nitrato	0,1	0,215	0,017
Plomo (II)	Acetato	0,01	0,218	0,015
Cobalto (II)	Cloruro	0,1	0,210	0,019
Estroncio (II)	Cloruro	0,01	0,209	0,015
Cerio (III)	Sulfato	0,01	0,205	0,013
Amonio (I)	Cloruro	10	0,212	0,018
Cadmio (II)	Cloruro	0,01	0,208	0,013
Sodio (I)	Cloruro	0,01	0,211	0,019
Potasio (I)	Cloruro	0,1	0,213	0,012
Calcio (II)	Cloruro	10	0,214	0,019
Litio (I)	Cloruro	0,001	0,217	0,020
Bario (II)	Cloruro	0,1	0,210	0,018
Zinc (II)	Cloruro	10	0,209	0,012
Magnesio (II)	Cloruro	0,01	0,211	0,015
Aluminio (III)	Cloruro	1	0,207	0,019
Cobre (II)	Cloruro	0,01	0,212	0,020
Cromo (II)	Cloruro	0,01	0,216	0,017

2.3.10.- MÉTODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA DE MEZCLAS DE Bi (III) Y Ni(II)

2.3.10.1.- APARATOS

- Espectrofotómetro, capacitado para derivar espectros de absorción
- Medidor de pH

2.3.10.2.- REACTIVOS

- ADTP, disolución acuosa al 10%
- BISMUTO(III), disolución patrón
- NÍQUEL (II), disolución patrón
- Acido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 F)
- Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 F)

2.3.10.3.- 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 0,02 y 0,24 mg

ml^{-1} de Bi (III) y entre 0,40 y 3,20 mg ml^{-1} de Ni(II). Añadir la cantidad necesaria de disolución de ADTP al 10%, ajustar el pH a 2 con ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada del espectro de absorción de 500 a 200 nm con un $\Delta\lambda = 24$ nm, utilizando como referencia un blanco de disolución, de la concentración adecuada, de ADTP, obteniendo la variación de los máximos en la región de 200 a 330 nm correspondiente al complejo de bismuto y en la región de 330 a 500 nm correspondiente al complejo de níquel.

Para calcular las concentraciones de níquel (II) y bismuto (III) es necesario realizar previamente curvas de calibrado para níquel (II) y para bismuto (III), con disoluciones de concentración conocida.

2.3.11.- APLICACIÓN DEL MÉTODO

Con el fin de verificar la validez del método, se aplicó el mismo a la determinación de los metales objeto de estudio en cuatro matrices diferentes conteniendo cantidades variables de dichos metales, así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica. Los resultados se comparan con los obtenidos por un procedimiento de espectrofotometría de absorción atómica, realizándose un estudio comparativo de ambos métodos como se indica en las páginas siguientes.

De estas matrices se toman partes alícuotas, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,02 y 0,24 mg ml^{-1} de Bi(III) y entre 0,40 y 3,20 mg ml^{-1} de Ni(II), que se llevan a matraces aforados de 10 ml, añadiendo la cantidad suficiente de ADTP al 10%, ajustando el pH a 2 con ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) y enrasando con agua destilada al volumen final.

Se efectuó el registro de la primera derivada del espectro de absorción de 500 a 200 nm con un $\Delta\lambda$ de 24 nm, utilizando como referencia un blanco de disolución de ADTP de la concentración adecuada, obteniendo la variación de los máximos en la región de 200 a 330 nm correspondiente al complejo de bismuto y en la región de 330 a 500 nm correspondiente al de níquel.

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 la tabla XLI.

Se preparan igual número de muestras de las mismas matrices para la determinación de las concentraciones de níquel 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 fueron las siguientes:

Metal	Longitud de onda	Rendija	Sensibilidad
Níquel	232,0 nm	0,2 nm	0,14 mg l ⁻¹

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla XLII.

Se realizó 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 concentración de níquel. Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y test estadísticos de la presente tesis.

Los resultados obtenidos para las diferentes matrices se resumen en la tabla XLIII.

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

TABLA XLI
CONCENTRACIONES DE BISMUTO Y NÍQUEL POR
ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA UV-VIS

MATRIZ A: COMPOSICIÓN: 4,75% Bi³⁺ ; 47,60% Ni²⁺
0,05% Cu²⁺ ; 47,60% Zn²⁺

h_1	$[[\text{Bi}]] \text{ mg ml}^{-1}$	h_2	$[[\text{Ni}]] \text{ mg ml}^{-1}$
0,196	0,085	0,023	0,86
0,199	0,086	0,026	1,07
0,221	0,098	0,024	0,93
0,220	0,097	0,020	0,64
0,224	0,099	0,025	1,00
0,195	0,084	0,021	0,71
0,190	0,082	0,027	1,14
0,223	0,099	0,029	1,28
0,193	0,083	0,027	1,14
0,225	0,100	0,022	0,79

MATRIZ B: COMPOSICIÓN : 12,92% Bi³⁺ ; 86,13% Ni²⁺
0,09% Pb²⁺ ; 0,86% Ba²⁺

h_1	$[[\text{Bi}]] \text{ mg ml}^{-1}$	h_2	$[[\text{Ni}]] \text{ mg ml}^{-1}$
0,318	0,147	0,025	1,00
0,312	0,144	0,028	1,21
0,322	0,149	0,026	1,07
0,315	0,145	0,022	0,78
0,319	0,147	0,027	1,14
0,324	0,150	0,023	0,86
0,320	0,148	0,029	1,28
0,315	0,145	0,031	1,42
0,318	0,147	0,029	1,28
0,316	0,146	0,024	0,93

TABLA XLI (cont.)

MATRIZ C : COMPOSICIÓN : 3,61% Bi³⁺ ; 48,17%Ni²⁺
0,05% Mg²⁺ ; 48,17% Ca²⁺

h ₁	[[Bi]] mg ml ⁻¹	h ₂	[[Ni]] mg ml ⁻¹
0,180	0,077	0,024	0,93
0,184	0,079	0,025	1,00
0,179	0,076	0,020	0,64
0,182	0,078	0,026	1,07
0,175	0,074	0,018	0,50
0,185	0,079	0,027	1,14
0,179	0,076	0,022	0,78
0,182	0,078	0,026	1,07
0,177	0,075	0,029	1,28
0,181	0,078	0,025	1,00

MATRIZ D: COMPOSICIÓN : 3,22% Bi³⁺ ; 32,26% Ni²⁺
32,26% Zn²⁺ ; 32,26% Ca²⁺

h ₁	[[Bi]] mg ml ⁻¹	h ₂	[[Ni]] mg ml ⁻¹
0,220	0,097	0,025	1,00
0,225	0,100	0,028	1,21
0,223	0,099	0,029	1,28
0,218	0,096	0,021	0,71
0,219	0,097	0,027	1,14
0,224	0,099	0,022	0,78
0,226	0,100	0,026	1,07
0,220	0,097	0,022	0,78
0,217	0,096	0,025	1,00
0,222	0,098	0,023	0,86

TABLA XLII
CONCENTRACIONES DE NÍQUEL POR
ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

MATRIZ A	MATRIZ B	MATRIZ C	MATRIZ D
[[Ni]] mg ml ⁻¹	[[Ni]] mg ml ⁻¹	[[Ni]] mg ml ⁻¹	[[Ni]] mg ml ⁻¹
1,02	1,01	1,01	1,04
0,98	1,10	1,04	1,20
1,08	0,98	1,20	1,12
1,07	0,97	0,98	0,99
0,87	1,12	1,10	1,07
1,05	1,15	1,07	1,02
0,85	0,95	0,95	1,15
1,00	1,00	1,12	0,97
1,03	0,90	1,08	1,13
0,99	1,15	0,99	1,05

TABLA XLIII
ESTUDIO ESTADÍSTICO

MATRIZ A

Constituyentes	Sumas de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,440	19	V _T = 0,023
Variación de los tratamientos	B = 0,009	1	V _t = 0,009
Variación del error experimental	A-B = 0,431	18	V _e = 0,024

$$d = 0,03 \quad \hat{\sigma}_d = 0,069 \quad t_{\text{exp.}} = 0,659$$

TABLA XLIII (Cont.)

MATRIZ B

Constituyentes	Sumas de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,470	19	$V_T = 0,025$
Variación de los tratamientos	B = 0,025	1	$V_t = 0,025$
Variación del error experimental	A-B = 0,445	18	$V_e = 0,025$

$d = 0,07$

$\hat{\sigma}_d = 0,071$

$t_{exp.} = 1,000$

MATRIZ C

Constituyentes	Sumas de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,620	19	$V_T = 0,033$
Variación de los tratamientos	B = 0,064	1	$V_t = 0,064$
Variación del error experimental	A-B = 0,556	18	$V_e = 0,031$

$d = 0,11$

$\hat{\sigma}_d = 0,078$

$t_{exp.} = 1,190$

TABLA XLIII (Cont.)

MATRIZ D

Constituyentes	Sumas de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,430	19	$V_T = 0,023$
Variación de los tratamientos	B = 0,038	1	$V_t = 0,038$
Variación del error experimental	A-B = 0,392	18	$V_e = 0,022$

$d = 0,09$

$\hat{\sigma}_d = 0,066$

$t_{\text{exp.}} = 1,168$

En todos los casos el valor de $t_{\text{exp.}}$ es menor de 2,093 que es el valor de la t de Fisher en las condiciones de trabajo, por lo que se puede concluir que los dos métodos son comparables.

2.4.- DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NÍQUEL Y MERCURIO CON ADTP USANDO ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA

2.4.1.- INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 20 años han sido numerosos los reactivos orgánicos utilizados en la determinación espectrofotométrica de mercurio. Gran número de estos reactivos, con sus características específicas e interferencias, han sido recogidos en un trabajo publicado recientemente por ROEVA y colaboradores (141).

GARCÍA SANCHEZ y colaboradores (142) determinan espectrofotométricamente Hg y Co con benzil-2-piridil cetona 2-quinolilhidrazona, a pH 9, midiendo la primera derivada del espectro a 475 y 561 nm (que corresponden a la longitud de onda del máximo para Hg y Co respectivamente) con intervalos de 1,2 a 4,0 nm.

Mercurio y cinc son determinados simultáneamente por espectrofotometría utilizando doble longitud de onda por WANG y WU (143). El reactivo utilizado fue 2-(3,5-dibromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol, en medio tampón 8,5. La absorbancia se mide a 568 y 575 nm para Zn y Hg respectivamente, con referencia a 578 y 562 nm.

QI, WENBIN y GUO, WEIQIANG (144) determinan simultáneamente Hg(II) y Cu(II) con ditizona, en presencia de Peregál o micelas, por espectrofotometría. El Peregál se utiliza para incrementar la solubilidad del complejo de HDZ. Tanto el Hg(II) como el Cu(II) forman complejos 1:2 con el citado reactivo. La absorbancia se mide con una segunda longitud de onda de referencia en el rango 480-525 nm. Las concentraciones de Hg(II) y Cu(II) se calculan con un método computerizado de regresión lineal.

PAN, ZUTING y colaboradores (145) utilizando tetrakis (4-trimetilamonio

fenil)porfirina determinan Cd, Hg y Pb a temperatura ambiente, la absorbancia máxima de los complejos de Cd(II), Hg(II) y Pb(II) se mide a 436, 449 y 466 nm y usando un programa computerizado determinan los tres componentes, La ley de Beer se cumple de 0-0,28 ppm para el Cd, 0-0,4 ppm para el Hg y de 0-0,4 ppm para el Pb.

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 - $14,0 \pm 0,1$.

REACTIVOS

- Níquel (II), disolución patrón.- Preparada a partir de cloruro de níquel 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 $1,70 \cdot 10^{-1}$ M.

- Mercurio (II), disolución patrón.- Preparada a partir de cloruro de mercurio, HgCl_2 , disolviéndolo en agua destilada. La disolución valorada

volumétricamente con AEDT usando negro de eriocromo T como indicador resultó ser $2,50 \cdot 10^{-2}$ M.

- Disolución de ADTP al 10%.- Preparada por disolución de la cantidad necesaria de ácido dietilenotriaminopentaacético (ADTP) en agua destilada con ayuda de una disolución saturada de hidróxido sódico.

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

- Acido clorhídrico, disoluciones acuosas 0,1 y 1 F.

2.4.2.- ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y PRIMERA DERIVADA DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS DE COMPLEJOS Ni(II)-ADTP Y Hg(II)-ADTP

Se efectuó en primer lugar el registro de los espectros de absorción y de su primera derivada, a las mezclas de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP, con objeto de encontrar las condiciones óptimas para realizar la primera derivada del espectro de absorción y así poder determinar ambos metales simultáneamente.

Para ello, en matraces aforados de 10 ml se pusieron partes alícuotas de disolución patrón de níquel y de disolución patrón de mercurio, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta llevar las disoluciones a medios ácido, básico y neutro respectivamente, enrasando con agua destilada. La concentración final de níquel fue de $1,00 \text{ mg ml}^{-1}$ y la de mercurio de $0,50 \text{ mg ml}^{-1}$.

Los espectros de absorción se realizaron frente a un blanco de disolución de ADTP al 2% en un intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm. Se muestran en

la figura 28, en la que se observa la presencia de dos amplios máximos, uno sobre 380 nm correspondiente al complejo de níquel (II) y otro sobre 260 nm correspondiente al complejo de mercurio (II).

A esta misma disolución, y en las mismas condiciones anteriores, se le realizó la primera derivada del espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 500 a 200 nm a alta velocidad, usando un $\Delta\lambda$ de 20 nm.

La primera derivada se representa en la figura 29 y de ella se deduce que la región de la derivada del espectro comprendida entre 500 y 330 nm corresponde al complejo Ni(II)-ADTP y que entre 200 y 330 nm corresponde al de Hg(II)-ADTP.

Las diferencias entre el mínimo y el máximo en cada región Δh_2 y Δh_1 , 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.

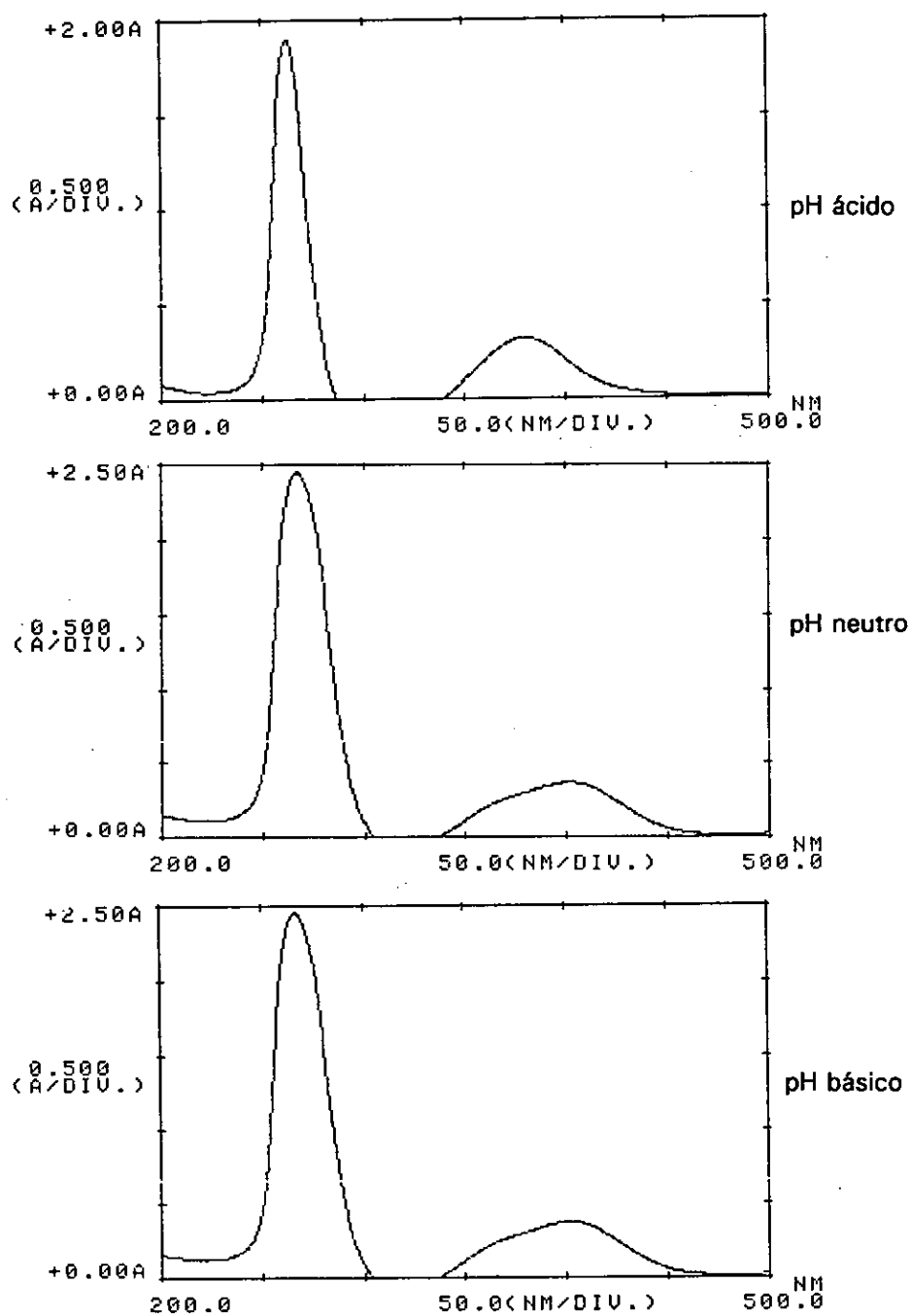


Figura 28.- Espectros de absorción de mezclas de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP

Concentración de Ni(II) = 1,00 mg ml⁻¹

Concentración de Hg(II) = 0,50 mg ml⁻¹

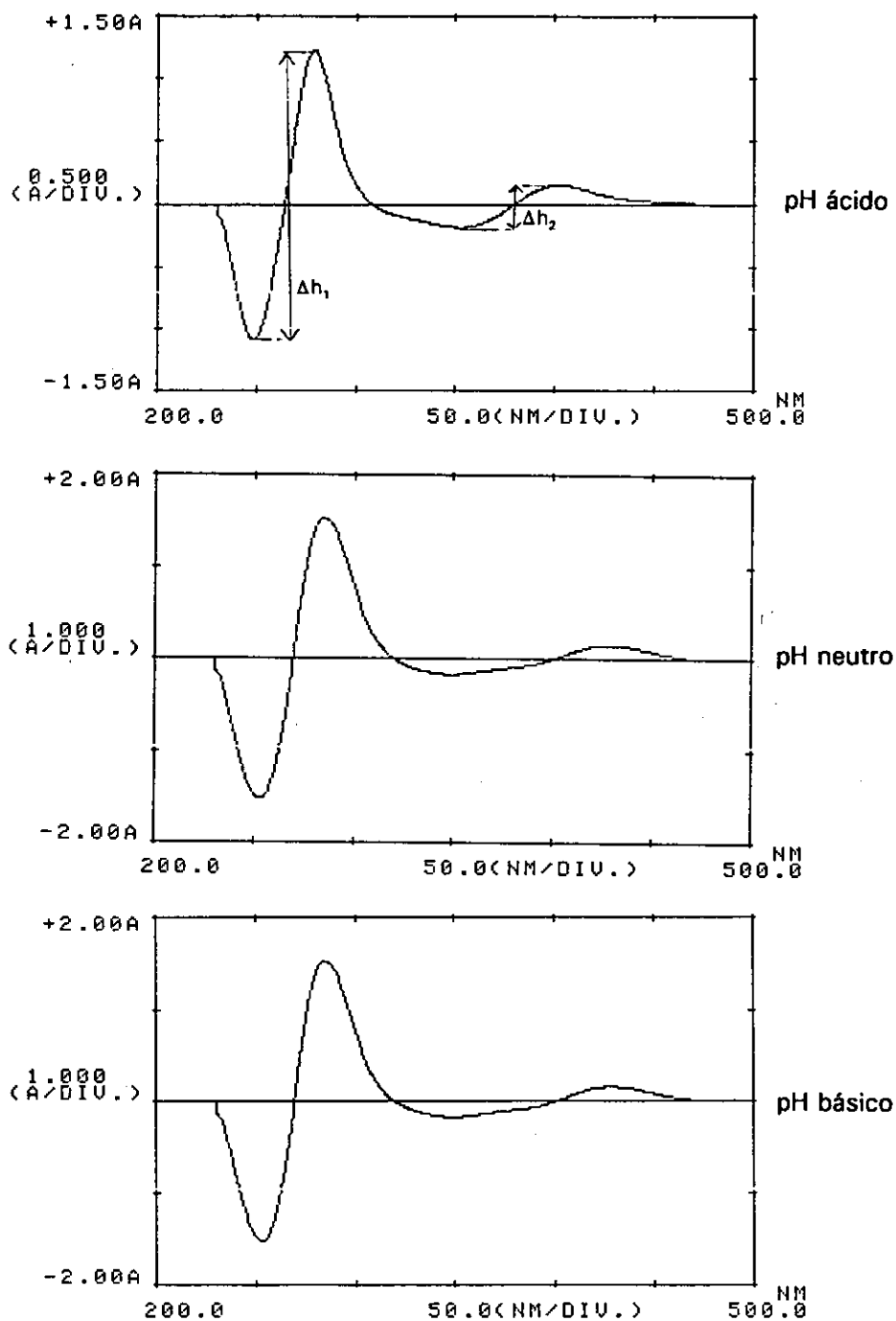


Figura 29.- Primera derivada de los espectros de absorción de mezclas de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP
 Δh_1 , mercurio y Δh_2 , níquel

2.4.3.- INFLUENCIA DEL pH

Para estudiar el efecto que ejerce el pH sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP, se procedió en las condiciones que se indican; en matraces aforados de 10 ml se pusieron partes alícuotas de disolución patrón de níquel y de disolución patrón de mercurio, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10% y gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta obtener una serie de disoluciones que cubrieran el espectro más amplio posible de pH, enrasando con agua destilada al volumen final, las concentraciones finales de Ni(II) y de Hg(II) fueron de 1,00 mg ml⁻¹ y 0,50 mg ml⁻¹ respectivamente; a partir de pH=5 se observa la presencia de un pico de Níquel a 260 nm por lo que se debe trabajar a pH inferior a ese valor.

Los valores de Δh_1 y Δh_2 se mantienen constantes en el intervalo de pH de 3 a 5.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla XLIV y se representan en la figura 30. Se eligió un valor de pH de 3,5 para las posteriores determinaciones.

TABLA XLIV

INFLUENCIA DEL pH

Intervalo de longitud de onda: 500-200 nm

Concentración de Ni(II): 1,00 mg ml⁻¹. Δh_2 - NíquelConcentración de Hg(II) : 0,50 mg ml⁻¹. Δh_1 - Mercurio

pH	Δh_1	Δh_2
0,5	1,019	0,974
1,0	1,539	0,252
1,5	1,778	0,267
2,0	1,949	0,265
2,5	2,269	0,278
3,0	2,586	0,281
3,5	2,593	0,284
4,0	2,594	0,282
4,5	2,596	0,279
5,0	2,588	0,282

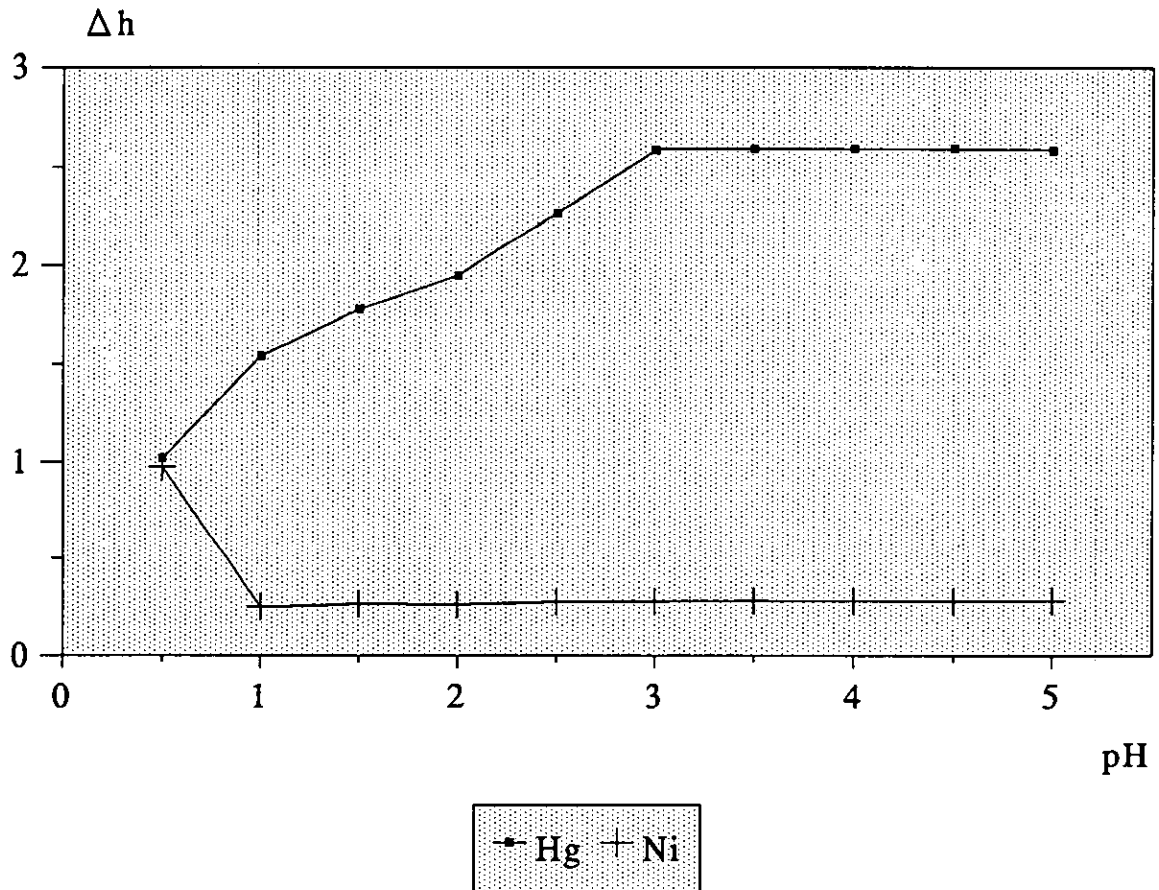


Figura 30.- Influencia del pH sobre la variación de los parámetros Δh_1 y Δh_2 de la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP

2.4.4.- EFECTO 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 Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP, se procedió en las condiciones anteriores con una serie de disoluciones de concentraciones finales de níquel y mercurio de 1,00 mg ml⁻¹ y 0,50 mg ml⁻¹, respectivamente, a las que se les adicionó cantidades progresivamente crecientes de ADTP al 10%, ajustando los respectivos pH de las disoluciones con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) a la zona de trabajo 3,5 y enrasando con agua destilada al volumen final de 10 ml.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla XLV y se representan en la figura 31. De ellos se deduce que para complejar el mercurio se necesita como mínimo 1 ml de disolución de ADTP al 10%, que a su vez compleja totalmente al níquel.

También se comprobó que cantidades bastante superiores de disolución de ADTP no influyen sobre la estabilidad del sistema.

TABLA XLV

INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

Intervalo de longitud de onda: 500-200 nm. pH = 3,5

Concentración de Ni(II): 1,00 mg ml⁻¹. Δh_2 - níquel

Concentración de Hg(II): 0,50 mg ml⁻¹. Δh_1 - mercurio

ADTP 10% ml	Δh_1	Δh_2
0,5	0,824	0,249
1,0	2,570	0,282
1,5	2,594	0,284
2,0	2,582	0,268
2,5	2,592	0,275
3,0	2,587	0,281
3,5	2,590	0,272
4,0	2,585	0,264
5,0	2,582	0,263
6,0	2,579	0,266

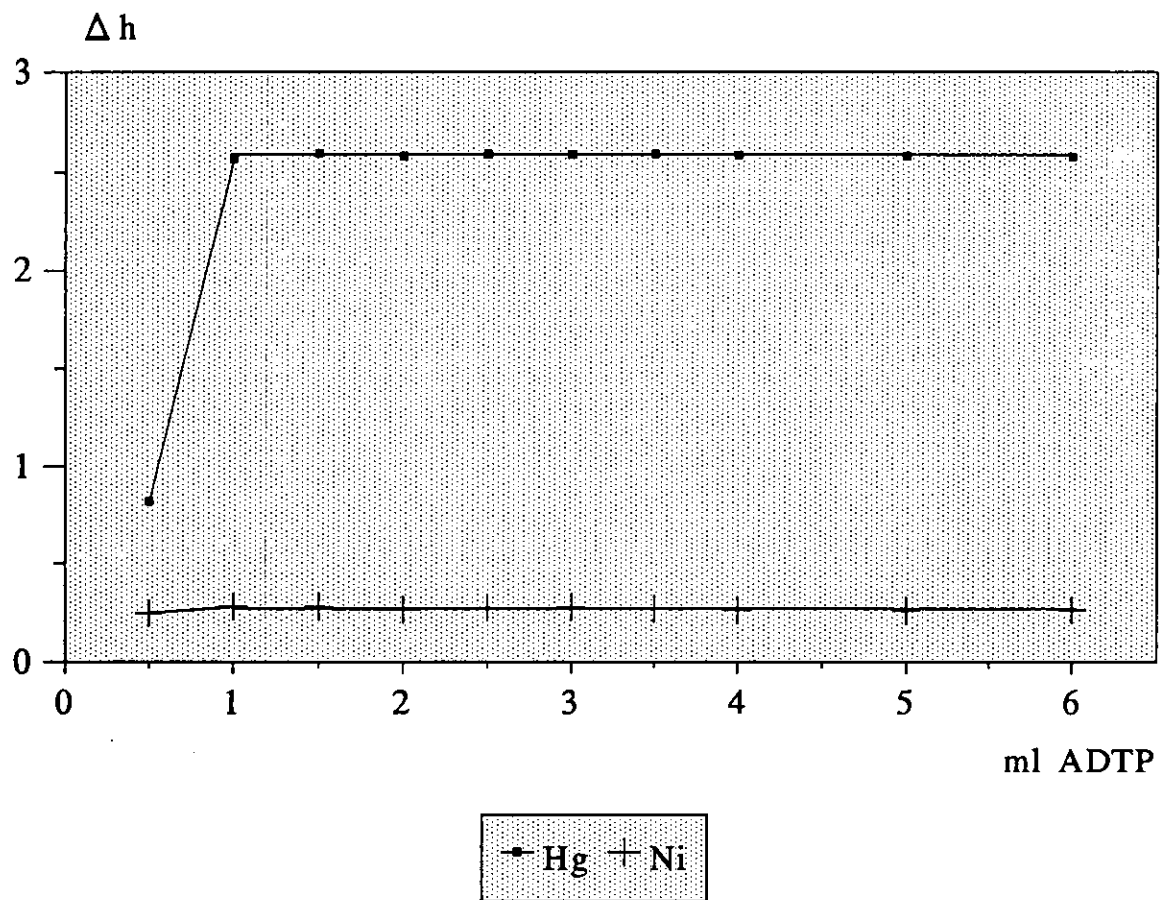


Figura 31.- Influencia de la cantidad de reactivo

2.4.5.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, DEL TIEMPO Y TIEMPO DE CALENTAMIENTO

Para estudiar el efecto que la temperatura ejerce sobre la primera derivada del espectro de absorción de una mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP, se procedió en las condiciones previamente establecidas con una serie de 25 disoluciones; veinte de ellas calentadas durante 1, 3, 5, 7, 10 min. a 40, 60, 80 y 100°C, dejándolas enfriar y enrasando con agua destilada al volumen de 10 ml, siendo la concentración final de níquel y de mercurio de 1,0 y 0,5 mg ml⁻¹, respectivamente.

Se realizó a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos obteniendo los parámetros Δh_1 y Δh_2 que se indican en la tabla XLVI y se representan en la figura 32. De ellos se deduce que la temperatura no influye en la estabilidad del sistema.

El estudio de la influencia que el tiempo ejerce sobre la estabilidad del sistema se efectuó en las condiciones anteriores. Una vez constituida la mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP se realizó la primera derivada del espectro de absorción comprobándose que la formación de la mezcla de dichos quelatos es instantánea. Posteriormente se hizo la primera derivada del espectro de absorción a intervalos de tiempo diferentes.

Los datos correspondientes a los parámetros Δh_1 y Δh_2 se recogen en la tabla XLVII y se representan en la figura 33. De ellos se deduce que el sistema formado por los quelatos es estable al menos durante 24 horas.

TABLA XLVI
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Intervalo de longitud de onda: 500-200 nm. pH = 3,5

Concentración de Ni(II): 1,00 mg ml⁻¹ Δh_2 - Níquel

Concentración de Hg(II): 0,50 mg ml⁻¹ Δh_1 - Mercurio

Temperatura °C	Tiempo min.	Δh_1	Δh_2
20	1	2,579	0,283
20	3	2,585	0,278
20	5	2,583	0,281
20	7	2,586	0,286
20	10	2,580	0,284
40	1	2,585	0,286
40	3	2,587	0,280
40	5	2,576	0,289
40	7	2,582	0,284
40	10	2,578	0,285
60	1	2,586	0,281
60	3	2,578	0,287
60	5	2,588	0,280
60	7	2,583	0,284
60	10	2,585	0,282
80	1	2,587	0,285
80	3	2,582	0,282
80	5	2,585	0,281
80	7	2,586	0,287
80	10	2,582	0,282
100	1	2,579	0,281
100	3	2,586	0,285
100	5	2,580	0,283
100	7	2,584	0,287
100	10	2,582	0,283

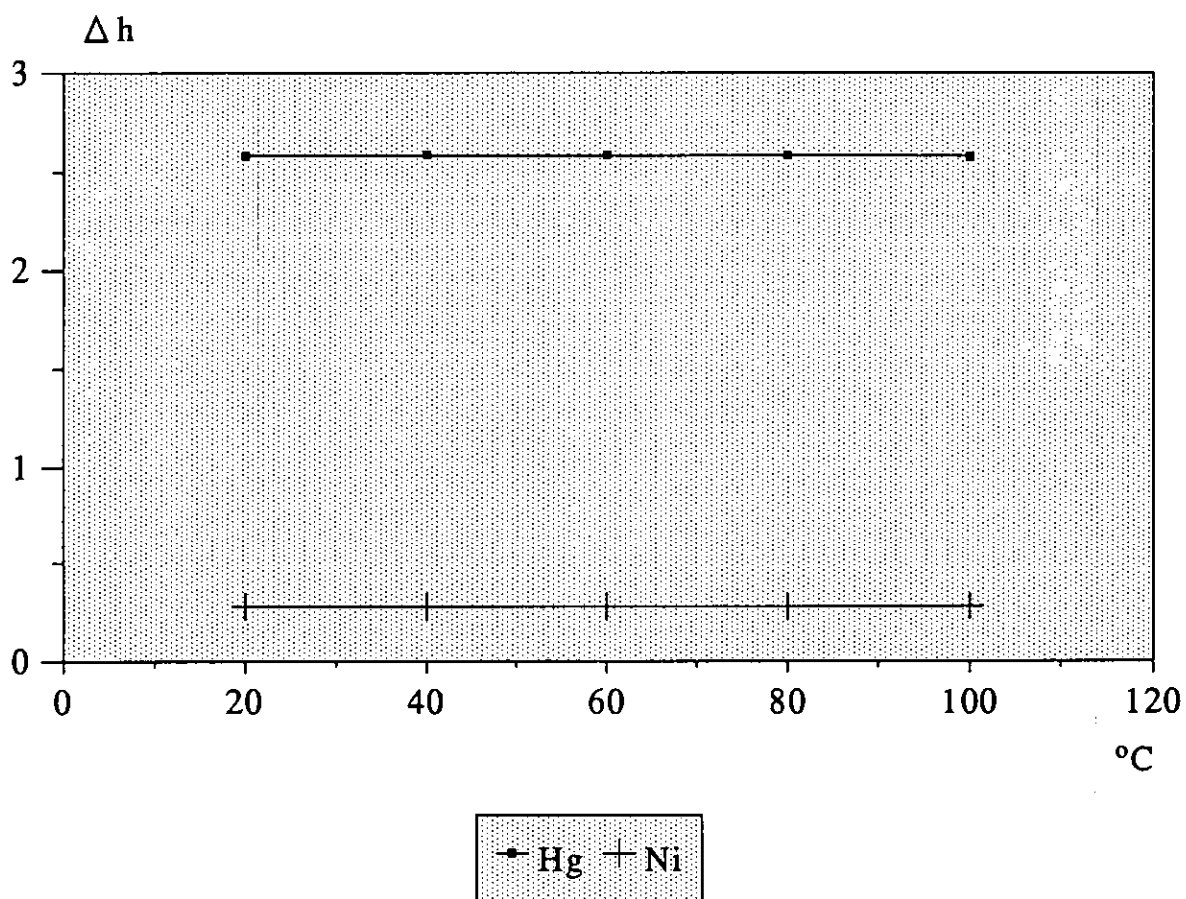


Figura 32.- Influencia de la temperatura a los cinco minutos de calentamiento

TABLA XLVII
INFLUENCIA DEL TIEMPO

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm. pH = 3,5

Concentración de Ni(II): 1,00 mg ml⁻¹ Δh_2 - Níquel

Concentración de Hg(II): 0,50 mg ml⁻¹ Δh_1 - Mercurio

Tiempo min	Δh_1	Δh_2
0	2,585	0,282
5	2,587	0,280
10	2,588	0,282
30	2,575	0,282
60	2,585	0,284
120	2,579	0,284
180	2,591	0,282
-	-	-
1440	2,596	0,286

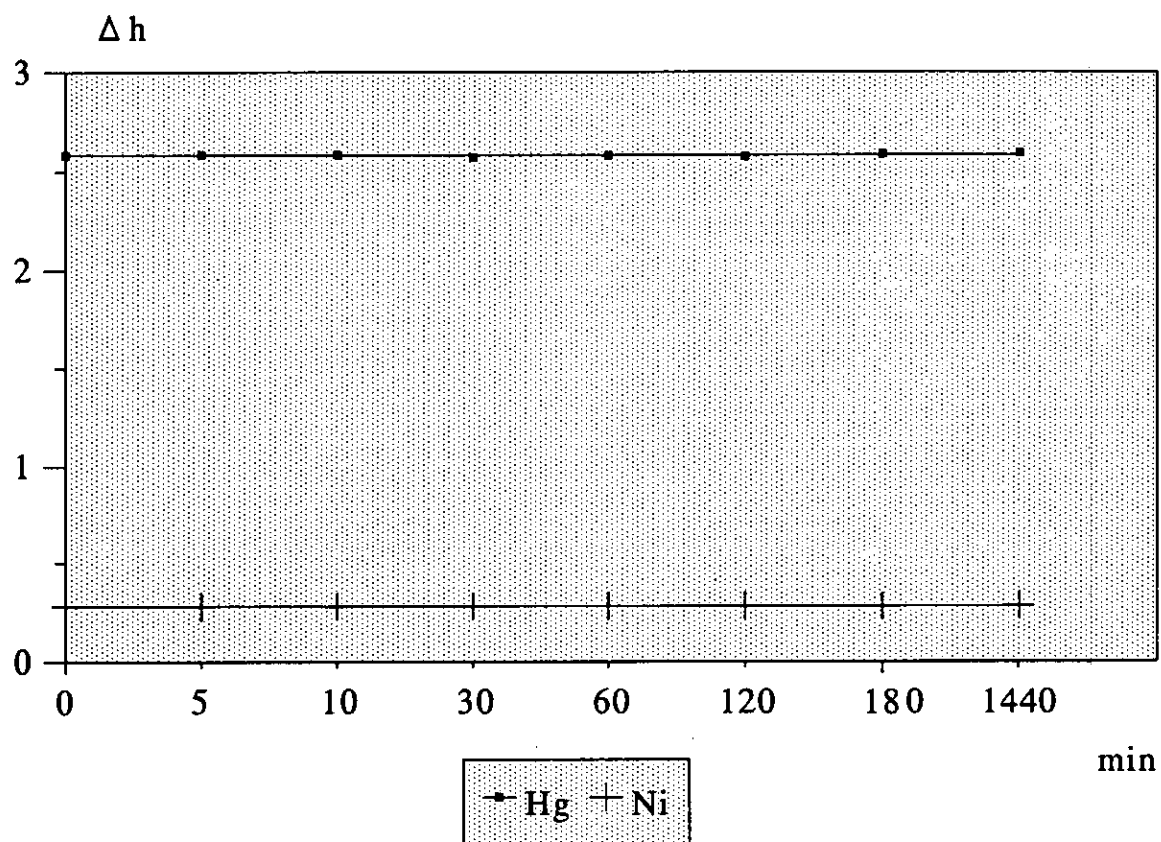


Figura 33- Influencia del tiempo

2.4.6.- CURVA DE CALIBRADO PARA NÍQUEL (II) EN LAS MEZCLAS DE COMPLEJOS NÍQUEL (II)-ADTP Y MERCURIO (II)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el níquel (II) manteniendo constante la concentración de mercurio (II), donde se representa el parámetro Δh_2 (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 330 a 500 nm) frente a la concentración de níquel (II).

Se prepararon una serie de disoluciones conteniendo cantidades crecientes de disolución patrón de níquel (II) y 1,0 ml de disolución de mercurio (II) de 5,00 g l⁻¹ en matraces aforados de 10 ml, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10%, ajustando el pH a 3,5 con gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F). Se enrasó con agua destilada al volumen final.

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

Los valores obtenidos se encuentran relacionados en la tabla XLIX y se representan en la figura 34. Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 0,051 \pm 0,009$$

$$b = 0,229 \pm 0,005$$

$$r = 0,9965$$

La recta ajustadase expresa según la ecuación:

$$\Delta h_2 = 0,229 \cdot \text{Conc [mg Ni(II)/ml]} + 0,051$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación Δh_2 /concentración de níquel (II) es lineal para las disoluciones de las mezclas Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP entre los límites de 0,40 a 1,80 mg Ni(II)ml⁻¹, con una concentración de Hg(II) de 0,50 mg ml⁻¹.

Se comprueba si el valor de la ordenada en el origen es despreciable aplicando la función de distribución t de Student. Dado que la $t_{calculada} > t_{Student}$, 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 $y = a + bx$.

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

$$t'_{calculada} = 2,849$$

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

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

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

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

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 1,31 \cdot 10^{-1}$	1	$MC_R = 1,31 \cdot 10^{-1}$
Residuos	$SC_r = 6,15 \cdot 10^{-4}$	8	$\hat{\sigma}^2 = 7,69 \cdot 10^{-5}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 1,31 \times 10^{-1}$	9	

$$F_{calculada} = 1710$$

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

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

TABLA XLIX

VARIACIÓN DE Δh_2 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Ni(II)-ADTP Y Hg(II)-ADTP, CON LA CONCENTRACION DE NÍQUEL

Intervalo de longitud de onda: 500-200 nm

Concentración de Hg(II): 0,50 mg ml⁻¹ pH = 3,5

Ni(II) mg ml ⁻¹	Δh_2
0,20	0,109
0,40	0,133
0,60	0,184
0,80	0,229
1,00	0,274
1,20	0,336
1,40	0,380
1,60	0,414
1,80	0,470
2,00	0,502

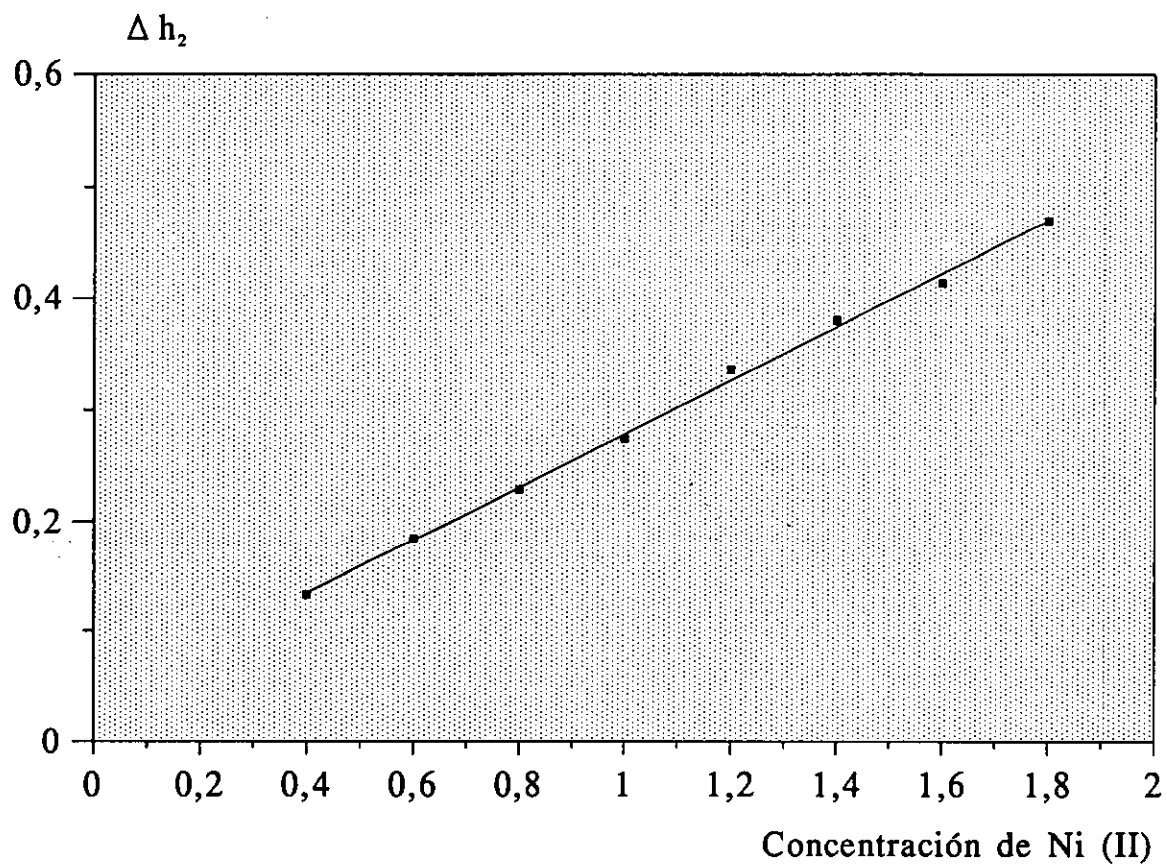


Figura 34.- Curva de calibrado para Ni(II) en las mezclas Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP

Concentración de Hg(II): 0,50 mg ml⁻¹ pH=3,5

2.4.7.- CURVA DE CALIBRADO PARA MERCURIO (II) EN LAS MEZCLAS NÍQUEL (II)-ADTP Y MERCURIO (II)-ADTP

Se construyó una curva de calibrado para el mercurio (II) manteniendo constante la concentración de níquel (II), donde se representa el parámetro Δh_1 (diferencia entre el mínimo y el máximo en la región de 200 a 330 nm) frente a la concentración de mercurio (II).

Se prepararon una serie de disoluciones con cantidades crecientes de disolución patrón de mercurio (II) y 1,0 ml de disolución de níquel (II) de 10,00 g l⁻¹ en matraces aforados de 10 ml, se añadieron 2 ml de disolución de ADTP al 10%, ajustando el pH a 3,5 con gotas de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F). Se enrasó con agua destilada al volumen final.

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

Los valores obtenidos se encuentran recogidos en la tabla LI y se representan en la figura 35. Estos datos se han ajustado al modelo $y = a + bx$, obteniéndose los siguientes resultados:

$$a = 1,73 \pm 0,02$$

$$b = 1,71 \pm 0,06$$

$$r = 0,9908$$

La recta ajustada se expresa según la ecuación:

$$\Delta h_1 = 1,71 \cdot \text{Conc [mg Hg(II)/ml]} + 1,73$$

De los datos experimentales se deduce que, en ausencia de iones que puedan causar interferencias, la relación Δh_1 /concentración de mercurio (II) es lineal para las disoluciones de las mezclas Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP entre los límites de 0,20 a 0,70 mg Hg(II)ml⁻¹ y una concentración de Ni(II) de 1,00 mg ml⁻¹.

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 $y = a + bx$.

Dada la bondad del ajuste, este valor tan alto de la absorbancia correspondiente a una concentración cero puede ser debido a un error sistemático, no debido al complejo.

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

TABLA L
TABLA ANOVA PARA LA RECTA DE CALIBRADO
CORRESPONDIENTE AL COMPLEJO Hg(II)-ADTP

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Regresión	$SC_R = 1,14 \cdot 10^{-1}$	1	$MC_R = 1,14 \cdot 10^{-1}$
Residuos	$SC_r = 3,92 \cdot 10^{-3}$	7	$\hat{\sigma}^2 = 5,61 \cdot 10^{-4}$
Total	$\sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 1,14 \times 10^{-1}$	8	

$$F_{\text{calculada}} = 204,00$$

$$F_{\text{Snedecor}}(1, 7, 0,05) = 5,59$$

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

TABLA LI

VARIACION DE Δh_1 EN LA PRIMERA DERIVADA DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS Ni(II)-ADTP Y Hg(II)-ADTP, CON LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO

Intervalo de longitud de onda: 500-200 nm

Concentración de Ni(II): 1,00 mg ml⁻¹ pH = 3,5

Hg(II) mg ml ⁻¹	Δh_1
0,15	1,658
0,20	2,068
0,25	2,162
0,30	2,221
0,35	2,322
0,40	2,433
0,45	2,502
0,50	2,594
0,55	2,702
0,60	2,778
0,65	2,850
0,70	2,887
0,75	2,978

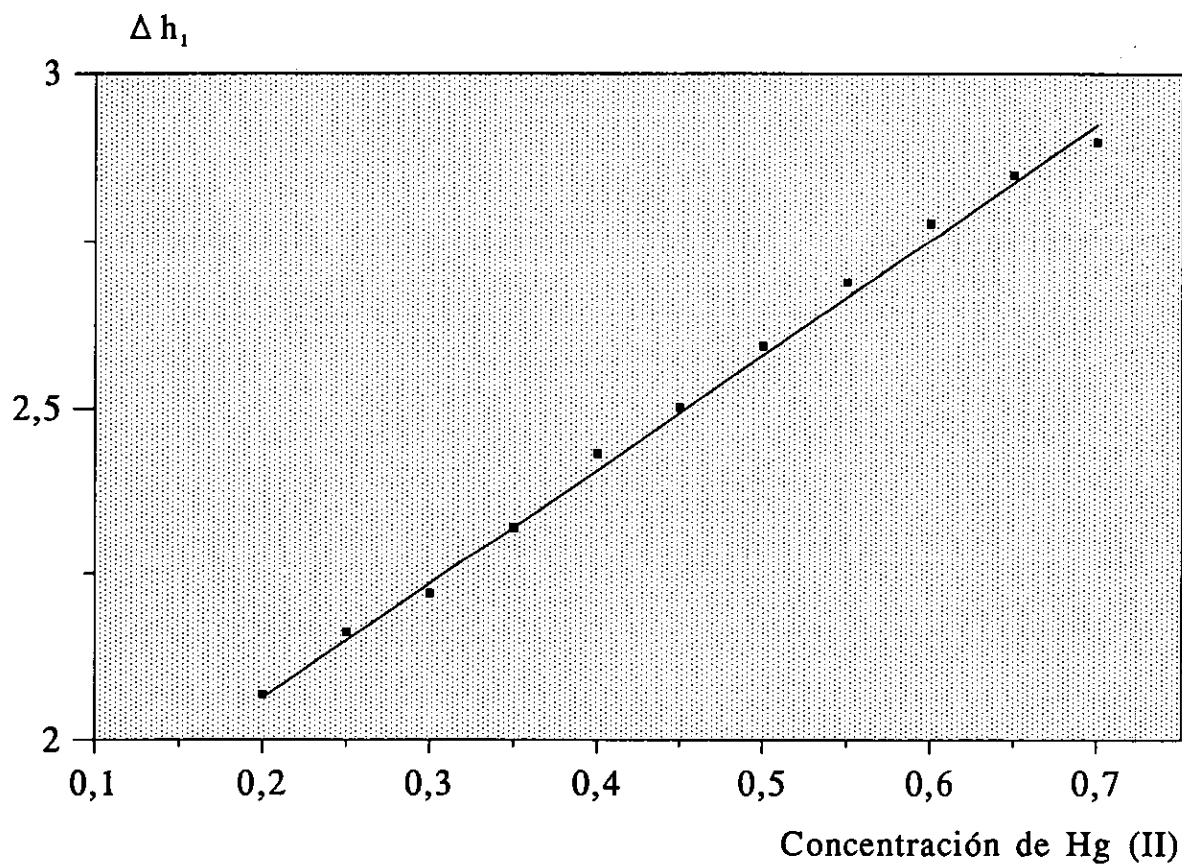


Figura 35.- Curva de calibrado para Hg(II) en las mezclas Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP
 Concentración de Ni(II): 1,00 mg ml⁻¹ pH = 3,5

2.4.8.- REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Para llevar a cabo esta experiencia se preparó una primera serie de 10 disoluciones en matraces aforados de 10 ml conteniendo una concentración de 0,500 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,250 mg ml⁻¹ de Hg(II), 2 ml de disolución de ADTP al 10%, gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) hasta pH = 3,5, enrasando con agua destilada al volumen final. Se prepararon otras tres series semejantes, de concentraciones 0,750 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,375 mg ml⁻¹ de Hg(II); 1,000 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,500 mg ml⁻¹ de Hg(II); y 1,500 mg ml⁻¹ de Ni(II) y 0,700 mg ml⁻¹ de Hg(II).

Se realizó a todas las disoluciones la primera derivada del espectro de absorción en las condiciones anteriormente fijadas y frente a un blanco de disolución de ADTP de concentración adecuada.

Los resultados relativos a todos los parámetros Δh_1 y Δh_2 se encuentran recogidos en la tabla LII.

TABLA LII
REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO (I)

SERIE A : 0,250 mg ml⁻¹ Hg(II) y 0,500 mg ml⁻¹ Ni(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
2,159	0,009	0,153	0,001
2,145	0,005	0,153	0,001
2,160	0,010	0,153	0,001
2,140	0,010	0,150	0,002
2,155	0,005	0,151	0,001
2,147	0,003	0,153	0,001
2,157	0,007	0,153	0,001
2,144	0,006	0,154	0,002
2,152	0,002	0,148	0,004
2,142	0,008	0,152	0,000

$$\bar{x} = 2,150$$

$$\bar{x} = 0,152$$

SERIE B : 0,375 mg ml⁻¹ Hg(II) y 0,750 mg ml⁻¹ Ni(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
2,419	0,034	0,211	0,000
2,391	0,006	0,211	0,000
2,397	0,012	0,214	0,003
2,401	0,016	0,213	0,002
2,381	0,004	0,210	0,001
2,388	0,003	0,210	0,001
2,344	0,041	0,211	0,000
2,386	0,001	0,213	0,002
2,392	0,007	0,210	0,001
2,351	0,034	0,210	0,001

$$\bar{x} = 2,385$$

$$\bar{x} = 0,211$$

TABLA LII
REPRODUCIBILIDAD DEL METODO (II)

SERIE C : 0,500 mg ml⁻¹ Hg(II) y 1,000 mg ml⁻¹ Ni(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
2,591	0,001	0,280	0,002
2,588	0,004	0,279	0,001
2,600	0,008	0,281	0,003
2,591	0,001	0,279	0,001
2,260	0,008	0,280	0,002
2,589	0,003	0,276	0,002
2,581	0,011	0,277	0,001
2,589	0,003	0,272	0,006
2,604	0,012	0,278	0,000
2,592	0,000	0,277	0,001

$$\bar{x} = 2,592$$

$$\bar{x} = 0,278$$

SERIE D : 0,700 mg ml⁻¹ Hg(II) y 1,500 mg ml⁻¹ Ni(II)

Δh_1	Desviación	Δh_2	Desviación
2,891	0,007	0,403	0,002
2,901	0,003	0,408	0,003
2,892	0,006	0,404	0,001
2,904	0,006	0,407	0,002
2,900	0,002	0,408	0,003
2,899	0,001	0,402	0,003
2,898	0,000	0,405	0,000
2,903	0,005	0,403	0,002
2,897	0,001	0,408	0,003
2,892	0,006	0,404	0,001

$$\bar{x} = 2,898$$

$$\bar{x} = 0,405$$

2.4.8.1.- ESTUDIO ESTADÍSTICO

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, se aplicó el cálculo estadístico a disoluciones de mezclas de complejos Hg(II)-ADTP y Ni(II)-ADTP, utilizando los valores de los parámetros Δh_1 y Δh_2 , obtenidos a partir de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla para cada serie.

Se han obtenido los siguientes resultados:

SERIE A : 0,250 mg ml⁻¹ Hg(II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 0,007 & \sigma_m &= \pm 0,002 \\ \bar{x} \pm \sigma.t &= 2,150 \pm 0,016 & \bar{x} \pm \sigma_m.t &= 2,150 \pm 0,005 \\ \text{er} &= \pm 0,23\% \end{aligned}$$

SERIE A : 0,500 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 0,002 & \sigma_m &= \pm 0,001 \\ \bar{x} \pm \sigma.t &= 0,152 \pm 0,005 & \bar{x} \pm \sigma_m.t &= 0,152 \pm 0,002 \\ \text{er} &= \pm 1,31\% \end{aligned}$$

SERIE B : 0,375 mg ml⁻¹ Hg(II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 0,022 & \sigma_m &= \pm 0,007 \\ \bar{x} \pm \sigma.t &= 2,385 \pm 0,050 & \bar{x} \pm \sigma_m.t &= 2,385 \pm 0,016 \\ \text{er} &= \pm 0,67\% \end{aligned}$$

SERIE B : 0,750 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm 0,001 & \sigma_m &= \pm 0,0003 \\ \bar{x} \pm \sigma.t &= 0,211 \pm 0,002 & \bar{x} \pm \sigma_m.t &= 0,211 \pm 0,001 \\ \text{er} &= \pm 0,47\% \end{aligned}$$

SERIE C : 0,500 mg ml⁻¹ Hg(II)

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} &= \pm 0,007 & \hat{\sigma}_m &= \pm 0,002 \\ \bar{x} \pm \hat{\sigma}.t &= 2,592 \pm 0,016 & \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t &= 2,592 \pm 0,005 \\ er &= \pm 0,19\% \end{aligned}$$

SERIE C : 1,000 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} &= \pm 0,003 & \hat{\sigma}_m &= \pm 0,001 \\ \bar{x} \pm \hat{\sigma}.t &= 0,278 \pm 0,006 & \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t &= 0,278 \pm 0,002 \\ er &= \pm 0,72\% \end{aligned}$$

SERIE D : 0,700 mg ml⁻¹ Hg(II)

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} &= \pm 0,005 & \hat{\sigma}_m &= \pm 0,002 \\ \bar{x} \pm \hat{\sigma}.t &= 2,898 \pm 0,010 & \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t &= 2,898 \pm 0,005 \\ er &= \pm 0,17\% \end{aligned}$$

SERIE D : 1,500 mg ml⁻¹ Ni(II)

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} &= \pm 0,002 & \hat{\sigma}_m &= \pm 0,001 \\ \bar{x} \pm \hat{\sigma}.t &= 0,405 \pm 0,005 & \bar{x} \pm \hat{\sigma}_m.t &= 0,405 \pm 0,002 \\ er &= \pm 0,49\% \end{aligned}$$

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

Serie	Δh_1	Δh_2
A	2,134 - 2,166	0,147 - 0,157
B	2,335 - 2,435	0,209 - 0,213
C	2,576 - 2,608	0,272 - 0,284
D	2,887 - 2,909	0,400 - 0,410

El verdadero valor medio con un 95% de probabilidad, debe encontrarse para

cada serie en el intervalo:

Serie	Δh_1	Δh_2
A	2,144 - 2,156	0,150 - 0,154
B	2,369 - 2,401	0,210 - 0,212
C	2,587 - 2,597	0,276 - 0,280
D	2,893 - 2,903	0,403 - 0,407

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

2.4.9.- INTERFERENCIAS

Con el fin de investigar las posibles interferencias producidas por algunos iones que afectan a la determinación simultánea, usando la primera derivada del espectro de absorción del mercurio (II) y de níquel (II) en la mezcla Hg(II)-ADTP y Ni(II)-ADTP, se procedió del modo siguiente:

A matraces aforados de 10 ml se pasaron partes alícuotas de las disoluciones de mercurio y níquel conteniendo $0,50 \text{ mg ml}^{-1}$ y $1,00 \text{ mg ml}^{-1}$, respectivamente, se adicionaron los iones objeto de estudio en cantidades variables, así como 2 ml de disolución de ADTP al 10%, se llevó el pH a un valor de 3,5, añadiendo gotas de disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F), enrasando con agua destilada al volumen final.

La primera derivada del espectro de absorción de la mezcla se realizó en las condiciones anteriores en un intervalo de longitud de onda de 500-200 nm con un $\Delta \lambda$ de 20 nm, empleando como blanco una disolución de ADTP .

En las tablas LIII y LIV se muestran los valores de los parámetros correspondientes para los diferentes aniones y cationes, respectivamente; donde Δh_1

es la variación entre el máximo y el mínimo en la región 200-330 nm y Δh_2 la variación entre el máximo y el mínimo en la región 330-500 nm, expresadas ambas en unidades arbitrarias.

De los resultados obtenidos se deduce que para los aniones, la presencia de bromuro, tiosulfato, nitrito, sulfocianuro y molibdato interfiere la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla a partir de una relación $[[\text{Ni(II)}]]/[[\text{Anión}]]$ 1:0,1; yoduro y cromato a partir de una relación 1:0,01.

En el estudio relativo a los cationes se encuentra interferencia a partir de la relación $[[\text{Ni(II)}]]/[[\text{Cación}]]$ 1:0,1 para el cerio(III), cobalto(II), cobre(II) y hierro (III) y 1:0,01 para el cromo(III).

TABLA LIII
INTERFERENCIA DE ANIONES

Concentración de Hg(II) : 0,50 mg ml⁻¹

Concentración de Ni(II) : 1,00 mg ml⁻¹ pH = 3,5

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Anión	Adicionado como sal	Concentración mg ml ⁻¹	Δh_1	Δh_2
Bromuro	Sódica	0,1	2,583	0,272
Carbonato	Sódica	1	2,583	0,275
Yoduro	Sódica	0,01	2,588	0,275
Oxalato	Sódica	1	2,599	0,260
Fluoruro	Sódica	1	2,582	0,268
Acetato	Sódica	1	2,596	0,279
Nitrato	Sódica	1	2,588	0,270
Tetraborato	Sódica	1	2,589	0,277
Tiosulfato	Sódica	0,1	2,585	0,266
Sulfocianuro	Sódica	0,1	2,580	0,275
Nitrito	Sódica	0,1	2,599	0,272
Wolframato	Sódica	1	2,599	0,267
Molibdato	Sódica	0,1	2,582	0,269
Sulfato	Sódica	1	2,580	0,278
Cromato	Potásica	0,01	2,580	0,271
Fosfato	Sódica	1	2,573	0,278

TABLA LIV
INTERFERENCIA DE CATIONES

Concentración de Hg(II) : 0,50 mg ml⁻¹

Concentración de Ni(II) : 1,00 mg ml⁻¹ pH = 3,5

Intervalo de longitud de onda : 500-200 nm

Catión	Adicionado como	Concentración mg ml ⁻¹	Δh_1	Δh_2
Cromo (III)	Nitrato	0,01	2,587	0,269
Plomo (II)	Acetato	1	2,590	0,276
Cobalto (II)	Cloruro	0,1	2,580	0,279
Estroncio (II)	Cloruro	1	2,585	0,272
Cerio (III)	Cloruro	0,1	2,599	0,272
Amonio (I)	Cloruro	10	2,590	0,277
Manganeso (II)	Cloruro	1	2,583	0,279
Cadmio (II)	Cloruro	1	2,594	0,280
Sodio (I)	Cloruro	1	2,594	0,286
Potasio (I)	Cloruro	10	2,586	0,279
Calcio (II)	Cloruro	10	2,589	0,284
Litio (I)	Cloruro	1	2,592	0,276
Bario (I)	Cloruro	10	2,588	0,274
Zinc (II)	Cloruro	1	2,589	0,283
Magnesio (II)	Cloruro	1	2,585	0,281
Aluminio (III)	Cloruro	1	2,597	0,280
Hierro (III)	Cloruro	0,1	2,582	0,283
Cobre (II)	Cloruro	0,1	2,597	0,276

**2.4.10.- METODO QUE SE PROPONE PARA LA DETERMINACIÓN
SIMULTÁNEA POR ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA DE
Hg(II) Y Ni(II)**

2.4.10.1.- APARATOS

- Espectrofotómetro, capacitado para derivar espectros de absorción
- Medidor de pH

2.4.10.2.- REACTIVOS

- ADTP, disolución acuosa al 10%
- Mercurio(II), disolución patrón
- Níquel (II), disolución patrón
- Acido clorhídrico, disolución acuosa (0,1 F)
- Hidróxido sódico, disolución acuosa (0,1 F)

2.4.10.3.- 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 0,20 y 0,70

mg ml⁻¹ de Hg(II) y entre 0,40 y 1,80 mg ml⁻¹ de Ni(II). Añadir cantidad suficiente de disolución de ADTP al 10%, ajustar el pH a 3,5 con disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) y enrasar con agua destilada al volumen final.

Efectuar el registro de la primera derivada del espectro de absorción de 500-200 nm con un $\Delta\lambda$ de 20nm, utilizando como referencia un blanco de disolución de ADTP de la concentración adecuada, obteniendo la variación entre el máximo y el mínimo en la región de 200 a 330 nm correspondiente al complejo de mercurio y en la región de 330 a 500 nm correspondiente al de níquel.

Para calcular la concentración de ambos metales es necesario realizar previamente curvas de calibrado para níquel (II) y para mercurio (II), con disoluciones de concentración conocida.

2.4.11.- APLICACIÓN DEL MÉTODO

Con el fin de verificar la validez del método, se aplicó el mismo a la determinación de los metales objeto de estudio en cuatro matrices diferentes conteniendo cantidades variables de dichos metales , así como de otros cationes en concentraciones que no interfieran en la determinación espectrofotométrica. Los resultados se comparan con los obtenidos por un procedimiento de espectrofotometría de absorción atómica, realizándose un estudio comparativo como se indica en las páginas siguientes.

De estas matrices se toman partes alícuotas, de forma que su concentración final esté comprendida entre 0,20 y 0,70 mg ml⁻¹ de Hg(II) y entre 0,40 y 1,80 mg ml⁻¹ de Ni(II), que se llevan a matraces aforados de 10 ml, añadiendo la cantidad

necesaria de ADTP al 10 % ,ajustando el pH a 3,5 con disolución de ácido clorhídrico (0,1 F) y/o hidróxido sódico (0,1 F) ,enrasando con agua destilada al volumen final.

Se realizó el registro de la primera derivada del espectro de absorción de 500 - 200 nm con un $\Delta\lambda$ de 20 nm , utilizando como referencia un blanco de disolución de ADTP , obteniendo la variación entre el máximo y el mínimo en la región de 200 a 330 nm correspondiente al complejo de mercurio y en la región de 330 a 500 nm correspondiente al de níquel.

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 la tabla LV.

Se preparan igual número de muestras de las mismas matrices para la determinación de las concentraciones de mercurio y níquel 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 fueron las siguientes:

Metal	Longitud de onda	Rendija	Sensibilidad
Ni	232,0 nm	0,2 nm	0,14 mg l ⁻¹
Hg	253,7 nm	0,7 nm	4,2 mg l ⁻¹

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla LVI.

Se realizó 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 concentración de níquel y mercurio. Para ello, se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher, que se describe en el apartado correspondiente a ensayos de hipótesis y test estadísticos de la presente tesis.

Los resultados obtenidos para las diferentes matrices se resumen en la tabla LVII.

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

TABLA LV
CONCENTRACIONES DE MERCURIO Y NÍQUEL POR
ESPECTROFOTOMETRÍA DERIVADA UV-VIS.

MATRIZ A: COMPOSICIÓN : 58,82% Ni²⁺ ; 29,41% Hg²⁺
5,88% Li¹⁺ ; 5,88% Zn²⁺

Δh_1	[Hg] mg ml ⁻¹	Δh_2	[Ni] mg ml ⁻¹
2,594	0,50	0,274	0,97
2,580	0,50	0,270	0,96
2,587	0,50	0,285	1,02
2,598	0,51	0,280	1,00
2,580	0,50	0,284	1,02
2,600	0,51	0,270	0,96
2,604	0,51	0,271	0,96
2,580	0,50	0,283	1,01
2,578	0,49	0,287	1,03
2,604	0,51	0,271	0,96

MATRIZ B: COMPOSICIÓN : 38,46% Ni²⁺ ; 19,23% Hg²⁺
38,46% K⁺ ; 3,85% Al³⁺

Δh_1	[Hg] mg ml ⁻¹	Δh_2	[Ni] mg ml ⁻¹
2,578	0,49	0,284	1,02
2,583	0,50	0,286	1,03
2,615	0,52	0,290	1,04
2,606	0,51	0,281	1,00
2,585	0,50	0,279	0,99
2,602	0,51	0,288	1,03
2,594	0,50	0,275	0,98
2,580	0,50	0,290	1,04
2,588	0,50	0,277	0,99
2,579	0,50	0,292	1,05

TABLA LV (Cont.)

MATRIZ C: COMPOSICIÓN : 38,46% Ni²⁺ ; 19,23% Hg²⁺
 38,46% Ba²⁺ ; 3,85% Pb²⁺

Δh_1	[Hg] mg ml ⁻¹	Δh_2	[Ni] mg ml ⁻¹
2,550	0,48	0,270	0,96
2,564	0,49	0,286	1,03
2,704	0,56	0,279	0,99
2,736	0,59	0,284	1,02
2,689	0,56	0,269	0,95
2,594	0,50	0,288	1,03
2,580	0,45	0,277	0,99
2,644	0,53	0,281	1,00
2,675	0,55	0,285	1,02
2,515	0,46	0,271	0,96

MATRIZ D: COMPOSICIÓN : 38,46% Ni²⁺ ; 19,23% Hg²⁺
 38,46% Ca²⁺ ; 3,85% Na⁺

Δh_1	[Hg] mg ml ⁻¹	Δh_2	[Ni] mg ml ⁻¹
2,505	0,45	0,287	1,03
2,510	0,45	0,289	1,04
2,608	0,51	0,275	0,98
2,536	0,47	0,286	1,03
2,590	0,50	0,284	1,02
2,625	0,52	0,272	0,96
2,618	0,52	0,285	1,92
2,584	0,50	0,282	1,01
2,640	0,53	0,272	0,96
2,545	0,48	0,287	1,03

TABLA LVI

CONCENTRACIONES DE MERCURIO Y NÍQUEL OBTENIDOS POR
ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

MATRIZ A

MATRIZ B

[[Hg]] mg ml ⁻¹	[[Ni]] mg ml ⁻¹	[[Hg]] mg ml ⁻¹	[[Ni]] mg ml ⁻¹
0,46	0,94	0,48	0,98
0,49	0,90	0,54	0,96
0,53	1,04	0,52	1,04
0,55	1,02	0,49	1,02
0,44	0,95	0,56	0,95
0,56	0,98	0,48	1,07
0,45	0,93	0,54	1,02
0,57	0,91	0,51	1,00
0,42	0,88	0,52	0,99
0,40	0,95	0,54	0,96

MATRIZ C

MATRIZ D

[[Hg]] mg ml ⁻¹	[[Ni]] mg ml ⁻¹	[[Hg]] mg ml ⁻¹	[[Ni]] mg ml ⁻¹
0,47	0,95	0,54	0,96
0,51	1,15	0,52	0,98
0,48	1,19	0,56	0,95
0,54	0,90	0,48	1,01
0,45	1,03	0,47	0,99
0,58	1,08	0,50	1,04
0,50	0,93	0,54	1,00
0,52	1,10	0,57	0,97
0,47	1,02	0,52	0,96
0,46	0,96	0,51	1,05

**TABLA LVII
ESTUDIO ESTADÍSTICO**

MATRIZ A

MERCURIO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,040	19	$V_T = 0,002$
Variación de los tratamientos	B = 0,003	1	$V_t = 0,003$
Variación del error experimental	A-B = 0,037	18	$V_e = 0,002$

$$d = 0,01 \quad \hat{\sigma}_d = 0,020 \quad t_{\text{exp.}} = 0,707$$

NIQUEL

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,040	19	$V_T = 0,002$
Variación de los tratamientos	B = 0,006	1	$V_t = 0,006$
Variación del error experimental	A-B = 0,034	18	$V_e = 0,002$

$$d = 0,04 \quad \hat{\sigma}_d = 0,019 \quad t_{\text{exp.}} = 1,451$$

**TABLA LVII (Cont.)
ESTUDIO ESTADISTICO**

MATRIZ B

MERCURIO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,010	19	$V_T = 0,0005$
Variación de los tratamientos	B = 0,003	1	$V_t = 0,0030$
Variación del error experimental	A-B = 0,007	18	$V_e = 0,0004$

$$d = 0,02$$

$$\hat{\sigma}_d = 0,009$$

$$t_{\text{exp.}} = 1,491$$

NÍQUEL

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,020	19	$V_T = 0,001$
Variación de los tratamientos	B = 0,003	1	$V_t = 0,003$
Variación del error experimental	A-B = 0,017	18	$V_e = 0,001$

$$d = 0,03$$

$$\hat{\sigma}_d = 0,014$$

$$t_{\text{exp.}} = 1,464$$

**TABLA LVII (Cont.)
ESTUDIO ESTADISTICO**

MATRIZ C

MERCURIO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,030	19	$V_T = 0,0015$
Variación de los tratamientos	B = 0,003	1	$V_t = 0,0030$
Variación del error experimental	A-B = 0,027	18	$V_e = 0,0015$

$$d = 0,03 \quad \hat{\sigma}_d = 0,017 \quad t_{\text{exp.}} = 1,328$$

NÍQUEL

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,110	19	$V_T = 0,006$
Variación de los tratamientos	B = 0,010	1	$V_t = 0,010$
Variación del error experimental	A-B = 0,100	18	$V_e = 0,005$

$$d = 0,04 \quad \hat{\sigma}_d = 0,033 \quad t_{\text{exp.}} = 1,101$$

**TABLA LVII (Cont.)
ESTUDIO ESTADISTICO**

MATRIZ D

MERCURIO

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,020	19	$V_T = 0,001$
Variación de los tratamientos	B = 0,004	1	$V_t = 0,004$
Variación del error experimental	A-B = 0,016	18	$V_e = 0,001$

$$d = 0,03 \quad \hat{\sigma}_d = 0,013 \quad t_{\text{exp.}} = 1,519$$

NÍQUEL

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Número de grados independientes	Varianzas
Variación total	A = 0,020	19	$V_T = 0,001$
Variación de los tratamientos	B = 0,002	1	$V_t = 0,002$
Variación del error experimental	A-B = 0,018	18	$V_e = 0,001$

$$d = 0,02 \quad \hat{\sigma}_d = 0,014 \quad t_{\text{exp.}} = 1,195$$

En todos los casos el valor de $t_{\text{exp.}}$ es menor que la t de Fisher, que tiene un valor de 2,093 para estas condiciones, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.

3.- CONCLUSIONES

3.- CONCLUSIONES

Se realizó un estudio bibliográfico acerca del uso del ácido dietilenotriaminopentaacético (ADTP) como agente cromogénico quelatante, desde su primera utilización por WANNINEN en 1955 (7), que determinó las constantes de estabilidad de sus complejos con los metales alcalinotérreos.

Se hace una introducción teórica a 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 diferentes cationes metálicos en sus mezclas.

Se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva de los diversos agentes complejantes utilizados en las determinaciones simultáneas de las mezclas binarias Cu(II)-Co(II), Co(II)-Pd(II), Ni(II)-Bi(III) y Ni(II)-Hg(II) por espectrofotometría derivada.

I c.

Se estudió un método para la determinación simultánea de cobre y cobalto con ADTP por espectrofotometría derivada, investigándose las condiciones más adecuadas para la obtención de la primera derivada del espectro de absorción de los complejos de cobre y cobalto con dicho agente complejante.

Se efectuó el registro gráfico de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP en las condiciones de intervalo de longitud de onda de 900 a 400 nm con un $\Delta\lambda = 36$ nm. Se estudiaron asimismo los efectos que causan sobre dicha derivada de la mezcla binaria de

complejos el pH, la cantidad de reactivo, la temperatura, el tiempo y el tiempo de calentamiento.

Se construyó una curva de calibrado para el Co(II) manteniendo constante la concentración de Cu(II), hallando la relación lineal Δh_1 /concentración de Co(II) en la región 400-575 nm entre los límites 0,8 y 5,0 mg Co(II) ml⁻¹. Se construyó además una curva de calibrado para el Cu(II) manteniendo constante la concentración de Co(II), hallando la relación lineal Δh_2 /concentración de Cu(II) en la región 575-900 nm entre los límites 0,3 y 1,4 mg Cu(II) ml⁻¹.

Se verificó la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigaron las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación simultánea de cobalto y cobre en mezclas binarias usando la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de cobalto(II) y cobre(II) en sus mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos Co(II)-ADTP y Cu(II)-ADTP posibilitando la determinación de 0,8 - 5,0 mg ml⁻¹ de cobalto en presencia de 0,3 mg ml⁻¹ de cobre, y la de 0,3-1,4 mg ml⁻¹ de cobre en presencia de 2,0 mg ml⁻¹ de cobalto.

Se prepararon matrices diferentes, en fase de 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 cobre y cobalto por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para la determinación de las concentraciones de cobre y cobalto por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher realizándose un estudio comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos el valor obtenido de $t_{exp.}$ es menor que la t de Fisher, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.

II

Se estudió un método para la determinación simultánea de cobalto y paladio por espectrofotometría derivada utilizando ADTP como agente complejante, investigándose las condiciones más adecuadas para obtener la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos de cobalto y paladio con ADTP.

Se efectuó el registro gráfico de la primera derivada de la mezcla Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP en las condiciones de intervalo de longitud de onda de 600 a 280 nm con un $\Delta\lambda = 16$ nm. Se estudiaron los efectos que causan sobre dicha derivada de la mezcla binaria el pH, la cantidad de reactivo, la temperatura, el tiempo y el tiempo de calentamiento.

Se construyó una curva de calibrado para el Co(II) manteniendo constante la concentración de Pd(II), hallando la relación lineal h_2 /concentración de Co(II) en la región 450-600 nm entre los límites 0,200 y 2,500 mg Co(II) ml^{-1} . Se construyó además una curva de calibrado para el Pd(II), manteniendo constante la concentración de cobalto, hallando la relación lineal h_1 /concentración de Pd(II) en la región 280-450 nm entre los límites 0,012 y 0,104 mg Pd(II) ml^{-1} .

Se verificó la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigaron las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación simultánea de cobalto y paladio en mezclas

binarias usando la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de cobalto(II) y paladio(II) en sus mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos Co(II)-ADTP y Pd(II)-ADTP, posibilitando la determinación de 0,200-2,500 mg ml⁻¹ de cobalto en presencia de 0,058 mg ml⁻¹ de paladio y la de 0,012-0,104 mg ml⁻¹ de paladio en presencia de 1,000 mg ml⁻¹ de cobalto.

Se prepararon 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 cobalto y paladio por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para la determinación de la concentración de cobalto por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher realizándose un estudio comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos el valor obtenido de t_{exp} es menor que la t de Fisher, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.

III

Se estudió un método para la determinación simultánea de níquel y bismuto por espectrofotometría derivada utilizando ADTP como agente complejante, investigándose las condiciones más adecuadas para obtener la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos de níquel y bismuto con dicho agente complejante.

Se efectuó el registro gráfico de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP en las condiciones de intervalo de longitud de onda de 500 a 200 nm con un $\Delta\lambda$ de 24 nm. Se estudiaron asimismo los efectos que causan sobre la mezcla binaria de complejos el pH, la cantidad de reactivo, la temperatura, el tiempo y el tiempo de calentamiento.

Se construyó una curva de calibrado para el Ni(II) manteniendo constante la concentración de Bi(III), hallando la relación lineal h_2 /concentración de Ni(II) en la región 500-330 nm entre los límites 0,4 y 3,2 mg Ni(II) ml⁻¹. Se construyó asimismo una curva de calibrado para el Bi(III), manteniendo constante la concentración de Ni(II), hallando la relación lineal h_1 /concentración de Bi(III) en la región 330-200 nm entre los límites 0,02 y 0,24 mg Bi(III) ml⁻¹.

Se verificó la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigaron las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación simultánea de níquel y bismuto en mezclas binarias usando la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de níquel(II) y bismuto(III) en sus mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos Ni(II)-ADTP y Bi(III)-ADTP posibilitando la determinación de 0,4-3,2 mg ml⁻¹ de níquel en presencia de 0,2 mg ml⁻¹ de bismuto, y la de 0,02 - 0,24 mg ml⁻¹ de bismuto en presencia de 2,0 mg ml⁻¹ de níquel.

Se prepararon 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 níquel y bismuto por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para determinar la concentración de níquel por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher realizándose un estudio comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos el valor obtenido de t_{exp} es menor que la t de Fisher, por lo que se puede concluir que los resultados obtenidos por los dos métodos son comparables.

IV

Se estudió un método para la determinación simultánea de níquel y mercurio con ADTP por espectrofotometría derivada, investigándose las condiciones más adecuadas para la obtención de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos de níquel y mercurio con dicho agente complejante.

Se efectuó el registro gráfico de la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP en las condiciones de intervalo de longitud de onda de 500 a 200 nm con un $\Delta\lambda$ de 20 nm. Se estudiaron asimismo los efectos que causan sobre la derivada de la mezcla binaria de complejos el pH, la cantidad de reactivo, la temperatura, el tiempo y el tiempo de calentamiento.

Se construyó una curva de calibrado para el Ni(II) manteniendo constante la concentración de Hg(II), hallando la relación lineal Δh_2 /concentración de Ni(II) en la región 330-500 nm entre los límites 0,4 y 1,8 mg Ni(II) ml⁻¹. Se construyó además una curva de calibrado para el Hg(II) manteniendo constante la concentración de Ni(II), hallando la relación lineal Δh_1 /concentración Hg(II) en la región 330-200 nm entre los límites 0,2 y 0,7 mg Hg(II) ml⁻¹.

Se verificó la reproducibilidad del método realizando un análisis estadístico de la precisión y porcentaje de error obteniendo unos resultados aceptables para el análisis fotométrico. Se investigaron las interferencias que los iones más comunes pueden ocasionar en la determinación simultánea de níquel y mercurio en mezclas binarias usando la primera derivada del espectro de absorción.

Se propone un nuevo método para la determinación simultánea de níquel(II) y mercurio(II) en sus mezclas, utilizando la primera derivada del espectro de absorción de la mezcla de los complejos Ni(II)-ADTP y Hg(II)-ADTP posibilitando la determinación de 0,4-1,8 mg ml⁻¹ de níquel en presencia de 0,5 mg ml⁻¹ de mercurio, y la de 0,2 - 0,7 mg ml⁻¹ de mercurio en presencia de 1,0 mg ml⁻¹ de níquel.

Se prepararon 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 níquel y mercurio por el método propuesto. Igual número de muestras de las mismas matrices se utilizan para la determinación de las concentraciones de níquel y mercurio por espectrofotometría de absorción atómica.

Se aplica el cálculo estadístico debido a Fisher realizándose un estudio comparativo de ambos métodos, utilizando los valores medios de cada serie. En todos los casos el valor obtenido de t_{exp} 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 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 sí.

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 y se quiere determinar si es compatible con un valor que se considera verdadero.

$$\begin{aligned} \text{Se establece entonces:} \quad & H_0 : a = a' \\ & H_1 : a \neq a' \end{aligned}$$

pudiéndose demostrar que t' definida como:

$$t' = \frac{|a - a'|}{\sigma}$$

(σ 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 (146).

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 cuales 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

determinado para reconocer qué medidas deben utilizarse y cuáles deben ser rechazadas.

Se ha elegido el procedimiento sugerido por ARLEY Y BUCH (147) porque presenta carácter general.

Sea un conjunto de n medidas con un valor medio \bar{x} y desviación típica σ , 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 variable r_i definida como:

$$r_i = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\sigma \times \sqrt{\frac{f_i}{n}}}$$

tiene una distribución marginal, la distribución r de ARLEY con $f_i = (n - 1)$ grados de libertad. Para lo cual se demuestra que:

$$t' = \frac{\sqrt{n - 2r_i}}{\sqrt{n - 1 - r_i^2}}$$

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 α el nivel de confianza, que para este ensayo de hipótesis se suele tomar del 1%, es decir $\alpha = 0,01$ (148).

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 aquellos que minimizan la suma de cuadrados definida como(149):

$$S^2 = \sum e_i^2 = \sum (Y_i - Y_{ci})^2 = \sum (Y_i - a - bx_i)^2$$

habiéndose considerado que los datos son homocedásticos, por lo que el método aplicado es conocido por mínimos cuadrados ordinarios (MCO).

Los valores de los estimadores a y b con sus desviaciones típicas se recogen a continuación:

$$a = \frac{(\sum X_i^2)(\sum Y_i) - (\sum X_i)(\sum X_i Y_i)}{n \times \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

$$b = \frac{(\sum X_i Y_i) - \frac{(\sum X_i)(\sum Y_i)}{n}}{\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}}$$

$$\sigma_a = \frac{(\sum X_i^2)(\sum e_i^2)}{[n \times \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2] \times (n-2)}$$

$$\sigma_b = \frac{n \times \sum e_i^2}{[n \times \sum X_i - (\sum X_i)^2] \times (n-2)}$$

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 (150), 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 está relacionado con el coeficiente de regresión b mediante la expresión:

$$b = \frac{\sigma_Y}{\sigma_X} \times r$$

$$\sigma_Y = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}$$

$$\sigma_X = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

se deduce inmediatamente que si el coeficiente b de la 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 solo 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 de su media según su origen (151).

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 aproximadamente cuatro veces el valor de la F de Snedecor para el valor de significación elegido.

TABLA ANOVA

Fuente de variación	Suma cuadrados (SC)	Grados libertad	Media cuadrados (MC)
Regresión	$SC_R = b(X_i Y_i - n\bar{X}\bar{Y})^2$	1	$MC_R = SC_R$
Residuo	$SC_R = e_1^2$	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.- COMPARACIÓN CON OTRO MÉTODO

Con mucha frecuencia se presenta en los laboratorios la necesidad de comparar los resultados medios obtenidos por dos o más métodos diferentes sobre una misma sustancia.

El caso más sencillo se presenta cuando se realizan con los dos métodos el mismo número de medidas; se puede resolver utilizando el cálculo estadístico debido a Fisher.

Para aplicar este cálculo se procede así:

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 = $(\sum x_a)$

T_2 = suma de los resultados individuales de la serie b = $(\sum x_b)$

\bar{x}_a = resultado medio de la serie a

\bar{x}_b = resultado medio de la serie b

y = término correctivo

$$y = \frac{(T_1 + T_2)^2}{2n}$$

disponiendo los cálculos como se indica en la tabla:

Constituyentes	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Núm. de grados independientes	Varianzas
Variación total	$A = \sum(x_a^2) + \sum(x_b^2) - y$	$2n - 1$	$V_T = \frac{A}{2n - 1}$
Variación de los tratamientos	$B = \frac{T_1^2 + T_2^2}{n} - y$	1	$V_t = B$
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 tipo de la diferencia:

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{2v}{n}} \quad \text{es decir} \quad \sigma_d = \sqrt{\frac{2V_e}{n}} \quad t_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{d}{\sigma_d}}$$

Se busca el valor de t en la tabla de Fisher(152) para $N = 2n - 1$ y una probabilidad P

Si t_{exp} es superior a t, la diferencia de las medias es significativa.

5.- BIBLIOGRAFÍA

5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- SCHWARZENBACH, G.; KAMPTISCH, E. Y STEINER, R.
Helv. Chim. Acta, 28, 828, (1945)
- 2.- SCHWARZENBACH, G. ; KAMPTISCH, E. Y STEINER, R.
Helv. Chim. Acta, 28, 1133, (1945)
- 3.- SCHWARZENBACH, G. ; KAMPTISCH, E. Y STEINER, R.
Helv. Chim. Acta, 29,364, (1946)
- 4.- SCHWARZENBACH, G. ; WILLI, A. Y BACH, R.D.
Helv. Chim. Acta, 30,1303, (1947)
- 5.- SCHWARZENBACH, G. Y ACKERMANN, H.
Helv. Chim. Acta, 30, 1798, (1947)
- 6.- SCHWARZENBACH, G. ACKERMANN, H. Y RUCHTUAL, P.
Helv. Chim. Acta, 32,1175, (1949)
- 7.- WANNINEN, E.
Suomen Kemistilehti, 28B, 146, (1955)
- 8.- ANDEREGG, G. ; NÄGELI, P. ; MÜBER, F.; SCHWARZENBACH, G.
Helv. Chim. Acta, 42, 827, (1959)
- 9.- DURHAM, E.J. Y RYSKIEWICK, D.P.
J. Am. Chem. Soc., 80, 4812, (1958)

- 10.- HOLLOWAY, J.H. Y REILLEY, C.N.
Anal. Chem., 32, 249, (1960)
- 11.- HOLLECK, L. Y LIEBOLD, G.
Naturwiss., 44, 582, (1957)
- 12.- BERMEJO, F. Y PRIETO, A.
Aplicaciones Analíticas del AEDT y análogos.
Impr. del Sem. Conciliar. 2ª Edición, pág. 85, Santiago de Compostela, (1975)
- 13.- WANNINEN, E.
Acta Acad. Aboensis. Math. et Phys., 21, 1, (1960)
- 14.- HILL-COTTINGHAM, D.G.
Analyst, 80, 906-8, (1955)
- 15.- DEN BOEFF, G. Y POEDER, B.C.
Anal. Chim. Acta, 30(3), 261-8, (1964)
- 16.- DEN BOEFF G. Y RIEMERSMA M.F.
Anal. Chim. Acta, 31(2), 185, (1964)
- 17.- SCHRÖDER, K.H.
Nature, 202, 898, (1964)
- 18.- BERMEJO MARTÍNEZ, F. Y RODRÍGUEZ CAMPOS, J.
Microchem. J., 11(3), 331, (1966)

- 19.- BERMEJO MARTÍNEZ, F. Y GIMENEZ SAIZ, M.I.
Quim. Ind. (Bilbao), 15(5), 147-50, (1969)
- 20.- KRUMINA, V.T.; ASTAKHOV, K.V.; BARKOV, S.A.; KORNEV, V.I.
Zh. Fiz. Khim., 42(10), 2524-9, (1968)
- 21.- RODRÍGUEZ CAMPOS, J.A.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.
Acta Cient. Compostelana, 5(2), 73, (1968)
- 22.- BERMEJO MARTÍNEZ, F.; RODRÍGUEZ CAMPOS, J.A.
Quim. Ind. (Madrid), 16(6), 13-18, (1970)
- 23.- BERMEJO MARTÍNEZ, F.; RODRÍGUEZ CAMPOS, J.A.
Acta Cient. Compostelana, 6(1-2), 95-100, (1969)
- 24.- CARTEI, G.; MEANI, A.
Rass. Med. Sper., 16(3), 126-34, (1969)
- 25.- BERMEJO MARTÍNEZ, F.; RODRÍGUEZ CAMPOS, J.A.
Inform. Quim. Anal., 24(3), 77-83, (1970)
- 26.- BERMEJO MARTÍNEZ, F.; RODRÍGUEZ VAZQUEZ, J.A.
Acta Cient. Ccompostelana, 6(3), 183, (1969)
- 27.- ERYUSHEVA, E.M.
Fiziol. Biokhim. Kul't. Rast., 3(5), 532-7, (1971)
- 28.- KUL'BA, F. YA. ; PLATANOVA, N.B.
Zh. Anal. Khim., 28(5), 1009-11, (1973)

- 29.- MILYUKOV, P.M. ; POLENOVA, N.V.
Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol, 17(11), 1636-9, (1974)
- 30.- EDGAONKAR, P.S. ; ATCHAYYA, M. ; SUBBARAMAN, P.R.
Indian J. Chem., 10(2), 84-89, (1974)
- 31.- ARESES, J.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.; CONCHEIRO, A.;
R. VAZQUEZ, J.A.
Quim. Anal., 29(4), 212-15, (1975)
- 32.- KIRILLOV, A.I. ; TURKINA, L.A. ; VLASOV, N.A.
Zh. Anal. Khim. 30(11), 2262-4, (1975)
- 33.- TURKINA, L.A. ; KIRILLOV, A.I. ; VLASOV, N.A.
Org. Reagent Anal. Khim., Tezisy Dokl. Vses. Konf., 4 th., 2, 21-2, (1976)
- 34.- ARESES TRAPOTE, J.; CONCHEIRO NINE, A.;
RODRÍGUEZ VAZQUEZ, J.A.
Quím. Anal., 30(5), 277-80, (1976)
- 35.- KANCHEVA, D. ; NENOVA, P. ; KARADAKOV, B.
Dokl. Bolg. Akad. Nank, 30(3), 403-5, (1977)
- 36.- ABDEL SAYED, FAIZA H.; HAFEZ, MOHAMED B.
Chem. Anal. (Warsaw); 22(3), 425-30, (1977)
- 37.- NENOVA, P.P.; KUNCHEVA, D.S.; KARADAKOV, B.P.
Dokl. Bolg. Akad. Naak, 31(4), 445-8, (1978)

- 38.- FERREIRO OTERO, A.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.;
RODRÍGUEZ VAZQUEZ, J.A.
Acta Quim. Compostelana, 1(2), 83-8, (1977)
- 39.- NENOVA, P.; KANCHEVA, D.; KARADAKOV, B.
Talanta, 25(11-12), 691-2, (1977)
- 40.- CHANG, FU CHUNG; CHENG, K.L.
Mikrochim. Acta, 2(3-4), 219-28, (1979)
- 41.- ALONSO PICÓN, J.F.; BERMEJO MARTÍNEZ, F.; BALUJA SANTOS, C.
Acta Quim. Compostelana, 3(1), 28-41, (1979)
- 42.- KRAGTEN, J. ; OZINGA, W.
Talanta, 32(1), 27-30, (1985)
- 43.- LAURENZY G. ; BRUCHER E.
Rare Earths Spectrosc., Proc. Int. Symp., 127-33, (1984)
- 44.- KORNEV, V.I. ; TRUBACHEV, A.V.
Zh. Neorg. Khim., 32(10), 2433-7, (1987)
- 45.- TACUBER, U. ; WEINMAN, H.J. ; PANZER, M. ; ACKSTEINER, B.;
VOLLERT, B. ; SCHULZC, P.E.
Arzneim-Forsch, 36(7), 1089-91, (1986)
- 46.- IANOVICI, E. ; KOSINSKI, M. ; LERCH, P. ; MADDOCK, A.G.
Dev. Nucl. Med., 10, 161-72, (1986)

- 47.- KOCH, SIEGFRIED
Z. Chem. , 27(9), 309-15, (1987)
- 48.- WILLIAMS, MAX D. ; GARLAND, CARL P.
Appita J., 41(2), 138-40, (1988)
- 49.- GOLDSTEIN, M.M. ; LOK, W.P.
JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. , 65(8), 1350-2, (1988)
- 50.- KOTHARI, Y.K. ; SRINIVASULU, K.
J. Indian Chem. Soc., 65(12), 864-5, (1988)
- 51.- NAPOLI, A. ; MAGRI, A.L.
Ann. Chim.(Rome), 79(1-2), 87-92, (1989)
- 52.- BUCCI, R. ; MAGRI, A.L. ; NAPOLI, A.
J. Coord. Chem. , 24(2), 169-75, (1991)
- 53.- LÓPEZ MARTÍNEZ, M.P.; FERNANDEZ SOLÍS, J.M.;
CASTRO ROMERO, J.M; BOLLAÍN RODRÍGUEZ, M.H.;
BERMEJO MARTÍNEZ, F.
Bol. Acad. Gal. Ciencias Vol. IX, 29-36, (1990)
- 54.- RODRÍGUEZ PLACERES, J.L. ; CUESTA SANCHEZ, M. ;
RUIZ CABRERA,G. ; DOMINGUEZ, B.
An. Quim. , 87(3), 408-10, (1991)

- 55.- MARTYNYENKO, L.I. ; KUPRIYANOVA, G.N. ; KAVALEVA, I.B.
Zh. Neorg. Khim. , 36(10), 2549-54, (1991)
- 56.- YU, YANBIN ; WANG, JIAGENG ; WEI, YONGJU ; DING, RUGIAN
Zhongguo Xitu Xuchao, 10(3), 278-80, (1992)
- 57.- CITRON, IRVIN M. ; HANLON, PATRIK, M. ; ARTHUR, STEPHEN
Appl. Spectrosc. , 47(6), 764-72, (1993)
- 58.- BELCASTRO, M. ; NAPOLI, A.
Ann. Chim. (Rome), 83(9-10), 451-5, (1993)
- 59.- POPOVA, T.V. ; LEZHNINA, M.M. ; BUDANOVA, A.A.
Izv, Vyssh. Uchebn. Zaved. , Khim Khim Tekhnol, 36(10), 24-7, (1993)
- 60.- O'HAVER, T.C.
Clin. Chem., 25, 1548-1553, (1979)
- 61.- MERRICK, M.F. y PARDUE, H.L.
Clin. Chem., 32, 598-602, (1986)
- 62.- AMAZON, K. ; SOLOMI, F. Y RYWLIN, A.K.
Am. J. Clin.Chem., 75, 519-523, (1981)
- 63.- MASON, W.B. Y HENRY, R.J.
Quím. Clin.:Bases y técnicas. Barcelona: JIMS, 1-47, (1980)
- 64.- ALLEN, E. Y RIEMAN, W.
Anal. Chem., 25, 1325-1331, (1979)

- 65.- TAULIER, A. ; LEVILLAIN, P. Y LEMONNIER, A.
Clin.Chem., 33, 1767-1770, (1987)
- 66.- FICHEAUX, H. ; LEVILLAIN, P. Y LEMONNIER, A.
Ann. Biol. Clin., 47, 196-201, (1989)
- 67.- O'HAVER, T.C. Y GREEN, G.L.
Anal. Chem., 33, 1767-1770, (1987)
- 68.- BOTTEN, D.
Instrum. News, 25, 14, (1975)
- 69.- HAWTHORNE, A.R.
Report,1978, CONF-780424/2, 12 pp. Avail
NTIS From Energy Res. Abstr., 3(17), Abstr. No. 41195, (1978)
- 70.- FELL, A.F.
J. Pharmacol., 1478, 30 (Suppl. Brit. Pharm.) Conf., 63 pp. , (1978)
- 71.- O'HAVER, T.C.
Clin. Chem., 27, 1876, (1981)
- 72.- O'HAVER, T.C. ; BEGLEY, T.
Anal Chem., 53, 1876, (1981)
- 73.- O'HAVER, T.C.
Anal. Proc., 19, 22, (1982)

- 74.- WAINER, C. ; CAHILL, J.E. Y PADERA, F.G.
Am. Lab., 12, 101, (1980)
- 75.- TALSKEY, G.
Tech. Mess., 48, 211, (1982)
- 76.- TALSKEY, G.
Git. Fachz. Lab. , 26, 929, (1982)
- 77.- TALSKEY, G. ; HABENSAK, D. Y KOHLER, E.
Keram. Z. , 34, 573, (1982)
- 78.- TALSKEY, G.; DOSTAL, J.; GLASBRENNER, M.; GOETZMALER, S.
Angew. Makromol. Chem. , 105, 49, (1982)
- 79.- GILL, R.A. ; BAL, T.S. Y MOFFAT, A.C.
J. Forensic Sci. Soc. , 22, 165, (1982)
- 80.- GAO, Z. Y YOAWU.
Fenxi Zazhi, 3, 102, (1983)
- 81.- WEISER, W.E. Y PARDUE, H.L.
Clin. Chem. , 29, 1673, (1983)
- 82.- GUIASOLA ESCUDERO, M.
Tesis Doctoral, Facultad de Química
Universidad de Santiago de Compostela, (1985)

- 83.- HERRERO LATORRE, C.
Tesis Doctoral, Facultad de Química,
Universidad de Santiago de Compostela, (1987)
- 84.- CASTRO ROMERO, J.M.; FERNÁNDEZ SOLÍS, J.M.; PÉREZ IGLESIAS, J.;
SECO LAGO, H.M.; GONZÁLEZ RODRÍGEZ, V.
Aldeq. VI, 43 - 45, (1993)
- 85.- KINBRELL, S.M. ; BOKSH, K. ; STOLZBERG, R.J.
Appl. Spectrosc. , 46(4), 704-706, (1992)
- 86.- TALSKY, G.
Fresenius' Z.Anal. Chem. , 333(7), 702-703, (1989)
- 87.- GILLESPIE, A. M.
Jun. Publ. :CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 1994.
ISBN 08493 6390 X. Pp. 160. Avail. Mosby-Year Book.
Europe Ltd., London
- 88.- LI, J. ; PENG, P. ; SHI, H.
Huaxue Shiji, 4, 220-228, (1989)
- 89.- HAWTHORNE, A.R.; THORNGATE, J.M.; GAMMAGE, R.B.; VODINH, J.
Polynucl. Aromatic Hydrocarbons ; Inst. Symp.
Chem. Biol. Carcinog. Mutagen 3rd , 229, (1978)
- 90.- HAWTHORNE, A.R. ; DOUGHERTY, J.M. Y METCALFE, C.E.
Report. 1980 ORNL-5688 Avail NTIS From Sci. Tech.
Aerosp. Rep. 19 ; Abstr. No. N81-15344, (1981)

- 91.- MATTEWS, T.G. ; HAWTHORNE, A.R. ; GAMMAGE, R.B.
Report 1982 ORNL/TM-8007 ; Orden No. OE82010335,
25 pp. Avail NTIS From ENERGY Res. Abstr. 1982;
Abstr. No. 7 (13) ; Abstr. No. 34545, (1982)
- 92.- KANDRNAL, J. ; LIPUS, V. Y HUVAR, B.
Chem. Listy, 77, 95, (1983)
- 93.- GAUGLITZ, G.
Nachr. Chem., Tech. Lab., 37, 125,127-128, 130-132,
134, 136-170, (1989)
- 94.- KNOCHEN, M. ; DOL, I.
Analyst (London), 117(8), 1385-1387, (1992)
- 95.- LOBINSKI, R. ; MARCZENCKO, Z.
Crit. Rev. Anal. Chem., 23(1), 55-111, (1992)
- 96.- LIGHT-BOUND,F.C. ; DAVIES, M.G.
Int. Lab. 22(8), 8-10, (1992)
- 97.- HAWTHORNE,A.R. ; THORNGATE, J.H.
Proc. ORNL Workshop Exposure Polynucl. Aromat.
Hydrocarbons Coal Convers. Processes, 2nd 95-103,
Edited by Gammage, RSO; Oak Ridge, Tenn., (1977)

- 98.- HAWTHORNE, A.R. ; THORNGATE, J.H.
Report 1977, CONF-770376-1, 17 pp.
Avail. NTIS. From. Energy Res Abstr.,
3(2), Abstrac. No. 4259, (1978)
- 99.- BALESTRIERI, C. ; COLONNA, G. ; GIOVANE, A.; IRACE, G.
SERVILLO, L.
Eur. J. Biochem., 90(3), 433-40, (1978)
- 100.- FELL, A.F.
J. PHARM. Pharmacol. 31, Suppl. (Br. Pharm.)
Conf. 1979. 23P, (1979)
- 101.- ICHIKAWA, T. ; TERADA, H.
Chem. Pharm. Bull., 29(2), 438-44, (1981)
- 102.- MEAL, L.
Anal. Chem., 55(14), 2448-50, (1983)
- 103.- MORELLI, B.
Analyst, 107, 282, (1982)
- 104.- MORELLI, B.
Analyst, 108, 1506-1510, (1983)
- 105.- MORELLI, B.
Analyst, 108, 870-879, (1983)

- 106.- BERMEJO BARRERA, A. ; BERMEJO BARRERA, P.; GUIASOLA
ESCUDERO, M.; BERMEJO MARTÍNEZ, F. .
Analyst, 112, 481-483, (1987)
- 107.- STOLYAROV, K.P. Y AGREST, F.B.
Zh. Anal. Khim., 19, 457, (1969)
- 108.- CHILTON, J.M.
Anal. Chem., 25, 1274, (1953) y 26, 940, (1954)
- 109.- ROSS, S.D. Y WILSON, D.W.
Analyst, 85, 51 y 276, (1960)
- 110.- BERMEJO BARRERA, A.; BERMEJO BARRERA, P.;
BERMEJO MARTÍNEZ, F.
Analyst, 110 (11), 1313-15, (1985)
- 111.- DOLEZOL, PETR. ; KUBAN, VLASTIMIL
Collect. Czech. Chem. Commun, 53(6), 1162-71, (1988)
- 112.- KIM, CHON HAN ; JEE, CHAN HO ; SUNG, KITAE Y
JOUNG, CHANG UNG
Tachan Hwahakhoe Chi, 33(2), 208-14, (1989)
- 113.- BLANCO, M.;COELLO, J. GONZALEZ, F.; ITURRIAGA, H.Y
MASPOCH, S.
Anal. Chim. Acta, 230(1), 221-4, (1990)

- 114.- CASTRO ROMERO, J.M. ; FERNÁNDEZ SOLÍS, J.M. ;
BOLLAIN RODRÍGUEZ, M.H. Y BERMEJO MARTÍNEZ, F.
Microchem. J., 43(2), 104-108, (1991)
- 115.- LU, XIAOUA ; JI, YUAN
Fenxi Huaxue, 17(8), 717-719, (1989)
- 116.- SAN ANDRÉS, M.P. ; MARINA, M.L. ; VERA, S.
Talanta, 41(2), 179-185, (1994)
- 117.- LI, ZHILIANG
Huanjing Kexue, 9(6), 56-8, (1989)
- 118.- MA, LINGYIN ; HUANG, SHIYONG ; ZHANG, YULING
Yankuang Ceshi, 7(3), 166-71, (1988)
- 119.- LI, Z. ; PENG, P. ; LI, J.
Fenxi Huaxue, 17(12), 1134-1136, (1989)
- 120.- WANG, ZHENPU ; ZHON, GUAUA ; LUO, GUOAN
Liva Jiouyan, Huaxue Fence, 24(5), 263-6, (1988)
- 121.- SHI, L. ; LI, Z. ; PAN, Z. ; WANG, L.
J. Chemam., 5(3), 193-199, (1991)
- 122.- LU, X.
Fenxi Huaxue, 19(2), 235-237, (1991)

- 123.- VITANCHOVA, M. ; JANCAR, L. ; SOMMER, L.
Fresenius Z. Anal. Chem., 343(3), 274-279, (1992)
- 124.- NI, Y.
Yankuang Ceshi, 8(4), 258-262, (1989)
- 125.- ZHANG, J.S. ; LI, L.H. ; LI, B.
Fenxi Huaxue, 21(12), 1474, (1993)
- 126.- CHEN,S.G. ; LIU,W. ; WANG,H.Y. ; WANG,Y.H. ; WANG,D.X.
Fenxi Shiyanshi, 12(6), 16-19, (1993)
- 127.- ZHANG, G. ; ZHANG, X.
Fenxi Huaxue, 17(8), 713-716, (1989)
- 128.- GUPTA, U. ; KUMAR, A. ; ARADHANA ; RUO, A.L.J.
Chim. Acta Turc., 19(1), 63-70, (1991)
- 129.- HAN, Q. ; LIN, P.C. ; WU, Q.X.
Fenxi Huaxue, 20(11), 1363, (1992)
- 130.- KUMAR, S.R. ; SINGH, G.B.
Ann. Chim. (Rome), 81(5-6), 275-276, (1991)
- 131.- PÉREZ TRUJILLO, J.P. ; SOSA, Z. ; ARIAS, J.S.
Polyhedron, 8(2), 197-202, (1989)
- 132.- ANDRÉS, P. ; NARROS, A. ; PAZ CASTRO, M.
Stud. Chem., Univ. Salamanca, 14, 65-71, (1989)

- 133.- MARTÍNEZ GALERA, M. ; MARTÍNEZ-VIDAL, J.L.; SALINAS, F.
An. Quim., 86(5), 573-575, (1990)
- 134.- EDGAONKAR, P.S. ; ATCHAYYA, M. ; SUBBAMAN, P.R.
Ind. J. Chem., 13(4), 400-402, (1975)
- 135.- ZHANG, D.
Fenxi Shiyanshi, 8(3), 20-21, (1989)
- 136.- SHI, W. ; WANG, B.
Fenxi Huaxue, 19(10), 1128-1132, (1991)
- 137.- MORALES, M.T.; MONTANA, M.T. ; GALAN, G.;
GOMEZ ARIZA, J.L.
Farmaco, 45(6), 673-682, (1990)
- 138.- BERMEJO BARRERA, A. ; GUIASOLA ESCUDERO, M.M. ;
BERMEJO MARTÍNEZ, F.
Acta Quim. Compostelana, 8(4), 98-109, (1984)
- 139.- HERNÁNDEZ, L. ; ROSAS, J. ; VICENTE PÉREZ, S.
Bol. Soc. Quim. Perú, 50(2), 170-8, (1984)
- 140.- ZUO, BENCHENG ; CHA, JIANPENG ; CHEM, GUORU
Fenxi Huaxue, 11(11), 833-6, (1983)
- 141.- ROEVA. N.N. ; SAVVIN, S.B.
Zh. Anal. Khim., 47(10-11), 1750-1764, (1992)

- 142.- GARCÍA SÁNCHEZ, F. ; HERNÁNDEZ, M. ; MÁRQUEZ GÓMEZ, J.C.
An. Quim., 86(6), 652-654, (1990)
- 143.- WANG, Y.F. ; WU, S.S.
Lihua Jianyan, Huaxue Fence, 28(6), 330-332, (1992)
- 144.- QI, WENBIN ; GUO, WEIQIANG
Fenxi Huaxue, 13(11), 844-6, (1985)
- 145.- PAN, ZUTING ; XU, MIANYI ; LIU, XIAOXIÓN
Fenxi Huaxue, 16(11), 970-3, (1988)
- 146.- VALCÁRCEL, M. ; RÍOS A.
La calidad en los laboratorios analíticos
Ed. Reverté, S.A., (1992)
- 147.- ARLEY, N. ; BUCH, R.
Introducción a la teoría de la probabilidad y la estadística.
Ed. Alhambra. Madrid (1968)
- 148.- SIXTO RIOS
Métodos estadísticos
Ed. del Castillo S.A.; (1975)
- 149.- MEIER, P.C. ; ZÜND, Z.E.
Statistical methods in analytical chemistry
Ed John Wiley and Sons, Inc., (1993)

- 150.- DAVIES, W.H. ; PRYOR, W.A.
J. Chem. Edc., 53, 285, (1976)
- 151.- MELOUN, M. ; MILITKY, J. ; FORINA, M.
Chemometrics for Analytical Chemistry
Ed. Ellis Horwood Limited, (1992)
- 152.- BERMEJO, F. ; BERMEJO, A.
Los cálculos numéricos en la Química Analítica
Fondo Editorial ANQUE, Madrid, (1986)

UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Servicio de Bibliotecas



1700757520