

UNIVERSIDAD DE BURGOS



Plaza: 13:54

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

***ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE
VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE IMPULSOS
DE REDISOLUCIÓN ADSORTIVA. APLICACIÓN A
MUESTRAS REALES.***

Olga Domínguez Renedo

Tesis Doctoral

Burgos, 2000





610984794

i 11139080

***ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE
VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE
IMPULSOS DE REDISOLUCIÓN ADSORTIVA.
APLICACIÓN A MUESTRAS REALES.***

Memoria presentada en la
Facultad de Ciencias de la Universidad
de Burgos, por Olga Domínguez
Renedo, para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas.

Burgos, 2000



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

D^a M^a JULIA ARCOS MARTÍNEZ, profesora Titular del Departamento de Química de la Universidad de Burgos,

CERTIFICA, que la presente memoria, titulada "*Especiación de Cromo mediante Voltamperometría Diferencial de Impulsos de Redisolución Adsorptiva. Aplicación a Muestras Reales.*" y realizada por **OLGA DOMÍNGUEZ RENEDO**, ha sido llevada a cabo bajo su dirección en el Área de Química Analítica del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

Y para que así conste, firmo el presente certificado en Burgos, a 16 de Junio de 2000.

Fdo.: M^a Julia Arcos Martínez.





D. FRANCISCO JAVIER ARNAIZ GARCÍA, Director del
Departamento de Química de la Universidad de Burgos,

CERTIFICA, que habiéndose recibido en este Departamento la memoria presentada por Olga Domínguez Renendo "*Especiación de Cromo mediante Voltamperometría Diferencial de Impulsos de Redisolución Adsorbtiva. Aplicación a Muestras Reales.*", dirigida por la Dra. M^a Julia Arcos Martínez, con la que opta al grado de Doctor, y no habiéndose presentado ninguna objeción por parte de los miembros de este Consejo de Departamento, extendiendo por la presente el preceptivo informe favorable, a fin de que prosiga su trámite ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Burgos.

Y para que así conste, firmo el presente certificado en Burgos, a
16 de Junio de 2000.

Fdo.: Francisco Javier Arnaiz García.



A mis padres.

Quiero expresar mi agradecimiento en primer lugar a la Profesora M. Julia Arcos Martínez porque sin su apoyo, contribución a mi formación científica y constante ayuda no hubiera sido posible la realización de esta Tesis Doctoral.

A los Profesores Jesús López Palacios y M. Cruz Ortiz Fernández por su asesoramiento y apoyo.

A las Profesoras Silvia Sanllorente Méndez y Celia Reguera Alonso por la ayuda prestada en el transcurso de los experimentos realizados.

A los restantes compañeros y amigos del Área de Química Analítica que de un modo u otro han ayudado en la realización de este trabajo, ya que en el fondo es también de ellos.

ÍNDICE GENERAL



ÍNDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
II. 1.	Determinación de cromo a nivel de trazas..	11
	II. 1. 1. Medidas de trazas metálicas por técnicas electroquímicas basadas en la adsorción de complejos.....	12
	II. 1. 2. Especiación de cromo a nivel de trazas.....	20
	II. 1. 3. Determinación de cromo a nivel de trazas en muestras reales.....	23
II. 2.	Optimización de las variables experimentales.	24
	II. 2. 1. Diseño de experimentos.....	24
II. 3.	Análisis de muestras multicomponentes.....	30
II. 4.	Selección de variables en análisis multivariante..	35
	II. 4. 1. El Algoritmo genético.....	36
III.	DETERMINACIÓN DE CROMO EN VINO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO DTPA COMO AGENTE COMPLEJANTE.....	41
III. 1.	Introducción.....	43
III. 2.	Experimental.....	46
III. 3.	Diseño de experimentos y optimización de las variables experimentales.....	48
III. 4.	Determinación de la cantidad total de cromo en diferentes muestras de vino blanco.....	55
	III. 4. 1. Rendimiento del proceso de digestión.....	98

III. 4. 2. Cálculo de la concentración de cromo total en diferentes muestras de vino blanco.	99
--	----

IV. DETERMINACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO APDC COMO AGENTE COMPLEJANTE.....	101
IV. 1. Introducción.....	103
IV. 2. Experimental.	106
IV. 3. Estudio electroquímico de los complejos de cromo con APDC.....	108
IV. 4. Diseño de experimentos y optimización de las variables experimentales.	122
IV. 5. Calibrado y límite de detección.....	139
IV. 5. 1. Calibrado.	139
IV. 5. 2. Límite de detección. Curva característica de detección.	142
V. DETERMINACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO PCV COMO AGENTE COMPLEJANTE.....	147
V. 1. Introducción.	149
V. 2. Experimental.	154
V. 3. Diseño de experimentos y optimización de las variables experimentales.	156
V. 4. Especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como agente complejante.....	167
V. 4. 1. Análisis Multivariante.	167
V. 4. 2. Estudio de las interferencias por otros iones metálicos.....	211
V. 4. 3. Aplicación Analítica.	240

VI. DETERMINACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO HEDTA COMO AGENTE COMPLEJANTE.....	251
VI. 1. Introducción.....	253
VI. 2. Experimental.....	256
VI. 3. Optimización de las variables experimentales.	258
VI. 3. 1. Etapas previas al proceso de optimización.....	258
VI. 3. 2. Diseño de Experimentos y optimización de las variables experimentales.....	264
VI. 4. Calibrado y límite de detección.....	273
VI. 4. 1. Calibrado.....	273
VI. 4. 2. Límite de detección. Curva característica de detección.	277
VI. 5. Especiación de cromo mediante DPAdSV empleando HEDTA como agente complejante.....	279
VI. 5. 1. Especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.....	287
VI. 5. 2. Estudio de las interferencias por otros iones metálicos.	314
VI. 5. 3. Aplicación Analítica.	337
VII. SELECCIÓN DE VARIABLES EN LA DETERMINACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV.	353
VII. 1. Introducción.....	355
VII. 2. Selección de variables en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como agente complejante.....	357
VII. 2. 1. Análisis Multivariante.....	357
VII. 3. Selección de variables en la especiación de cromo mediante DPAdSV con PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).	367

VII. 3. 1. Análisis Multivariante.....	369
VII. 4. Selección de variables en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV..	373
VII. 4. 1. Análisis Multivariante.....	374
VII. 5. Selección de variables en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).....	380
VII. 5. 1. Análisis Multivariante.....	380
VII. 6. Comparación de los resultados obtenidos con y sin selección de variables.....	386
VIII. CONCLUSIONES.....	389
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	395

I. INTRODUCCIÓN.



I. INTRODUCCIÓN

Existen muchos elementos tóxicos a nivel de trazas que pueden plantear serios riesgos para la salud. La toxicidad de un elemento depende de su forma química y de su estado de oxidación, por este motivo la especiación, determinación y cuantificación de diferentes formas químicas del elemento de interés, es una importante área de investigación en el campo del análisis químico.

El cromo es un importante metal ecotóxico a nivel de trazas, cuya determinación en medio acuoso es frecuentemente inviable debido a la falta de métodos analíticos suficientemente sensibles. La cantidad de cromo en el medio ambiente varía considerablemente dependiendo de un gran número de factores, incluyendo la proximidad de la fuente del emisor del metal contaminante.

Por otra parte, la relativa inocuidad de los iones Cr(III) y la toxicidad de las especies Cr(VI), del que está probado ser un agente altamente cancerígeno, sugiere la utilidad de la puesta a punto de un procedimiento que no sólo permita la cuantificación del cromo en la muestra sino también la especiación de ambas especies en un problema.

El análisis de cromo en laboratorios de control industrial se ha llevado a cabo habitualmente por espectrofotometría de absorción en UV-visible, después de haber sometido a la muestra a tediosas operaciones de precipitación y complejación encaminadas a la formación de un compuesto de cromo coloreado. En algunos casos se ha utilizado también la espectrofotometría de absorción atómica.

La especiación de cromo se ha abordado mediante técnicas de separación cromatográficas acopladas con un detector específico. Cuando la concentración está a nivel de trazas el uso de técnicas acopladas se ha revelado como el más interesante, si bien, el mayor inconveniente radica en su elevada complejidad de montaje y por tanto elevado coste y dificultad de manejo. Se han llevado a cabo determinaciones cromatográficas "on line" utilizando técnicas como HPLC-ICP-AES, HPLC-ICP-MS o HPLC-GF-AAS con resultados aceptables. Sin embargo estos métodos no consiguen

especiar cromo en una sola etapa y presentan problemas cuando se aplican a matrices reales relativamente sencillas.

Las técnicas electroquímicas suponen actualmente una clara alternativa a las más tradicionales espectrofotométricas en el análisis de metales a nivel de trazas. Efectivamente unido a sus claras ventajas en cuanto a coste de instrumentación, es bien conocida la alta sensibilidad que se puede alcanzar en el análisis de muchos metales mediante técnicas voltamperométricas de redisolución. Si a estas dos ventajas unimos la posibilidad de la especiación del analito de interés, puede considerarse muy interesante la determinación electroanalítica del cromo.

La especiación electroquímica del cromo ha sido ya abordada, sin embargo, las técnicas descritas en bibliografía para este fin suelen implicar también varias etapas. En una primera etapa se determina la concentración de Cr(VI) directamente. En una segunda etapa y después de someter a la muestra a un proceso de oxidación, por medio de irradiación UV-visible, se determina la concentración total de cromo encontrándose la cantidad de Cr(III) por diferencia.

Por otra parte la determinación de metales, cromo entre ellos, por técnicas espectrofotométricas en algunas muestras reales, no es posible sin una mineralización previa de la muestra que elimine materia orgánica. Por eso el mayor inconveniente de muchos de los métodos descritos es la imposibilidad de realizar una verdadera especiación en matrices complejas, ya que en todos ellos se realiza la determinación de una de las especies y el contenido total tras realizar una mineralización de la muestra.

Todos los métodos descritos para especiar cromo implican varias etapas, lo que impacta negativamente en su calidad, ya que la posibilidad de contaminación es tanto mayor cuanto mayor es el número de etapas que intervienen en el proceso.

Las limitaciones señaladas nacen muchas veces de la necesidad del analista de tener una señal bien definida que se relacione con el analito que se investiga. En este sentido, por ejemplo, la determinación de Cr(III) y Cr(VI) en una sola etapa ha sido considerada inviable, electroquímicamente, debido al solapamiento de las señales de las especies implicadas. Este problema aparece normalmente acusado en matrices complejas –es el caso de muchas muestras reales- donde la presencia de interferentes, como materia

orgánica, otros metales etc. se traduce en respuestas complejas, donde la señal del analito en estudio aparece solapada, deformada o absorbida en otras señales de la muestra.

Efectivamente, una muestra con varios analitos proporciona respuestas electroquímicas solapadas. Los procesos redox en los electrodos están afectados por muchas variables y el potencial al que tienen lugar las reacciones electroquímicas depende de las condiciones experimentales y del estado de las especies electroactivas en el medio. Si por ejemplo, una fracción de un elemento está complejado con la materia orgánica del medio, la respuesta electroquímica será de dos señales: una debida a la fracción libre y otra a la complejada. En muestras reales nos encontramos frecuentemente con múltiples señales debidas a todas las especies electroactivas. En principio este hecho puede ser analizado como positivo, sino fuera porque estas múltiples señales no suelen aparecer aisladas unas de otras. Frecuentemente los potenciales a los que tienen lugar los procesos redox en los electrodos son muy parecidos, sobre todo cuando se trata de especies sin complejar y complejadas por lo que la respuesta electroquímica puede aparecer como una señal mal definida que engloba a otras.

Diferentes tratamientos matemáticos han sido utilizados, y se han revelado útiles para abordar el problema del solapamiento de señales. Entre otros cabe destacar la polarografía substractiva, la simulación matemática de curvas voltamperométricas, el uso de la polarografía y la voltamperometría derivada, así como las técnicas de deconvolución, transformada de Fourier y la utilización de filtros Kalman.

Las técnicas de regresión multivariante con variables latentes ofrecen también interesantes perspectivas en la resolución de señales solapadas debido a la flexibilidad para modelar señales complejas junto con su capacidad para filtrar el ruido de fondo. La posibilidad de utilizar estas técnicas de resolución de señales abre unas expectativas muy grandes en el análisis de muestras reales, donde la complejidad de las respuestas obtenidas es un hecho habitual.

En este trabajo se describen diferentes métodos electroquímicos basados en la voltamperometría diferencial de impulsos de redisolución adsortiva (DPAdSV) en

presencia de distintos complejantes y utilizando métodos de calibración multivariante (PLS), con el fin de especiar cromo.

El trabajo experimental se ha estructurado en cuatro secciones. Después de un exhaustivo análisis de las posibilidades de la utilización del ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) como complejante en la determinación de cromo en vino, llevado a cabo en el capítulo III, en el capítulo IV se exploran las posibilidades de la especiación del cromo utilizando pirrolidinditiocarbamato de amonio (APDC), observándose la imposibilidad de llevar a cabo la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI), aunque se demuestra la viabilidad del análisis de Cr(VI) a nivel de trazas.

En el capítulo V se pone a punto el empleo de violeta de pirocatecol (PCV), un complejante del cromo poco utilizado en técnicas electroquímicas, para la especiación de cromo por medio de técnicas de análisis multivariante. La utilización de este complejante sólo permite determinar concentraciones de Cr(III) superiores a 10^{-5} mol dm^{-3} , por esta razón, y con el objeto de rebajar el límite de detección de la técnica propuesta, en el capítulo VI se aborda la especiación utilizando una mezcla de dos complejantes, consiguiendo, en este caso, disminuir notablemente la cantidad de Cr(III) que se puede detectar.

La puesta a punto de un nuevo método analítico siendo importante en si misma, perdería parte de su interés si no demostrara su viabilidad en la resolución de algún problema real. Por esta razón, los métodos de especiación propuestos se aplican a muestras reales. En los diferentes ejemplos analizados, como aguas de consumo y residuales, los métodos descritos han demostrando gran eficacia en la determinación y especiación de cromo.

Por otra parte el estudio de la contaminación por migración de cromo en los distintos tipos de envase, es sin duda un tema de interés socio-sanitario, medioambiental y económico. Con frecuencia algunas bebidas se envasan en vidrio de color verde para protegerlas de la luz. No obstante, en la composición de estos vidrios existe una mayor proporción de cromo y la migración al medio puede ser más importante. La determinación comparativa de la cantidad de cromo, que migra al medio cuando un mismo producto se envasa en vidrio verde o transparente o en otro tipo de envase es también uno de los aspectos importantes que se abordan en este trabajo.

Por último, debe considerarse que el empleo de una regresión multivariante implica la utilización de numerosas variables predictoras, es de suponer que no todas estas variables aporten la misma información, por ello, en el capítulo VII se ha llevado a cabo una selección de las variables predictoras que realmente son necesarias para explicar los modelos construidos utilizando un algoritmo matemático denominado algoritmo genético, basado en la teoría de la evolución de las especies y que elige aquellas variables que realmente aportan información significativa.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

II. 1. DETERMINACIÓN DE CROMO A NIVEL DE TRAZAS.

Existen en la bibliografía un gran número de trabajos, que describen distintas técnicas para la determinación de cromo, lo que da cuenta del enorme interés despertado por este elemento en el campo del análisis químico.

Las técnicas espectrofotométricas de ultravioleta-visible han sido ampliamente utilizadas en la determinación de cromo, estando descritos varios métodos basados en reacciones de complejación [1-6] y oxidación [7-9]. Estos métodos presentan varios inconvenientes entre los que se encuentran la baja sensibilidad y la pobre selectividad ya que, la mayoría de los iones comunes actúan como interferentes y por ello requieren la adición de reactivos enmascarantes [2-3] como el ácido tartárico o en otras ocasiones es necesario llevar a cabo complejos procesos previos de separación [4].

La determinación de cromo en medio acuoso se lleva a cabo también mediante espectroscopía de absorción atómica. Siendo necesaria una etapa previa de preconcentración que puede ser realizada mediante diversas técnicas como coprecipitación con hidróxido de Fe(III) [10], adsorción de Cr(III) en una resina macroporosa [11] y extracción líquido-líquido [12] entre otras.

B. Griepink y otros [13] recogen una selección de técnicas empleadas para la determinación de cromo en diferentes tipos de agua publicadas entre 1975 y 1980. Estos autores hacen especial hincapié en las técnicas de pretratamiento y de muestreo. Entre las técnicas citadas además de la absorción atómica hay que mencionar quimioluminiscencia, cromatografía, análisis por activación de neutrones, espectrometría de masas y emisión con arco entre otras. Asimismo, el cromo puede ser determinado directamente en agua (sin ningún tratamiento previo) utilizando voltamperometría de preconcentración anódica [14] o polarografía [15].

II. 1. 1. Medidas de trazas metálicas por técnicas electroquímicas basadas en la adsorción de complejos.

Los métodos electroanalíticos en general, y en particular la voltamperometría de redisolución, suministran rutas muy sensibles para la cuantificación de numerosas trazas metálicas. Sin embargo, el comportamiento electroquímico de muchos iones metálicos de interés analítico hace difícil o imposible su cuantificación por voltamperometría de redisolución convencional. En los últimos años se han desarrollado métodos electroquímicos basados en los fenómenos de adsorción que exhiben numerosos compuestos orgánicos en algunos electrodos. En análisis de redisolución adsortiva los procesos de adsorción se llevan a cabo en la etapa de preconcentración. La acumulación de estos compuestos en la superficie del electrodo se realiza a circuito abierto o mediante la aplicación de un potencial adecuado al cual no se produzca reacción electroquímica. Tras un tiempo de equilibrio, se realiza un barrido de potencial anódico o catódico, dependiendo de las propiedades redox del compuesto. La existencia de gran variedad de sustancias que muestran esta tendencia a adsorberse, hacen que estas técnicas tengan una amplia utilización [16].

Procedimientos basados en acumulación adsortiva de complejos metálicos han sido desarrollados en los últimos años y ha sido probada su utilidad en la medida de ultratrazas de dichos metales. Estos desarrollos son resultado directo de las primeras observaciones de medidas polarográficas de numerosos metales en presencia de diferentes ligandos. La acumulación de un complejo en la superficie electródica se realiza controlando diversas variables (tiempo, potencial, velocidad de convección, etc.) en el electrodo de trabajo, normalmente un electrodo de gota colgante de mercurio. El control adecuado de estas variables posibilita obtener límites de detección muy bajos.

En medio acuoso el Cr(III) se encuentra principalmente como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, y $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y el Cr(VI) como CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La reducción polarográfica de los acuocomplejos de Cr(III) tiene lugar de modo irreversible y no es adecuada para la determinación de cromo mediante técnicas polarográficas. Sin embargo, la reducción de diversos quelatos de Cr(III) puede ser útil para su determinación analítica, aunque el potencial de reducción de dichos quelatos sea más negativo que el de los acuocomplejos

de Cr(III) y por lo tanto pueda existir interferencia de la reducción de los iones hidrógeno.

Un gran número de complejos del Cr(III) han sido estudiados mediante métodos polarográficos. La mayoría de los complejos de Cr(III) sufren un proceso de reducción en dos etapas en la superficie del electrodo de mercurio, dando lugar a dos ondas polarográficas. La primera onda corresponde a la reducción a Cr(II) y la segunda a cromo metal. El segundo paso a cromo metal es normalmente irreversible [17].

Los complejos de Cr(III) con uno o más ligandos básicos como el amoníaco, etilendiamina, y propilendiamina no dan una onda definida de reducción en disoluciones neutras pero sí en disoluciones ácidas. Tanaka y Sato [18] dedujeron que los complejos de Cr(III) con ligandos básicos se disocian en especies de Cr(II) y ligandos básicos libres. Los ligandos básicos liberados alcalinizan el medio en las proximidades del electrodo de trabajo, causando la formación de una capa insoluble de Cr(II) en su superficie. Esta capa inhibe el proceso posterior de reducción de especies de Cr(III). En medio ácido, por el contrario, la capa insoluble no se forma en la superficie del electrodo permitiendo la posterior reducción de los complejos de Cr(III).

Trabajos más recientes, emplean para la determinación de cromo técnicas basadas en los fenómenos de adsorción que exhiben complejos formados por el cromo con compuestos orgánicos como la dimetilglioxima [19].

Un procedimiento electroquímico muy sensible para la determinación de trazas de Cr(III) es el basado en la adsorción del complejo de Cr(III) con 2-(5'-bromo-2'-pyridylazo)-5-dietilamino-fenol (5-Br-PADAP) en electrodo de mercurio mediante voltamperometría de barrido lineal [20] o cronopotenciometría de adsorción derivada [21] incluyendo ambas técnicas una etapa previa de 80 y 40 minutos respectivamente, durante los cuales la muestra es calentada en baño de agua hirviendo para formar el correspondiente complejo de Cr(III).

Se han observado efectos catalíticos en presencia de nitrato [22, 23], cloruro [24], hidroxilamina [25], y lantánidos trivalentes [26, 27] en la reducción de varios complejos de cromo. Ejemplos del efecto catalítico ejercido por los iones nitrato son las

experiencias realizadas con los complejantes DTPA (ácido dietilentriamin-pentaacético) y TTHA (ácido trietilentetraamín-hexaacético).

El DTPA es elegido como agente complejante por varios investigadores [28-36]; Golimowski y otros [28] realizan un estudio de la acción catalítica de los iones nitrato en la reducción del complejo Cr(III)-DTPA, mediante voltamperometría cíclica, dicho efecto catalítico juega un papel importante a la hora de obtener mejores señales.

La reducción del complejo Cr(III)-DTPA tiene lugar en un sólo paso en el que se transfiere un único electrón dando un pico cuyo potencial de semionda de reducción es -1.22 V. En presencia de Cr(VI) tiene lugar una caída de la intensidad de corriente próxima a 0 V debido a la reducción de Cr(VI) a Cr(III), un segundo pico de reducción aparece en el mismo potencial que para el caso de la reducción del complejo Cr(III)-DTPA, cuya intensidad varía con la concentración de Cr(VI) de la misma manera, que con la concentración de Cr(III). Tiene lugar entonces la formación de complejos de Cr(III) con DTPA después de una reducción previa del Cr(VI) a potenciales más negativos que -0.05 V.

La formación de complejos con DTPA a partir de acuocomplejos de Cr(III) tiene lugar de manera lenta (unos 20 min). Es posible acelerar esta reacción calentando la disolución por encima de 70° C. Por otro lado, la formación del complejo Cr(III)-DTPA a partir de iones libres de Cr(III) provenientes de la reducción del Cr(VI) tiene lugar instantáneamente bajo condiciones polarográficas. Como la reducción de los acuocomplejos de Cr(III) en el electrodo de mercurio es irreversible, parece que la deshidratación de dichos acuocomplejos de Cr(III) es la etapa lenta determinante.

La respuesta a -1.22 V puede mejorarse en presencia de iones nitrato. Los iones nitrato oxidan químicamente al complejo Cr(II)-DTPA formado por reducción del complejo Cr(III)-DTPA dando como resultado un incremento en la intensidad de la corriente de reducción.

Boussermart y otros [29] emplean este mismo complejante para la determinación de cromo en agua de mar. Según estos autores el pico debido a Cr(VI) es estable mientras que, el correspondiente a Cr(III) es inestable, probablemente tiene lugar la

conversión del complejo de Cr(III) en un complejo electroquímicamente inerte después de un periodo de aproximadamente 30 minutos.

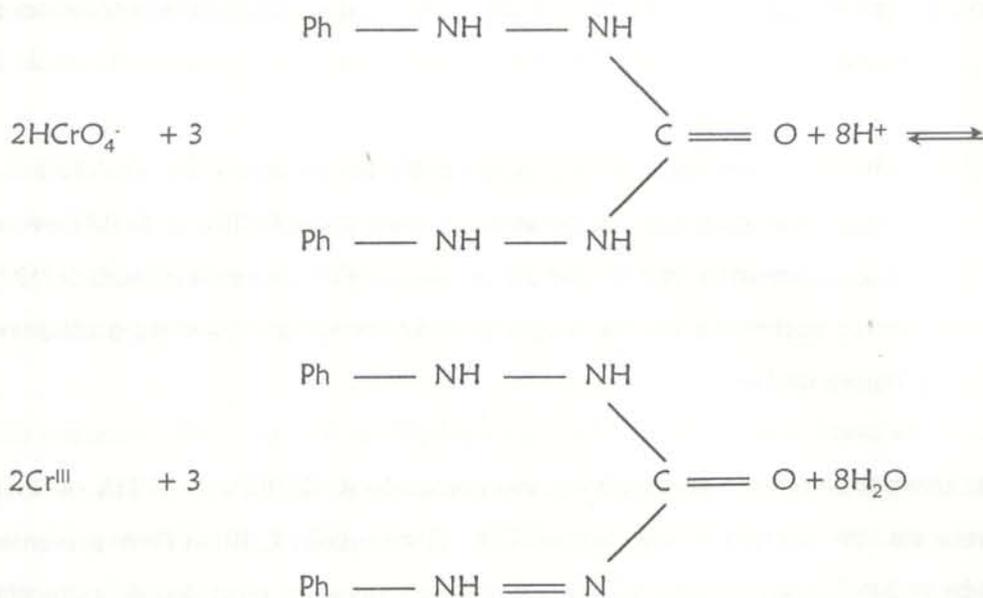
Otro compuesto empleado como ligando en la determinación de cromo es el TTHA. Se determinan con dicho complejante trazas de Cr(III) y Cr(VI) en agua, mediante voltamperometría diferencial de impulsos [37] y onda cuadrada [38] en ambas técnicas se aprovecha el efecto catalítico de los iones nitrato para obtener una importante mejora de la señal.

El comportamiento electroquímico del complejo de Cr(III) con TTHA es similar al que presentan los complejos de Cr(III)-DTPA. El complejo Cr(III)-TTHA presenta una etapa de reducción en la que se pone en juego un sólo electrón. El potencial de semionda correspondiente es de -1.17 V. Al igual que ocurría con el DTPA, el complejo Cr(III)-TTHA formado a partir de Cr(III) en forma de acuocomplejo, presenta un proceso de formación lento, mientras que el obtenido a partir del Cr(III) proveniente de la reducción de Cr(VI) se forma instantáneamente. Del mismo modo la respuesta se ve considerablemente incrementada en presencia de iones nitrato.

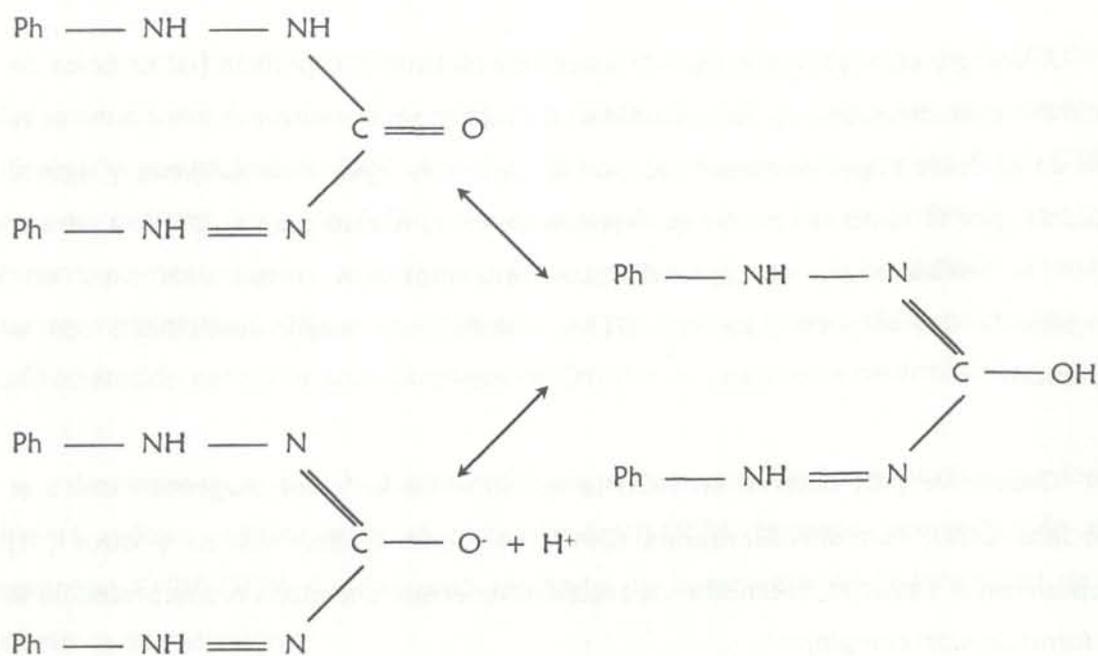
J. Wang y otros [39] emplean un nuevo complejante el cupferrón (sal amónica de la nitrosifenilhidroxilamina). La sensibilidad del método propuesto por estos autores se basa en el doble papel desempeñado por el cupferrón; agente complejante y agente oxidante, por lo tanto la función que ejercen los iones nitrato para el DTPA y para el TTHA la realiza ahora el cupferrón. Los resultados son comparados para este complejante con los obtenidos con DTPA, encontrando mayor sensibilidad con el cupferrón.

Cazeneuve [40] observó en 1900 la aparición de un color magenta cuando se mezclaba Cr(VI) con difenilcarbazida (DPCI) en medio ácido. Willems y otros [41] propusieron el siguiente mecanismo de reacción, en el que una etapa redox precede a la de formación del complejo:

1ª Etapa: En medio ácido, la difenilcarbazida es oxidada a difenilcarbazona (DPCO) por las especies de Cr(VI) mediante un proceso en el que se transfieren dos electrones:



La DPCO tiene propiedades ácidas ($\text{pK}_a = 9.2$) de acuerdo con el equilibrio tautomérico:



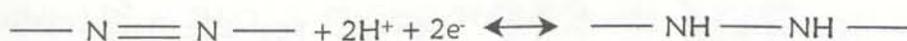
Este primer paso depende del pH del medio y de la concentración de las especies reactivas.

2ª Etapa: La DPCO y el Cr(III) reaccionan para formar especies cargadas positivamente:



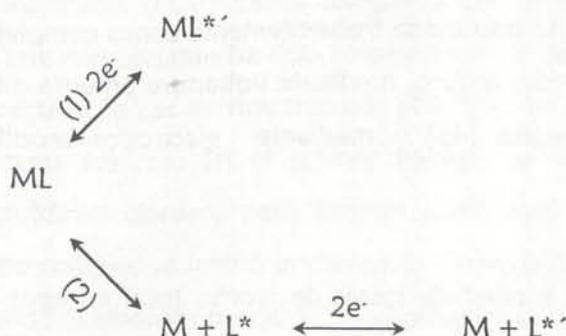
$n = 1$ ó 2 ; $\text{DPCO}^* = \text{DPCO}$ desprotonada. Esta reacción tiene lugar debido a que la formación del complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$ es lenta.

En el rango de potenciales comprendido entre -0.4 y 0.2 V, el complejo de Cr(III) con DPCO y la DPCO libre presentan ambos una curva de reducción gobernada por difusión. Para ambas especies se intercambian dos electrones y dos protones. Como el Cr(III) no puede reducirse en este rango de potenciales, la reacción electroquímica que tiene lugar debe ser la siguiente:



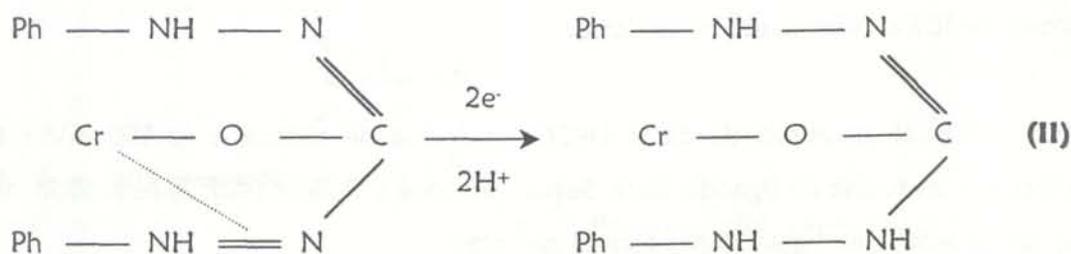
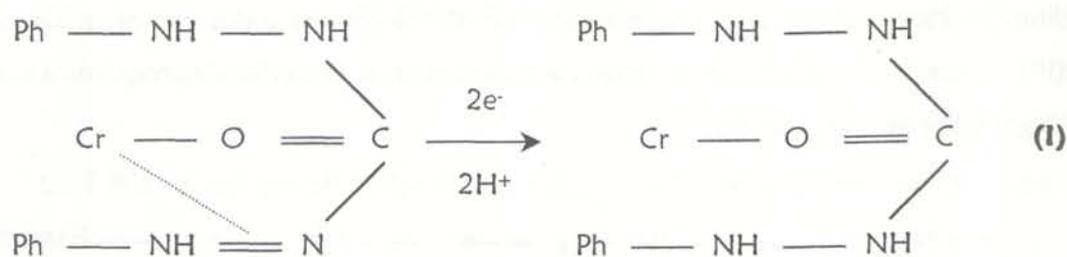
El comportamiento de DPCI y DPCO libres en voltamperometría cíclica con electrodo HMDE confirma este mecanismo.

El potencial de semionda de la DPCO en forma de complejo es 150 mV más catódico que en forma de ligando libre. Según Florence y Bellew [42], la reducción del grupo azo puede tener lugar de dos formas distintas:



En el primero de los mecanismos propuestos, el metal permanece en forma de complejo, mientras que en el segundo, el complejo metálico se disocia en el electrodo antes de la etapa de reducción. La diferencia de los $E_{1/2}$ del ligando libre y del ligando en forma de complejo debería ser independiente del pH si el proceso tuviera lugar según el primero de los mecanismos propuestos, mientras que debería variar en 30 mV pH^{-1} si la reacción transcurriera a través del segundo de los mecanismos.

Experiencias realizadas previamente [43] indican que el potencial de semionda no varía con el pH en el rango comprendido entre 2 y 5, lo cual indica que el primer mecanismo es aplicable a través de una de las dos reacciones siguientes:

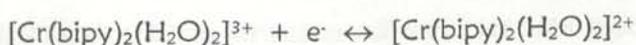
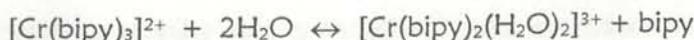
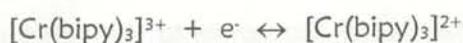


La DPCI también ha sido usada frecuentemente como complejante del cromo para su determinación en medio acuoso, mediante voltamperometría diferencial de impulsos con electrodo de mercurio [43] y mediante electrodos modificados de pasta de carbono [44].

La determinación a nivel de trazas de cromo total en agua de fuentes naturales puede realizarse directamente después de la acumulación del complejo Cr(III)-2,2-bipiridina en un electrodo de mercurio [45], empleando en este caso iones nitrito como agentes catalíticos. Se determina mediante este método la concentración total de cromo presente en las muestras al poseer el mismo comportamiento el Cr(III)

que el Cr(VI). Aparentemente, el Cr(VI) en el complejo Cr(VI)-bipiridina es reducido a Cr(III) al potencial inicial lo cual permite la acumulación del complejo de Cr(III).

Algunos autores como Barker [46], Tucker [47], y Soignet [48] han estudiado extensivamente el comportamiento electroquímico del complejo tris (2,2'-bipiridina) Cr(III), $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$, en soluciones acuosas. En el proceso de reducción del complejo $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$, se observan cuatro ondas, mediante técnicas polarográficas convencionales. El complejo se reduce en la superficie del electrodo de mercurio dando las correspondientes especies de Cr(II), las cuales sufren una serie de reacciones de modo que cualquier especie de $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ que no haya sufrido reducción es convertida en $[\text{Cr}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. El mecanismo de reacción propuesto para explicar el proceso de reducción del complejo de Cr(III) a complejo de Cr(II) fue el siguiente:



Las dos reacciones electroquímicas del mecanismo anterior son reversibles y en las dos tiene lugar la transferencia de un solo electrón.

El violeta de pirocatecol (PCV) forma complejos con gran número de metales, entre ellos el cromo. Este complejante ha sido empleado en la determinación de cromo mediante técnicas espectroscópicas en dos trabajos [49, 50]. En ambos casos el estado de oxidación del cromo fue +3. En el primer trabajo, se empleó un surfactante catiónico, el N-cetilpiridinio cloruro, para formar junto con el PCV un complejo ternario. En el segundo trabajo, se formó el complejo Cr(III)-PCV en tampón acetato a un pH de 5.5 calentando la disolución a 90 °C. Vukomanovic y col. [51] intentaron, en estas condiciones, obtener un complejo Cr(III)-PCV electroactivo pero no lo lograron. Sin embargo, encontraron que el Cr(VI) podía ser determinado mediante DPAdSV en tampón acetato empleando PCV como complejante. El PCV presenta, en estas

condiciones, un pico de reducción a -0.53 V. La adicción de Cr(VI) provoca la disminución de este pico y la aparición y aumento de un nuevo pico a -0.73 V. El aumento de este segundo pico cesó cuando la relación de concentraciones de Cr(VI) y PCV fue aproximadamente equimolecular lo cual indica que se trata de un complejo 1:1. Bajo estas condiciones específicas no se encontró ningún pico de reducción cuando se añadía Cr(III). Esto podría indicar que el Cr(III) no se compleja con el PCV o que si lo hace el complejo formado no se adsorbe en el electrodo de mercurio o simplemente no es reducible. Parece claro que aunque el Cr(VI) es la especie que se añade y que la que produce respuesta electroquímica, no es cierto que el complejo formado sea de Cr(VI). Es bien conocido [52] que el Cr(VI) es reducido por el Hg(0) a Cr(III) y que en la formación de complejos de cromo con DTPA, cupferrón o TTHA [29, 38, 39] la especie de cromo que interviene es el Cr(III) que proviene de la reducción electroquímica del Cr(VI) durante la etapa de acumulación. El complejo así formado resulta ser electroactivo. Por lo tanto, puede admitirse que el comportamiento del cromo en presencia de PCV es idéntico que para los otros agentes complejantes. Esta característica puede emplearse para la determinación selectiva de Cr(VI) o bien para la especiación, aunque para llevar a cabo la especiación sería necesaria una etapa previa de oxidación para tener todo el cromo en forma de Cr(VI), siendo necesarias por lo menos dos etapas para la especiación de cromo. En una primera se determinaría el contenido total de cromo en forma de Cr(VI) después de oxidar a la muestra, en una segunda se determinaría el Cr(VI) y finalmente el Cr(III) se calcularía por diferencia. De esta manera se incrementa el tiempo de trabajo y de manipulación de la muestra y además el cálculo de la concentración de Cr(III) lleva asociado más error al obtenerse por diferencia de dos medidas experimentales.

II. 1. 2. Especiación de cromo a nivel de trazas.

El problema de la especiación de cromo ha sido abordado por gran número de investigadores empleando distintas técnicas lo que da cuenta del gran interés y de la actualidad que tiene el problema de la especiación de cromo.

Entre los diversos métodos que existen en bibliografía se encuentran aquellos que se basan en la determinación espectrofotométrica del complejo coloreado que se forma al añadir Cr(VI) a una disolución que contiene 1, 5-difenilcarbazida [53, 54] cuyas etapas

de formación ya han sido descritas en la sección anterior. Para la especiación de cromo en los trabajos citados son necesarias etapas previas a la determinación espectrofotométrica de separación y preconcentración como columnas cromatográficas [53] que contienen complejantes selectivos de Cr(III), o bien extracción del complejo en disolventes orgánicos [54].

Se han empleado técnicas más sensibles para la especiación de cromo como la espectrometría de absorción atómica de llama o electrotérmica (ETAAS) [55-68], análisis por activación de neutrones [69] y espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) [70]. En todos los casos la muestra debe someterse a complejas etapas de separación y preconcentración entre las que se encuentra la formación de complejos de cromo con distintos complejantes y su posterior extracción en disolventes orgánicos [55-58, 70] o bien la adsorción de estos en filtros de membrana solubles [59, 60]. En otros casos los complejos se forman en columnas especialmente diseñadas [61-65] o en el propio reactor donde tiene lugar la preconcentración de la especie de cromo [66, 67]. Otro trabajo describe la preconcentración de cromo mediante una coprecipitación de Cr(III) con fosfato de Ga(III) o con $Pb(PCD)_2$ (PDC = pirrolidinditiocarbamato) previa al proceso de determinación [68, 69]. En todos los casos citados la especiación se realiza siempre en dos etapas. En la primera de ellas se determina la concentración de una de las especies de cromo, en la segunda se determina el contenido total de cromo después de someter a la muestra a un proceso de oxidación y finalmente se determina la concentración de la otra especie por diferencia.

En todas las técnicas citadas hasta ahora en este apartado la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) se realiza empleando complejos sistemas de preconcentración y separación. Además es necesaria una etapa de oxidación de la muestra para la determinación de una de las especies por diferencia entre la concentración total de cromo y la concentración de la otra especie. Todos estos pasos previos a la determinación aumentan el tiempo de análisis y de manipulación de la muestra siendo por ello fuentes considerables de error.

En los últimos años está tomando importancia el empleo de técnicas acopladas para llevar a cabo la especiación de cromo al resultar más selectivas y sensibles. Entre estas se encuentra la cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada distintos sistemas de detección [71-77], entre los que se encuentra el ICP [71-73], la

espectroscopía de absorción atómica [72, 73] y la espectrofotometría UV-visible [74-77]. Estas técnicas permiten la especiación de cromo sin necesidad de llevar a cabo la oxidación de la muestra y calcular la concentración de una de las especies por diferencia. Sin embargo siguen siendo necesarias complejas etapas de preconcentración en disolventes orgánicos [75] o una extracción en fase sólida acoplada a la cromatografía líquida [73, 74]. En otras ocasiones se requiere un proceso previo de formación del complejo de cromo que luego queda retenido en la columna cromatográfica [76, 77]. Para obtener buenos límites de detección es necesario acoplar técnicas de detección de elevado coste como son el ICP [71, 73] y la espectroscopía de absorción atómica [72, 73] ya que aquellas que emplean como técnica de detección la espectroscopía de UV-visible [74-77] alcanza límites de detección de unos pocos ppm para ambas especies de cromo. Estas técnicas no satisfacen entonces todos los requerimientos para el análisis rutinario principalmente debido a su complicado diseño, tiempo de consumo y la necesidad de emplear instrumentos de detección de elevado coste si se quieren obtener límites de detección bajos.

Las técnicas electroquímicas también han sido empleadas para la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI). La especiación de cromo mediante técnicas electroquímicas se lleva a cabo en varias etapas. En una primera etapa se determina el contenido de Cr(VI) mediante DPAdSV. En una segunda etapa se oxida la muestra para tener todo el cromo en forma de Cr(VI) y se determina este por DPAdSV. El contenido en Cr(III) se calcula finalmente por diferencia.

La primera de estas etapas se realiza empleando complejantes selectivos como el cupferrón [39] o el PCV [51] que únicamente forman complejos electroactivos con el Cr(III) que proviene de la reducción electroquímica del Cr(VI) y no los forman con el Cr(III) libre presente en la muestra, o bien, empleando complejantes como el DTPA [29, 30, 33] que, si bien forma complejos tanto con el Cr(III) que se obtiene de la reducción del Cr(VI) durante la etapa de acumulación como con Cr(III) libre, el complejo formado con este último es inestable y la señal de reducción decrece con el tiempo hasta que desaparece transcurrido un tiempo aproximado de 30 minutos.

Existen varios trabajos que determinan de forma específica una de las especies empleando electrodos fabricados de modo que sólo una de las especies de cromo resulte electroactiva [78-81].

II. 1. 3. Determinación de cromo a nivel de trazas en muestras reales.

Todas las técnicas citadas anteriormente han sido empleadas para la determinación de cromo en muestras reales, muestras acuosas en su mayoría. La especiación en muestras reales siempre va acompañada de procesos de tratamiento de la muestra como etapas de preconcentración, separación, etc. muy laboriosas y que en ocasiones no resuelven el problema de la especiación en un medio real como puede ser el agua de mar [76] donde la salinidad de esta afecta al sistema de medida.

Las técnicas electroquímicas se han empleado para la determinación directa de cromo, sin ningún tipo de pretratamiento de la muestra, en distintos tipos de agua como agua de mar [28-30, 33], de río y grifo [36] empleando DTPA como complejante. Otros complejantes empleados en el análisis de muestras reales mediante técnicas electroquímicas son el TTHA [37, 38], la bipyridina [45, 82] y el PCV [51].

A pesar de la alta sensibilidad de las técnicas electroquímicas basadas en la adsorción de complejos, apenas han sido empleadas en la determinación de cromo en muestras más complejas que las acuosas como puede ser el vino, donde la determinación de cromo ha venido realizándose tradicionalmente mediante técnicas espectroscópicas [83, 84]. Están descritos sin embargo algunos trabajos en los que se utiliza la voltamperometría de onda cuadrada [85, 86].

Existen varios medios donde la presencia de cromo es importante como es el agua residual de peletera donde es particularmente interesante la especiación de cromo. En este tipo de muestras tampoco se han empleado técnicas electroquímicas para la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI). Stein y col. [87] llevan a cabo la especiación de cromo en muestras de este tipo de vertido industrial empleando diferentes técnicas que incluyen laboriosos procesos de digestión, extracción, intercambio iónico, centrifugación y ultra-filtración. Los autores no fueron capaces de dar los resultados cuantitativos exactos para las diferentes especies porque los distintos métodos empleados modificaban el estado de equilibrio de la muestra.

II. 2. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES.

En cualquier procedimiento analítico en el que se trata de obtener una respuesta relacionada con el analito de interés, es de gran utilidad conocer y controlar los parámetros o variables experimentales que intervienen en ese proceso. Algunos de estos parámetros son controlables, mientras que otros no lo son. Con el fin de mejorar la respuesta analítica de una sustancia es importante tratar sólo aquellos que tienen mayor influencia en la variable respuesta y pueden ser controlados por el investigador.

Es especialmente importante en el análisis de trazas realizar un proceso de optimización y concretamente en la voltamperometría de redisolución adsorbtiva (ASV) donde la respuesta está fuertemente condicionada por el valor de las variables experimentales.

II. 2. 1. Diseño de Experimentos.

Uno de los métodos que existen para llevar a cabo la optimización de variables experimentales es el diseño de experimentos, que consiste en una serie de pruebas en las cuales se introducen cambios deliberados en los factores que se intentan optimizar, de manera que sea posible observar e identificar los efectos producidos en la variable respuesta. Se entiende por efecto de un factor el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor. En algunos experimentos puede encontrarse que la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma en todos los niveles de los otros factores. Cuando esto ocurre existe una interacción entre los factores, y en estos casos los diseños factoriales son más eficientes que la optimización de cada factor por separado, la cual no permitiría detectar las interacciones entre factores.

Para poder realizar una interpretación del modelo diseñado, es necesario llevar a cabo el llamado análisis de la varianza (ANOVA). La interpretación de los resultados obtenidos con este método depende del tipo de factores utilizados en el diseño, fijos, aleatorios o mixtos.

Los diseños factoriales son particularmente útiles en las primeras etapas del trabajo experimental. Son ampliamente utilizados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de éstos sobre una respuesta [88]. Estos diseños requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, pueden indicar tendencias y así determinar una dirección prometedora para futuros experimentos [89].

Para realizar un diseño factorial general, el investigador selecciona un número fijo de "niveles" para cada una de un conjunto de variables y luego hace experimentos con todas las combinaciones posibles. Si hay l_1 niveles para la primera variable, l_2 para la segunda, ..., y l_k para la k -ésima, el conjunto de todas las $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ condiciones experimentales se llama diseño factorial.

Dentro de los diseños factoriales merece la pena mencionar los diseños en los que se tienen K factores con dos niveles cada uno. En este caso el diseño completo requiere $2 \times 2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^K$ observaciones y se conoce como diseño factorial 2^K . Cada uno de los K factores se estima en dos niveles que normalmente se llaman "inferior" y "superior", realizando n réplicas en cada una de las combinaciones tratadas. El modelo

estadístico de este diseño incluye K efectos principales, $\binom{K}{2}$ interacciones de dos

factores, $\binom{K}{3}$ interacciones de tres factores, ..., y 1 interacción de K factores. El modelo

completo contiene 2^{K-1} efectos.

Con los resultados obtenidos en el análisis de la varianza es posible conocer el valor estadístico de la distribución F que se utilizará para interpretar el modelo diseñado. El valor F_0 se obtiene al dividir la suma de cuadrados de cada efecto (SC) entre la suma de cuadrados del error (SC_E)

$$F_0 = SC / SC_E \quad (1)$$

El test de hipótesis aplicado tiene como hipótesis nula H_0 : no existe efecto del factor, frente a la alternativa H_a : existe efecto, siendo su región crítica $F_0 > F_{tab}$. Los valores de F se encuentran tabulados (F_{tab}) y dependen del nivel de significación fijado en el modelo, y de los grados de libertad del numerador y denominador de la ecuación (1). De esta manera si el valor de F_0 , para uno de los factores o interacciones, es mayor que el valor F_{tab} se dice que el factor o la interacción es significativo, o lo que es lo mismo, un cambio en los niveles del factor provoca un cambio en la respuesta obtenida. Como el valor de F_{tab} está relacionado con el valor de P_{actual} , en muchas ocasiones se muestra este valor en la tabla de la ANOVA, de tal manera que si P_0 de un factor es menor que el valor de P fijado para calcular F_0 , el factor es significativo.

Un motivo de preocupación en el uso de diseños factoriales de dos niveles es la suposición de linealidad en los efectos de los factores. Para comprobar esta linealidad se define el coeficiente de determinación (R^2) mostrado en el análisis de la varianza y que se denomina como la proporción de variabilidad de los datos explicada por el modelo de regresión construido con los puntos experimentales. Para calcular R^2 , la suma total de cuadrados (SC_T) se descompone en la suma de cuadrados de regresión (SC_R) y en la suma de cuadrados de error (SC_E) de tal manera que

$$R^2 = SC_R / SC_E \quad (2)$$

Es evidente que $0 < R^2 \leq 1$, sin embargo, hay que decir que la estadística siempre es posible hacerla igual a 1 agregando, simplemente, el suficiente número de términos al modelo. Para solucionar esto se define un nuevo valor que se denomina coeficiente de determinación ajustado (R^2_{Adj}) y se obtiene

$$R^2_{Adj} = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p} \right) (1 - R^2) \quad (3)$$

donde n es el número de puntos experimentales, p es el número de réplicas en el punto central y R^2 es el coeficiente de determinación. La ventaja de R^2 ajustada es que no aumenta automáticamente cada vez que se introduce una nueva variable de regresión al modelo y permite comparar el valor de R^2_{Adj} de modelos con distinto número de datos.

Por supuesto, es innecesaria la linealidad perfecta, y el sistema 2^K funcionará bastante bien incluso cuando la suposición de linealidad se cumpla sólo de manera aproximada. Existe, sin embargo, un método para replicar ciertos puntos en un diseño factorial 2^K , lo cual protegerá contra la curvatura además de permitir obtener estimaciones de error independientes. Dicho método consiste en agregar puntos centrales al diseño, para lo cual se hacen n_c réplicas en los puntos $x_i = 0$ ($i=1, 2, \dots, K$), los valores de estos puntos están comprendidos entre los valores superior e inferior elegidos al comienzo del diseño. Un motivo importante para agregar las réplicas en el centro del diseño es que los puntos centrales no influyen en las estimaciones usuales de los efectos de un diseño. Si suponemos un diseño con n_c réplicas en el punto central, llamamos \bar{y}_F al promedio de las respuestas de las réplicas en los puntos factoriales, e \bar{y}_C al promedio de las respuestas de las n_c réplicas en el punto central (teniendo en cuenta que los puntos centrales también forman parte del diseño experimental). Si la diferencia $\bar{y}_F - \bar{y}_C$ es pequeña, entonces la respuesta experimental en el punto central se encuentra en el plano que pasa por la respuesta en los demás puntos factoriales del diseño (o cerca de él) y no hay curvatura. Por otro lado, si esa diferencia es grande, entonces existe curvatura. El hecho de añadir réplicas en los puntos centrales de un diseño permite descomponer la suma de cuadrados del error (SC_E) en las siguientes dos componentes

$$SC_E = SC_{PE} + SC_{LOF} \quad (4)$$

donde SC_{PE} es la suma de cuadrados atribuibles a un error experimental "puro" y SC_{LOF} es la suma de cuadrados atribuibles a la falta de ajuste del modelo. Hay que destacar que el hecho de descomponer SC_E implica la aceptación de dos hipótesis de trabajo:

Hipótesis nula (H_0): El modelo se ajusta a los datos

Hipótesis alternativa (H_a): El modelo no se ajusta a los datos.

con lo cual, si $F_0 = (SC_{LOF} / SC_{PE}) > F_{tab}$, se rechaza la hipótesis de idoneidad del modelo. Este modelo debe ser abandonado y buscar otro que resulte más apropiado.

En muchas ocasiones no sólo se pretende conocer cuales son las variables que intervienen en un proceso y sus interacciones, sino que también es importante conocer la relación que existe entre ellas y la respuesta con el fin de optimizar esa respuesta, es

decir, encontrar unos valores de las variables para los cuales la respuesta es máxima. Para este objetivo se utiliza la metodología de superficies de respuesta. Se trata de un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales en una respuesta de interés influyen diversas variables, y el objetivo es optimizar dicha respuesta.

Estas superficies de respuesta se construyen a partir de la ecuación obtenida mediante el análisis de la regresión de los datos experimentales. Para visualizar mejor la forma de una superficie de respuesta, a menudo se usan los contornos de dichas superficies. Cada contorno corresponde a una altura específica de la superficie de respuesta. La función que relaciona los factores influyentes con la respuesta en un diseño factorial es un polinomio de primer grado. Cuando existe factor curvatura en un diseño factorial, indica que los puntos experimentales no se ajustan a una superficie plana por lo que debe usarse un polinomio de segundo grado o mayor para obtener la función de aproximación.

Cuando se intenta ajustar superficies de respuesta es importante elegir adecuadamente el diseño experimental ya que existen varios. Algunas de las características de un diseño de superficies de respuesta son: proporciona una distribución razonable de puntos de datos, permite investigar la idoneidad del modelo incluyendo la falta de ajuste, no requiere un gran número de experimentos, no requiere demasiados niveles de las variables independientes, etc. El diseño más utilizado para ajustar superficies de respuesta de segundo orden es el diseño central compuesto, que consiste en un diseño 2^k , aumentado por $2k$ puntos axiales $(0 \pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, 0 \pm \alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, 0 \pm \alpha, \dots, 0)$ y n_c puntos centrales (figura II. 2. 1. 1). El valor α en un diseño central compuesto rotatable se define como:

$$\alpha = (n_f)^{1/4} \quad (5)$$

donde n_f es el número de puntos en la porción factorial del diseño. La rotabilidad es una propiedad muy importante en la elección del diseño; un diseño rotatable tiene la propiedad de la isovarianza, es decir, la varianza en la respuesta es invariante por rotaciones en el espacio de los experimentos. Esto es interesante ya que la finalidad de este método es la optimización y se desconoce el óptimo antes de comenzar el

experimento, por tanto tiene sentido usar un diseño que proporcione estimaciones igualmente precisas en todas las direcciones.

La utilización de un experimento diseñado para la determinación y cuantificación de cualquier especie, y más si se quiere determinar concentraciones bajas, permite obtener señales de la especie que se analiza varias veces superiores a las que se lograrían en una experiencia no diseñada, con lo cual el límite de detección que se obtiene disminuye considerablemente. Asimismo, el diseño experimental también permite optimizar las variables que intervienen en numerosas técnicas instrumentales tan usuales como cromatografías, espectrofotometrías, técnicas electroquímicas, etc.

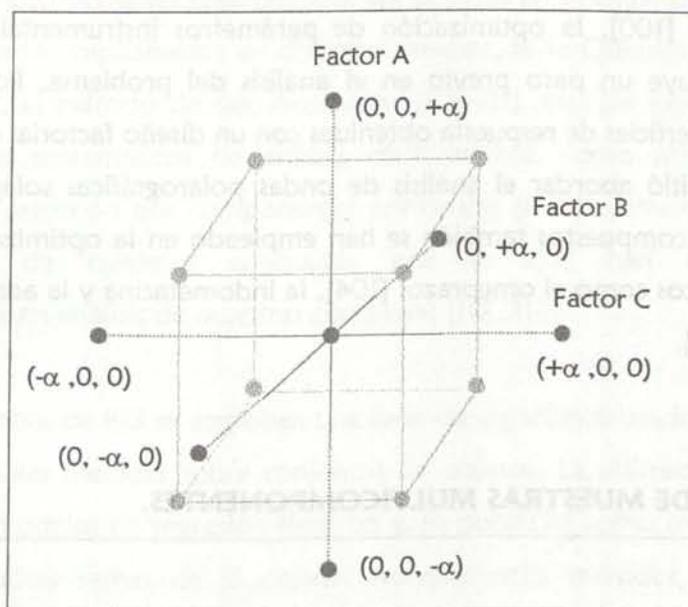


Figura II. 2. 1. 1. Puntos experimentales de un diseño central compuesto de tres factores.

Dentro del campo de la Química existen ejemplos muy diversos en los que se aplican experimentos diseñados. La bibliografía que existe al respecto es muy amplia, comprendiendo trabajos de muy distintas características. Para hacerse una idea de la aplicabilidad de estos diseños existen monografías [90-92] donde se contabilizan más de 400 citas. Efectivamente, en los últimos años es bastante usual utilizar la metodología del diseño experimental en técnicas como cromatografía líquida de alta resolución [93-95], absorción atómica [96-98], etc.

Sin embargo, esta metodología no está muy generalizada dentro de las técnicas electroquímicas, aunque sí se conocen algunos ejemplos en los que se optimizan parámetros típicos de la instrumentación electroanalítica como velocidad de barrido, amplitud de impulso, tiempo de duración del impulso, etc., y por otra parte otro tipo de parámetros experimentales más relacionados con el tratamiento de la muestra problema como pH, concentración de electrolito soporte, etc. Así, en la determinación de Cu(II) [99], Ni(II) [100, 101] y Cr(VI) [102], con un agente complejante, por voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución adsortiva se emplearon diseños factoriales y centrales compuestos de dos niveles para optimizar el potencial y el tiempo de acumulación, la concentración de complejante [99-101] y el pH [102] con lo que se llegó a límites de detección de 10^{-9} , 10^{-10} y 3.17×10^{-9} mol dm⁻³, respectivamente. En algunos casos [100], la optimización de parámetros instrumentales de la técnica empleada constituye un paso previo en el análisis del problema. Por otra parte, el estudio de las superficies de respuesta obtenidas con un diseño factorial de tres factores y tres niveles permitió abordar el análisis de ondas polarográficas solapadas [103]. Los diseños centrales compuestos también se han empleado en la optimización de la señal de pico de fármacos como el omeprazol [104], la indometacina y la acetaminofén [105] y la rifamicina [106].

II. 3. ANÁLISIS DE MUESTRAS MULTICOMPONENTES.

En el campo de la Química analítica, un problema frecuente es el análisis de mezclas multicomponentes en las cuales es necesario evaluar el contenido de cada uno de los componentes. Por tanto, resulta muy útil la utilización de un método de análisis capaz de determinar simultáneamente la concentración de distintos analitos en una muestra. Sin embargo, en ocasiones no se puede evitar la aparición de señales solapadas debidas a cada uno de los componentes presentes en el problema, esto da lugar a interferencias más o menos importantes que impiden la resolución de la mezcla. Para abordar el problema del solapamiento de señales se puede intentar un tratamiento químico de la muestra que permita la resolución de las señales, o se puede abordar el problema mediante estrategias instrumentales o matemáticas.

El tratamiento químico de las muestras consiste, generalmente, en la formación de un complejo estable cuya señal aparezca más o menos diferenciada de las del resto de analitos, o en la adición de algún reactivo que inhiba la respuesta de alguno de los componentes de tal manera que no aparezca su señal. Sin embargo, cuando se utilizan técnicas electroquímicas no siempre es posible ni deseable utilizar esta metodología, y especialmente cuando se trabaja con especies a nivel de trazas, ya que la adición de reactivos al problema puede suponer un aumento de impurezas en el medio que produzcan nuevas señales y por tanto nuevas interferencias.

Entre los modelos matemáticos más usados en la resolución de señales solapadas en muestras multicomponentes cabe destacar los basados en el empleo del filtro Kalman [107, 108], utilizado ampliamente en distintos campos de la Química, la transformada de Fourier [109], el método de deconvolución [109-111], etc. De especial importancia son los métodos matemáticos de análisis multivariante, como mínimos cuadrados parciales (PLS) y regresión por componentes principales (PCR), entre otros, basados en generalizaciones de mínimos cuadrados por lo que han sido empleados satisfactoriamente en análisis de muestras complejas [112, 113].

Con el nombre de PLS se engloban una serie de algoritmos usados para relacionar bloques de variables medidas sobre conjuntos de objetos. La utilización de PLS en la construcción de modelos de regresión tiene un gran potencial como método de análisis de datos en muchas ramas de la ciencia. Aunque estos métodos no fueron muy utilizados inicialmente, en los últimos años están gozando de gran aceptación entre los científicos.

Los primeros trabajos con PLS fueron llevados a cabo por el Profesor Herman Wold [114, 115] en distintas universidades de Suecia. El desarrollo de estos métodos fue un proceso muy largo, en el cual los diferentes aspectos del nuevo método fueron extraídos como consecuencia de intentar mejorar otros métodos existentes por refinamiento de estos, a la vez que se intentaba solventar los errores observados durante este proceso.

En 1964 aparece el algoritmo NIPALS [114, 115] (mínimos cuadrados parciales iterativos no lineales). El algoritmo NIPALS fue utilizado también en el cómputo de componentes principales y básicamente es una secuencia iterativa de regresiones de

mínimos cuadrados ordinarios. La combinación de los métodos de regresión y los NIPALS llevó a una primera forma de PLS. En los años 70 se introducen los métodos PLS (mínimos cuadrados parciales) [116] como un mecanismo para el modelado de trayectorias. Estos métodos están diseñados en términos de bloques de variables observables; cada bloque está representado aproximadamente por variables latentes no observables experimentalmente y que son combinaciones lineales de las variables observables. El peso o loading de cada variable original en la variable latente es su coeficiente en la combinación lineal. Una de las principales propiedades de los PLS es que no exige una determinada relación entre el número de objetos y el número de variables. El modelo PLS, al ser un modelo de regresión lineal, es semejante a otros métodos de regresión lineal como la regresión sobre componentes principales (PCR), la regresión ridge (RR) y la regresión múltiple lineal por pasos (SMLR), en el sentido de que conduce a estimaciones sesgadas, a diferencia de la regresión múltiple por mínimos cuadrados (MLR). También comparte con las anteriores el hecho de construir modelos con una capacidad predictiva lo más estable posible.

El PLS comienza aplicarse en Química a finales de los 70. Los primeros campos en que se utilizaron estos modelos fueron en la Química Orgánica y Analítica, que se caracterizan por su producción de datos multivariantes y su escasez de modelos físicos que los expliquen. Como consecuencia de esto, otros campos relacionados con la Química como Biología, Medicina, Biotecnología, etc. se vieron afectados por el uso de estos modelos. El primer trabajo en Química que hace referencia al PLS fue elaborado por Gerlach, Kowalski y Wold [117]. El principal interés del PLS en aplicaciones químicas fue el hecho de realizar la regresión entre dos bloques de variables. Otra importante razón para el uso de PLS en Química es que permite la sustitución de los métodos univariantes de análisis clásicos, basados en hipótesis sobre la distribución de los residuos y regresiones lineales, por métodos multivariantes más adecuados a las técnicas instrumentales (cromatografía, espectrofotometría, etc.). Las primeras publicaciones de PLS en Química orgánica y analítica aparecen en 1983, donde Martens y col. [118, 119] usan PLS para relacionar variables sensoriales con variables químicas en muestras de alimentos.

El resultado de una regresión PLS puede expresarse a través de la ecuación:

$$Y = XB + F \quad (6)$$

donde:

Y: matriz de concentraciones (N×J)

X: matriz de intensidades (N×K)

B: matriz de los coeficientes de regresión PLS (K×J)

F: matriz de los residuos (N×J)

N: número de objetos o muestras

K: número de variables predictoras

J: número de respuestas

Por lo general, la casualidad no se considera en la construcción de un modelo de regresión PLS, pero las variables que van a ser predichas se colocan en el bloque dependiente. Si la predicción no se desea, el bloque con el mínimo rango esperado se postula como dependiente por razones prácticas. Cuando no se conocen modelos físicos que relacionen las variables independientes y dependientes, el PLS puede utilizarse como un modelo de exploración, este es el caso de la Biología, Medicina y otros campos afines.

Los conceptos de variables observables o experimentales y variables latentes son la base de un razonamiento multivariante, por lo tanto también lo son del PLS. Las variables observables son las que se obtienen a partir de una medida directa, en nuestro caso las intensidades registradas a ciertos potenciales. Las variables latentes son intuitivas, ocultas y resumidas y no son medidas directamente, y son combinaciones lineales de las variables originales. En una situación univariante, la distinción entre variables latentes y observables no tiene sentido, sólo aparecen estos conceptos en situaciones multivariantes.

En PLS la capacidad de predicción se evalúa por validación cruzada y el número de variables latentes a considerar es el que hace máxima la varianza en predicción. Maximizar la varianza equivale a minimizar PRESS, lo que depende del número de variables latentes "k" usando la fórmula

$$\text{PRESS}(k) = \sum_{i=1}^m (c_i - \hat{c}_{k/i})^2 \quad (7)$$

donde c_i es el vector de concentraciones correspondiente a la i -ésima muestra y $\hat{c}_{k/i}$ es el vector de concentraciones estimadas con el modelo PLS de "k" variables latentes construido sin la i -ésima muestra.

PRESS es entonces, una estimación del error promedio esperado en predicción. En la práctica se obtiene una estimación más estable, si en lugar de eliminar sólo una muestra para calcular la concentración con "k" variables latentes, se cancela una fracción más alta de las muestras de calibrado, por ejemplo la tercera o cuarta parte de las muestras.

Lanteri [120] ha demostrado la enorme importancia de la validación cruzada completa comparada con la usada validación cruzada parcial [121, 122]. En otras palabras se necesita que en el proceso de cálculo del modelo PLS de ninguna forma intervenga el grupo de cancelación, ni siquiera a través de un autoescalado inicial que afecte a todas las muestras. Llamamos PLSC al método PLS realizado con validación cruzada completa.

En los últimos años, aparecen en la bibliografía numerosos trabajos sobre la aplicación de PLS en técnicas cromatográficas, espectroscópicas, electroquímicas, etc., principalmente en la determinación conjunta de varios analitos en mezclas multicomponentes obteniendo un resultado satisfactorio. Recientemente, en el análisis de espectroscopía IR existen varios ejemplos de aplicación de estos métodos, así Jouanrimbaud y col. [123] realizan un estudio comparativo de distintos métodos de calibración (PCR, PLS, MLR) con y sin selección de variables, sobre datos obtenidos por IR en muestras farmacéuticas. Otro estudio comparativo [124] entre los métodos MLR y PLS fue llevado a cabo sobre datos espectroscópicos obtenidos del número de hidroxilos de cierto polímero. Por otra parte, Shaffer y col. [125] y Pan y col. [126] aplican el método PLS al análisis de glucosa por IR en dicho componente. También, en espectrofotometría de UV-visible, Arcos y col. [127] aplican la regresión PLS en la determinación conjunta de indometacina y acetmetacina, con y sin selección de variables a distintos pH, obteniéndose para ambos analitos errores relativos medios en torno al 2%.

En voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución anódica existen varios trabajos que emplean el PLS en la resolución de señales solapadas. Así, Henrion y col. [128], y Ortiz y col. [129] analizan una mezcla de talio y plomo, mientras que García y col. [130] analizan una mezcla ternaria compuesta por cobre, cadmio y níquel, obteniendo errores relativos medios del 6%. Herrero y col. [131] utilizan la adición múltiple estándar con variables latentes (MSALV) en la determinación de cobre en vino, por voltamperometría de redisolución anódica. La calibración multivariante PLS también ha sido el método de regresión empleado en la determinación simultánea de Pb(II), Sn(IV) y Cd(II) [132] y Cu(II), Pb(II), Cd(II) y Zn(II) [113] mediante polarografía diferencial de impulsos. También Cabanillas y col. [133, 134] realizan la determinación de dos fármacos, por voltamperometría diferencial de impulsos, en una mezcla binaria de ambos y en una mezcla ternaria con buenos resultados. Otros estudios realizados se refieren al análisis de mezclas de colorantes por voltamperometría adsortiva [135] utilizando PLS como método de regresión. Arcos y col. [112] emplean PLS para la determinación voltamperométrica de indometacina y acetmetacina. Por otra parte, aparecen en bibliografía referencias de PLS en otras técnicas como HPLC [136, 137], fluorescencia [138, 139], espectroscopía [140].

II. 4. SELECCIÓN DE VARIABLES EN ANÁLISIS MULTIVARIANTE.

En un análisis multivariante no todas las variables utilizadas aportan la misma información, por el contrario, algunas variables pueden introducir ruido y complicar el modelo siendo necesario para su explicación aumentar el número de variables latentes.

Uno de los problemas más grandes del análisis multivariante es seleccionar la combinación de variables que produce el mejor resultado. Este objetivo se trata habitualmente a través de la eliminación de las variables que producen ruido o de aquellas que dando una buena información están estrictamente correlacionadas con otras ya seleccionadas.

La selección de variables es muy importante en estudios de correlación y también en estudios de clasificación y modelado ya que permite seleccionar mejor entre

categorías y construir un modelo matemático capaz de diferenciarlas con una buena especificidad y sensibilidad.

Para resolver los problemas de optimización se han desarrollado distintos procedimientos entre los que se encuentra el algoritmo genético.

II. 4.1. El Algoritmo Genético.

El algoritmo genético [141] fue creado como una estrategia de optimización combinatoria por ser usada especialmente cuando las superficies de respuesta son discretas y tienen muchos máximos y mínimos locales, no pudiéndose usar métodos como simplex o EVOP. El algoritmo genético es una herramienta valiosa cuando como en el problema de selección de potenciales, no hay una función explícita entre el conjunto de potenciales seleccionado del voltamperograma total y la capacidad de predicción del modelo PLS construido con ese subconjunto.

En la bibliografía aparece el algoritmo genético como una estrategia de búsqueda en problemas de optimización a gran escala [142, 143] y desde mediados de los 80 ha sido usado cada vez más en la resolución de problemas en muchos campos científicos.

El algoritmo genético [144-150] está inspirado en la teoría de la evolución, según la cual la evolución de las especies está principalmente regulada por "*la lucha por la vida*". Bajo este principio los "mejores" individuos (por ejemplo esos con el mejor material genético para las condiciones del entorno en el que viven) tienen tanto las mayores probabilidades de supervivencia como las probabilidades más grandes de ganar batallas de la reproducción propagando su genoma. Más aún con dos buenos individuos cónyuges la combinación de sus genomas puede generar una descendencia con incluso mejor material genético que el de sus padres. Como un resultado, desde este punto de vista particular, una población evoluciona de tal forma que el "buen" genoma está cada vez más presente en ella. Una posible causa de variación viene dada por las mutaciones. Estas son unos cambios irregulares con una probabilidad muy baja de que sucedan y que afectan a un solo gen. Estos normalmente son resultados de una situación patógena pero algunas veces por un cambio del azar pueden producir un buen resultado y entonces contribuye a la evolución de la población.

Para entender su funcionamiento y por analogía a la ya citada teoría de la evolución, consideramos por motivos de simplicidad un solo cromosoma, el cual está formado por genes, siendo estos las variables que toman parte en un proceso. Como en la vida real, esta población se desarrollará hacia el mejor individuo a través de la reproducción y las mutaciones.

A continuación describimos brevemente el funcionamiento del algoritmo genético aplicado a la selección de potenciales. Cada subconjunto de potenciales seleccionado en el voltamperograma, será representado por un vector p -dimensional llamado \mathbf{w} , con coordenadas binarias. Si se selecciona el potencial i -ésimo, entonces la coordenada i -ésima de \mathbf{w} es un "uno" y sino será un "cero". Cada \mathbf{w} es un cromosoma.

Dado un cromosoma \mathbf{w} se construye un calibrado PLSC utilizando de cada voltamperograma, para el calibrado, sólo los potenciales representados por \mathbf{w} . De este modo se tiene evaluado \mathbf{w} mediante $\text{PRESS}(\mathbf{w})$. El algoritmo genético busca el mínimo de $\text{PRESS}(\mathbf{w})$ en el espacio de todos los posibles cromosomas sin preestablecer la estructura latente del calibrado.

En un primer paso se seleccionan al azar diversos cromosomas n_{pop} de una población P_0 cuyo número de cromosomas fija el usuario $P_0 = \{\mathbf{w}(j) / j=1, \dots, n_{pop}\}$, y a continuación se calculan los valores $\text{PRESS}(\mathbf{w})$.

Esta población evoluciona generando sucesivas poblaciones de cromosomas a partir de la actual, siguiendo el siguiente esquema:

- 1) Dada la población P_n , sea $\text{PRESS}_{\text{máx}} = \max \{\text{PRESS}(\mathbf{w}) / \mathbf{w} \in P_n\}$.
- 2) Elige dos cromosomas, \mathbf{w}_1 y \mathbf{w}_2 , al azar con probabilidad proporcional al inverso del $\text{PRESS}(\mathbf{w})$.
- 3) Con probabilidad p_{cross} se intercambia cada una de las coordenadas $\mathbf{w}_1(j)$ y $\mathbf{w}_2(j)$ obteniéndose dos nuevos cromosomas \mathbf{w}_3 y \mathbf{w}_4 .

4) El valor de cada una de las coordenadas de \mathbf{w}_3 y de \mathbf{w}_4 se muta por su valor opuesto con probabilidad p_mut , es decir, se convierten en ceros los que eran unos y viceversa. Sean \mathbf{w}_5 y \mathbf{w}_6 los cromosomas resultantes.

5) Se genera la población siguiente, P_{n+1} .

Si \mathbf{w}_5 no está en la población actual se evalúa $PRESS(\mathbf{w}_5)$.

Si $PRESS(\mathbf{w}_5) < PRESS_{m\acute{a}x}$, el cromosoma correspondiente a $PRESS_{m\acute{a}x}$ se sustituye por \mathbf{w}_5 .

Si \mathbf{w}_6 no está en la población actual se evalúa $PRESS(\mathbf{w}_6)$.

Si $PRESS(\mathbf{w}_6) < PRESS_{m\acute{a}x}$, el cromosoma correspondiente a $PRESS_{m\acute{a}x}$ se sustituye por \mathbf{w}_6 .

6) Mientras no se pare, se vuelve al primer paso 1).

La solución es el subconjunto de potenciales \mathbf{w} tal que

$$PRESS(\mathbf{w}) = \min \{PRESS(\mathbf{w}) / \mathbf{w} \in P_n\}$$

para la última población. En general, la última población está formada por subconjuntos de potenciales tales que los calibrados obtenidos por PLSC muestran un valor de $PRESS$ suficientemente pequeño. El algoritmo se detiene cuando se han generado n_tot cromosomas descendientes.

El procedimiento global que se sigue en la aplicación del algoritmo genético es el siguiente:

El subconjunto de potenciales seleccionado tiene que validarse con datos que no hayan intervenido en el proceso de su obtención. Por ello, el procedimiento propuesto incluye una validación, basada en el SEP (error estándar en predicción), para detectar outliers y evitar el sobreajuste. Este error estándar está descrito en la ecuación (8):

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^t (c_i - \bar{c}_i)^2}{t}} \quad (8)$$

donde t es el número de muestras test, c_i sus concentraciones y \bar{c}_i sus concentraciones calculadas.

Parece razonable aplicar n_{rep} veces el cómputo al espacio de búsqueda (todos los subconjuntos de p potenciales) y admitir que un potencial es tanto más importante para el calibrado cuantas más veces aparece seleccionado.

El procedimiento global se muestra esquemáticamente a continuación

Desde $r = 1$ hasta n_{rep} :

- 1) El conjunto D , de las m muestras de calibración (cuyos voltamperogramas son las filas de la matriz \mathbf{R} en la ecuación (9) se dividen en n_{sep} subconjuntos disjuntos D_i tales que

$$\mathbf{C} = \mathbf{R}\mathbf{P} + \mathbf{E} \quad (9)$$

$$D = \bigcup_{i=1}^{n_{sep}} D_i \quad (10)$$

- 2) Desde $i = 1$ hasta n_{sep} .

Se define el conjunto de aprendizaje $D-D_i$ y el de evaluación D_i . Se optimiza PRESS por crossvalidación completa, mediante n_{can} conjuntos de cancelación, aplicando el algoritmo genético de la sección anterior. Para cada \mathbf{w} de la población final se calcula $SEP(\mathbf{w})$. A continuación se sigue con el próximo i .

- 3) Se seleccionan todos los \mathbf{w} tal que $SEP(\mathbf{w})$ es menor que un umbral prefijado en al menos uno de los D_i . De este modo se tienen

n_{accept} subconjuntos de potenciales que proporcionan modelos PLSC aceptables en predicción. Estos potenciales que han sido elegidos más de un número específico de veces, n_{fr} son preseleccionados.

En el próximo r

4) Los potenciales previamente seleccionados son finalmente seleccionados si son preseleccionados en al menos $n_{rep}/2$ ciclos.

5) Con las variables seleccionadas, se construye el modelo de calibración usando PLSC.

Los pasos 1)-3) son los mismos que están descritos en la referencia [151]. Allí se encuentran las líneas a seguir en la detección de outliers analizando comparativamente los valores de PRESS (w) y SEP (w) para cada población final y cada D_i .

La utilidad del uso de un algoritmo genético en la selección de variables se refleja en la creciente aparición de referencias bibliográficas. En espectrofotometría existen diversos trabajos que tratan la selección de longitudes de onda mediante algoritmo genético [124, 125, 127, 152], aunque sólo en algunos casos [127] se trata de optimizar la predicción de muestras problema.

El algoritmo genético ha sido escasamente utilizado en medidas electroquímicas a excepción de algunos trabajos [112, 153] donde ha sido aplicado con éxito.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar el contenido de cromo en vino mediante el uso de la técnica de espectrometría de absorción atómica (AAS) con un agente complejante. Se describen los procedimientos de preparación de muestras y de calibración de la curva de calibración, así como los resultados obtenidos en la determinación de cromo en vino.

Desde el momento en que se descubrió el cromo, se ha utilizado en la industria y en la agricultura. El cromo es un elemento esencial para el organismo humano, ya que interviene en el metabolismo de los azúcares y en la síntesis de proteínas.

El uso de agentes complejantes en el análisis de cromo por AAS es necesario para mejorar la sensibilidad y la selectividad del método.

El agente complejante más utilizado es el ácido ascórbico, que se reduce a ácido ascórbico y forma un complejo con el cromo. Este complejo es más estable que el cromo libre y mejora la absorción de la luz por el cromo. Otros agentes complejantes que se han utilizado son el ácido cítrico y el ácido tartárico.

En este trabajo se utilizará el ácido ascórbico como agente complejante para la determinación de cromo en vino por AAS.

El método de análisis de cromo en vino por AAS con un agente complejante es un método sencillo y preciso que permite la determinación de cromo en vino con una sensibilidad y una selectividad adecuadas.

La determinación de cromo en vino por AAS con un agente complejante es un método que puede ser utilizado en el laboratorio de análisis de alimentos y en el laboratorio de análisis de suelos.

III. DETERMINACIÓN DE CROMO EN VINO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO DTPA COMO AGENTE COMPLEJANTE.

III. 1. INTRODUCCIÓN

La pequeña cantidad de cromo presente en vino procede por un lado al acero inoxidable de los recipientes en los cuales es depositado durante su elaboración y por otro, del vidrio de las botellas donde es después almacenado. El cromo interviene en el proceso de fabricación de ambos tipos de recipientes [83].

El cromo es empleado, en el caso del acero inoxidable, para evitar la acción de agentes oxidantes ya que, este forma junto con el hierro una capa resistente al ataque de dichos agentes.

El cromo presente en el vidrio puede deberse a varias causas [154]:

- El componente mayoritario del vidrio es el sílice que se obtiene principalmente de las denominadas "arenas de cuarzo". Con frecuencia acompañan a las arenas impurezas de densidad superior a 2.9 g cm^{-3} conocidas en su conjunto con el nombre de "minerales pesados" entre los que se encuentra la cromita $(\text{Fe, Mg}) \text{Cr}_2\text{O}_4$.
- Para obtener vidrios coloreados se emplean óxidos de distintos metales entre los que se encuentra el cromo, el hierro y el manganeso.

Esto último hace pensar en la posibilidad de que exista influencia en la concentración de cromo en vino según sea el envase en el que este se presente.

La determinación de cromo en vino se ha realizado tradicionalmente mediante medidas de absorción atómica [83, 84]. La concentración de cromo en vino es tan pequeña que es necesario emplear cámara de grafito para su determinación mediante espectroscopía de absorción atómica lo cual encarece el coste del análisis.

Las técnicas electroquímicas suponen una clara alternativa a las tradicionales espectrofotométricas en el análisis de metales a nivel de trazas, no sólo por su bajo coste

de instrumentación sino también, por la alta sensibilidad que se puede alcanzar con técnicas como la voltamperometría de redisolución adsortiva (ASV).

Teniendo en cuenta el gran número de variables experimentales que pueden afectar el resultado en ASV, es necesario llevar a cabo un proceso de optimización de las variables o parámetros experimentales que nos permita medir en las mejores condiciones posibles. Por esta razón se llevó a cabo la optimización mediante la metodología del diseño de experimentos.

El vino contiene sustancias orgánicas que pueden interferir en la determinación electroquímica de metales pesados, por lo que se llevó a cabo un procedimiento previo de digestión de la muestra mediante radiación UV. Se irradiaron muestras que contenían 3 ml de vino junto con 3 ml de H_2O_2 y 100 μ l de NH_4OH durante 4 horas. El NH_4OH es añadido para obtener un medio básico ya que, en medio ácido se producen importantes pérdidas de cromo (superiores al 90%) durante el proceso de digestión. Los compuestos de Cr(VI) en medio ácido pueden reducirse a CrO_2 a través del compuesto volátil CrO_2Cl_2 e incluso precipitar parcialmente en forma de Cr_2O_3 [28], sin embargo, la aplicación de radiación UV para realizar la fotólisis de la materia orgánica disuelta en muestras básicas no produce pérdida alguna de cromo [28, 29, 37, 38, 51]. En esta fase de digestión todo el posible Cr(III) presente en la muestra es oxidado a Cr(VI), por lo tanto mediante esta técnica se determinará la concentración de cromo total presente en el vino.

El número de complejantes empleados para la determinación de cromo mediante ASV en diversas matrices es muy elevado. Entre ellos se encuentra la DPCI [43, 44], el DTPA [28, 29], el TTHA [37, 38] y el cupferrón [39]. En anteriores trabajos [102, 155] se llevó a cabo la optimización de las variables experimentales influyentes en la determinación de cromo mediante voltamperometría diferencial de impulsos de redisolución adsortiva (DPAdSV), empleando los complejantes citados anteriormente, en disolución acuosa, así como, el cálculo del límite de detección para cada uno de ellos encontrando que el complejante DTPA era el que proporcionaba menores límites de detección, por esta razón se le ha elegido para la determinación del contenido total de cromo en diferentes muestras de vino blanco. En la figura II. 1. 1 se muestran las respuestas voltamperométricas de los distintos complejos de cromo.

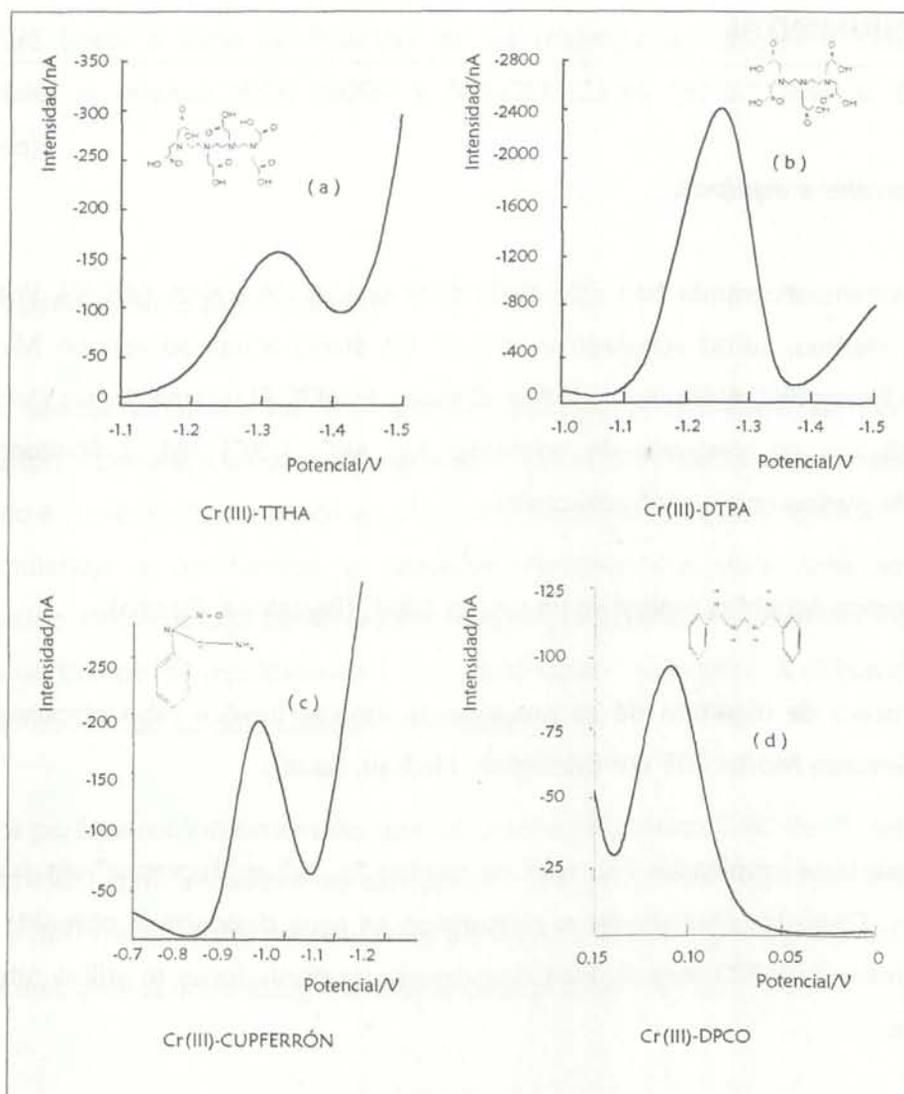


Figura III. 1. 1. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV de los distintos complejos de Cr(III) para una concentración de Cr(VI) 10^{-7} M. (a) Voltamperograma obtenido para el complejo Cr(III)-TTHA ($E_{dep} = -1.0V$; $t_{dep} = 300s$; $C_{TTHA} = 0.02$ M; pH = 9). (b) Voltamperograma obtenido para el complejo Cr(III)-DTPA ($E_{dep} = -1.0V$; $t_{dep} = 100s$; $C_{TTHA} = 0.04$ M; pH = 6). (c) Voltamperograma obtenido para el complejo Cr(III)-Cupferrón ($E_{dep} = -0.8V$; $t_{dep} = 13$ s; $C_{Cupferrón} = 0.024$ M; pH = 8). (d) Voltamperograma obtenido para el complejo Cr(III)-DPCI ($E_{dep} = 0.1V$; $t_{dep} = 240s$; $C_{DPCI} = 1.35 \times 10^{-6}$ M; pH = 3.5).

En los apartados siguientes se recogen las experiencias realizadas para poner a punto un método para la determinación del contenido total de cromo en vino mediante DPAdSV empleando DTPA como agente complejante.

III. 2. EXPERIMENTAL

Materiales y equipos.

Los voltamperogramas han sido registrados con un Metrohm 646 VA Processor (Metrohm, Herisau, Suiza) acoplado a un 647 VA Stand equipado con un Metrohm Multimode Electrode (MME) que operó en el modo HMDE. El sistema de tres electrodos se completó con un electrodo de referencia Ag, AgCl / KCl 3M, y finalmente un electrodo de platino como contraelectrodo.

La medida del pH se realizó en un Crison 2002, (Barcelona, España).

El proceso de digestión de las muestras de vino se llevó a cabo empleando un digestor Metrohm Model 705 UV (Metrohm, Herisau, Suiza).

Los reactivos empleados han sido de calidad "p. a." y "Suprapur" sin posterior purificación. Todas las disoluciones se prepararon en agua desionizada obtenida en un sistema Barnstead NANO Pure II. Para desoxigenar las disoluciones se utilizó nitrógeno del 99.99%.

Las disoluciones patrón de Cr(VI) se prepararon disolviendo la cantidad adecuada de dicromato potásico "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania) en una disolución del 1% en H₂SO₄ "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

La disolución de DTPA se preparó disolviendo la cantidad adecuada DTPA (p.a., Fluka, Buchs, Suiza) en cantidades equivalentes de NaOH "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

El KNO₃ empleado como electrolito soporte fue de calidad "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

Para variar el pH se emplearon disoluciones de HNO₃ y NaOH ambas de calidad "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

Para llevar a cabo la digestión de las muestras de diferentes vinos blancos comerciales se empleó H_2O_2 (30%) y NH_4OH (25%) "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania).

Procedimiento Experimental.

La técnica empleada ha sido la voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución adsortiva. Una vez desoxigenada la disolución, mediante el burbujeo de gas nitrógeno a través de la disolución durante 10 minutos, se conecta la agitación y se inicia la acumulación a un tiempo y potencial determinados para cada experiencia. Transcurrido el tiempo fijado, se detiene la agitación y se deja la disolución en reposo durante un tiempo de equilibrio de 5 s. A continuación se registra el voltamperograma haciendo un barrido catódico desde -1.0 V hasta -1.5 V.

Los parámetros instrumentales fueron: área del electrodo 0.40 mm^2 , velocidad de agitación 1920 rpm, velocidad de barrido 20 mVs^{-1} , amplitud y duración del impulso 60 mV y 300 ms, respectivamente. Estos parámetros fueron optimizados en anteriores trabajos mediante la metodología el diseño de experimentos [100].

Software.

El análisis de datos se han efectuado con los paquetes STATGRAPHICS [156] para los diseños e experimentos y PROGRESS [157] para la regresión robusta.

III. 3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES EXPERIMENTALES.

Un primer paso previo a la determinación del contenido en cromo del vino es la optimización de las variables experimentales. El diseño de experimentos ha sido la herramienta elegida para este fin.

Se tomaron como parámetros experimentales aquellos que por experiencia previa [89] se sabe que influyen en voltamperometría de redisolución adsorbtiva; dichos parámetros son el potencial de acumulación (E_{dep}), el tiempo de acumulación (t_{dep}), el pH y la concentración del complejante (C_{DTPA}). Se toma como variable respuesta el valor de la intensidad de pico (i_p) obtenida a un potencial de -1.2 V.

Para realizar los diseños se han seleccionado dos niveles, alto y bajo, para cada uno de los factores a optimizar y a continuación, se han realizado experimentos con todas las combinaciones posibles.

El electrolito soporte elegido fue una disolución de nitrato potásico. El nitrato potásico ejerce una acción catalítica, aumentando considerablemente la intensidad del pico de reducción. Estudios mediante voltamperometría cíclica [28] demuestran que en presencia de iones nitrato, el pico anódico desaparece mientras que el catódico aumenta. Obviamente la regeneración del complejo de Cr(III) mediante oxidación del complejo de Cr(II) por los iones nitrato, causa un incremento del pico catódico, a la vez que la desaparición del complejo de Cr(II) en la superficie del electrodo, causa una disminución en la intensidad del pico anódico. La velocidad de oxidación del complejo de Cr(II) a complejo de Cr(III) se ve incrementada con la concentración de iones nitrato, alcanzando un máximo en el valor de la intensidad de pico para una concentración 0.5 mol dm^{-3} de iones nitrato de ahí que este fuera el valor seleccionado para realizar las medidas.

Experiencias previas al proceso de optimización llevaron a la conclusión de que únicamente se obtenía respuesta voltamperométrica en vino cuando se trabaja a un pH

de valor 6, por ello, se decidió fijar dicho factor en este valor y llevar a cabo el proceso de optimización con los otros tres factores (E_{dep} , t_{dep} y C_{DTPA}).

La optimización de las variables experimentales en vino se llevó a cabo en una sola etapa, utilizando un diseño central compuesto 2^3 . Esta etapa constó de 14 experiencias individuales además de las tres réplicas en el punto central. Los valores elegidos para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) para cada factor fueron los siguientes:

$$E_{\text{dep}} (+) = -1.1 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (-) = -1.3 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (0) = -1.2 \text{ V}$$

$$t_{\text{dep}} (+) = 60 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (-) = 20 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (0) = 40 \text{ s}$$

$$C_{\text{DTPA}} (+) = 0.06 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$C_{\text{DTPA}} (-) = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$C_{\text{DTPA}} (0) = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$$

Se tomaron estos valores para las variables experimentales porque según las experiencias previas realizadas en nuestro laboratorio [155] en medio acuoso los mejores resultados se obtenían para valores elevados de concentración de complejante. En cuanto al tiempo de acumulación, si bien en medio acuoso se requerían 100 s para alcanzar el máximo de respuesta, las pruebas realizadas en muestras de vino no daban buenos resultados para un tiempo tan elevado, por ello se fijaron los límites tomando valores menores de este factor. En el caso del potencial de acumulación, los experimentos realizados antes de llevar a cabo el proceso de optimización demostraron que la intensidad de pico disminuía al alejarnos ligeramente del potencial de reducción del complejo, se eligió entonces un intervalo de potenciales cuyos límites inferior y superior se encontraban próximos a -1.2 V .

Los resultados obtenidos para este diseño experimental son los que aparecen en la tabla III. 3. 1.

Del análisis de la varianza (tabla III. 3. 2) y del diagrama de Pareto (figura III. 3. 1) se deduce que el tiempo de acumulación y las interacciones en las que este interviene no influyen en el valor de la respuesta ($P_{\text{ACTUAL}} > 0.05$) y que por lo tanto podría fijarse.

Los máximos que se detectan observando las superficies de respuesta de la figuras II. 3. 2-4 nos permiten seleccionar las siguientes condiciones experimentales como las óptimas para la determinación de cromo en vino mediante voltamperometría de redisolución adsortiva empleando DTPA como agente complejante:

$$C_{DTPA} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3} \quad E_{dep} = -1.2 \text{ V} \quad t_{dep} = 30 \text{ s}$$

La figura III. 3. 5 muestra que existe interacción entre los factores E_{dep} y C_{DTPA} y entre los factores t_{dep} y C_{DTPA} porque las líneas se cruzan en un punto, por otro lado no existe interacción entre el potencial y el tiempo de acumulación porque las líneas no llegan a cruzarse. Las líneas presentan un punto de intensidad de pico máxima, que se corresponde con los valores de los factores seleccionados como los óptimos para la determinación de cromo en vino.

Tabla III. 3. 1. Resultados del diseño central compuesto 2^3 para la optimización de las variables experimentales en la determinación de cromo en vino mediante DPAdSV con DTPA.

E_{dep}/V (A)	t_{dep}/s (B)	$C_{DTPA}/\text{mol dm}^{-3}$ (C)	pH	i_p/nA
-1.30	20	0.020	6	8.90
-1.10	20	0.020	6	2.98
-1.30	60	0.020	6	3.04
-1.10	60	0.020	6	0.37
-1.30	20	0.060	6	5.11
-1.10	20	0.060	6	6.58
-1.30	60	0.060	6	0.63
-1.10	60	0.060	6	0.55
-1.36	40	0.040	6	9.68
-1.03	40	0.040	6	0.10
-1.20	7	0.040	6	27.45
-1.20	74	0.040	6	17.69
-1.20	40	0.006	6	1.45
-1.20	40	0.070	6	3.32
-1.20	40	0.040	6	28.41
-1.20	40	0.040	6	26.32
-1.20	40	0.040	6	23.91

Tabla III. 3. 2. ANOVA de los datos de la tabla III. 3. 1.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	F _{EXP.}	P _{ACTUAL}
A: E _{dep}	39.7816	1	39.7816	7.84	0.1073
B: t _{dep}	91.7152	1	91.7152	18.09	0.0511
C: C _{DTPA}	0.0380	1	0.0380	0.01	0.9389
AA	862.5140	1	862.5140	170.09	0.0058*
AB	0.3625	1	0.3625	0.07	0.8142
AC	12.4376	1	12.4376	2.45	0.2578
BB	70.2405	1	70.2405	13.85	0.0652
BC	0.5227	1	0.5227	0.10	0.7786
CC	1046.0200	1	1046.0200	206.27	0.0048*
Fallo de ajuste	113.2200	5	113.2200	4.47	0.1930
Error Puro	10.1421	2	10.1421		
Total (corr.)	1781.8300	16			
	R ² = 0.9308				R ² (adj.) = 0.8417

S. C., suma de cuadrados; G. L., grados de libertad; M. C., media de cuadrados;

F_{EXP.}: M. C._{factor}/M. C._{error}; P_{ACTUAL}, nivel de probabilidad

* Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

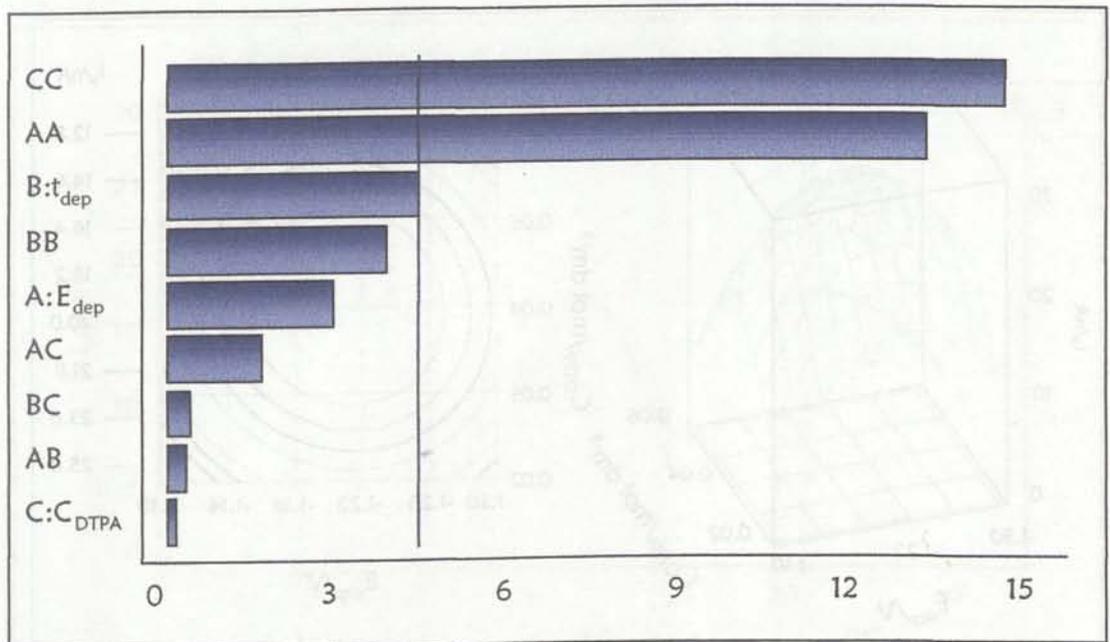


Figura III. 3. 1. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenido con los datos de la tabla III. 3. 1.



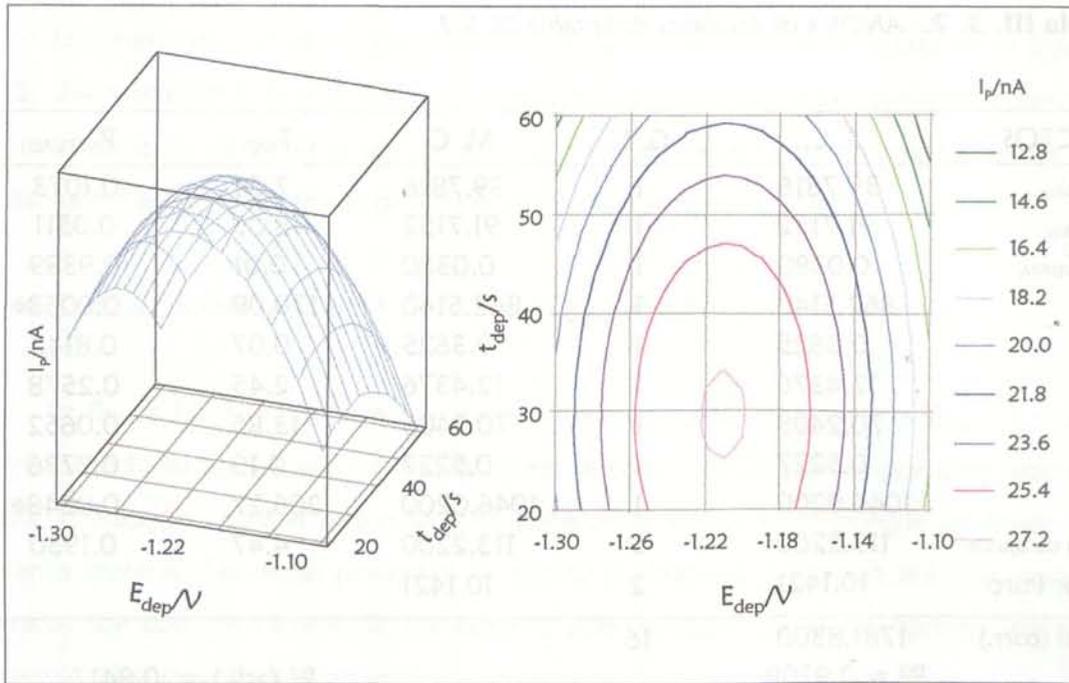


Figura III. 3. 2. Curvas de nivel y superficies de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla III. 3. 1 para los factores E_{dep} y t_{dep} .

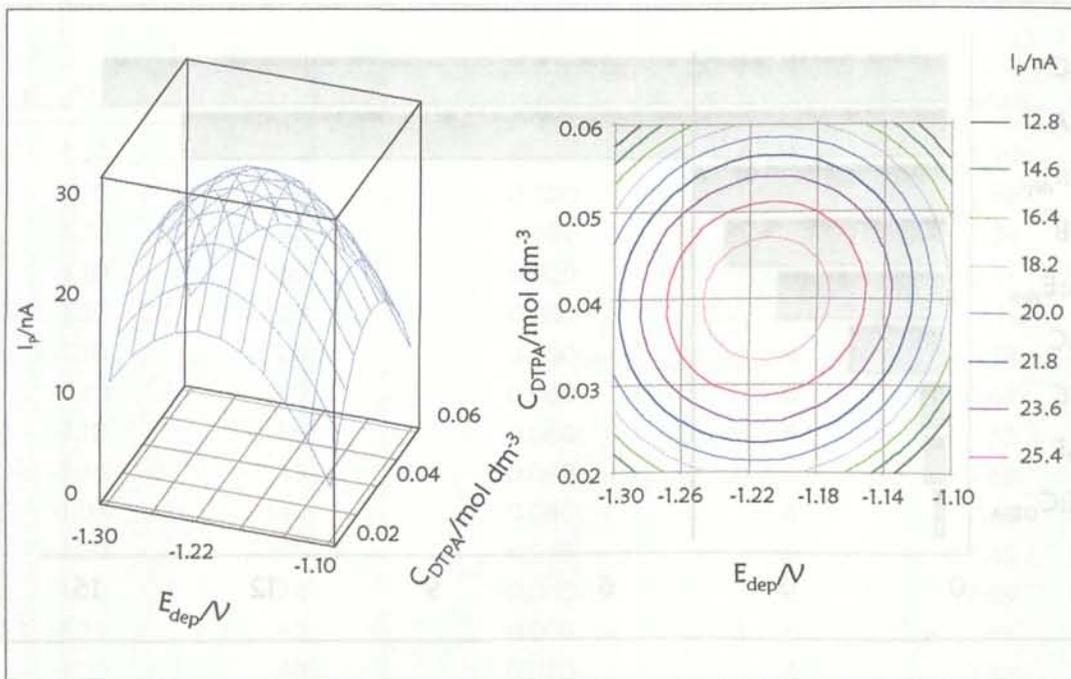


Figura III. 3. 3. Curvas de nivel y superficies de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla III. 3. 1 para los factores C_{DTPA} y E_{dep} .

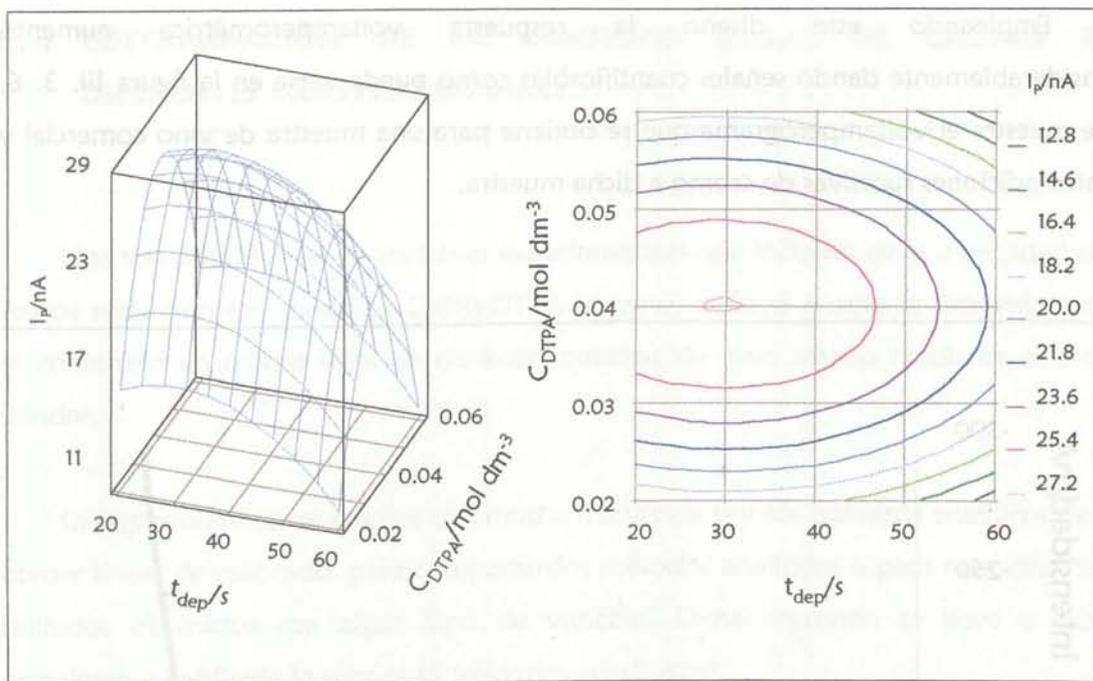


Figura III. 3. 4. Curvas de nivel y superficies de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla III. 3. 1 para los factores C_{DTPA} y t_{dep} .

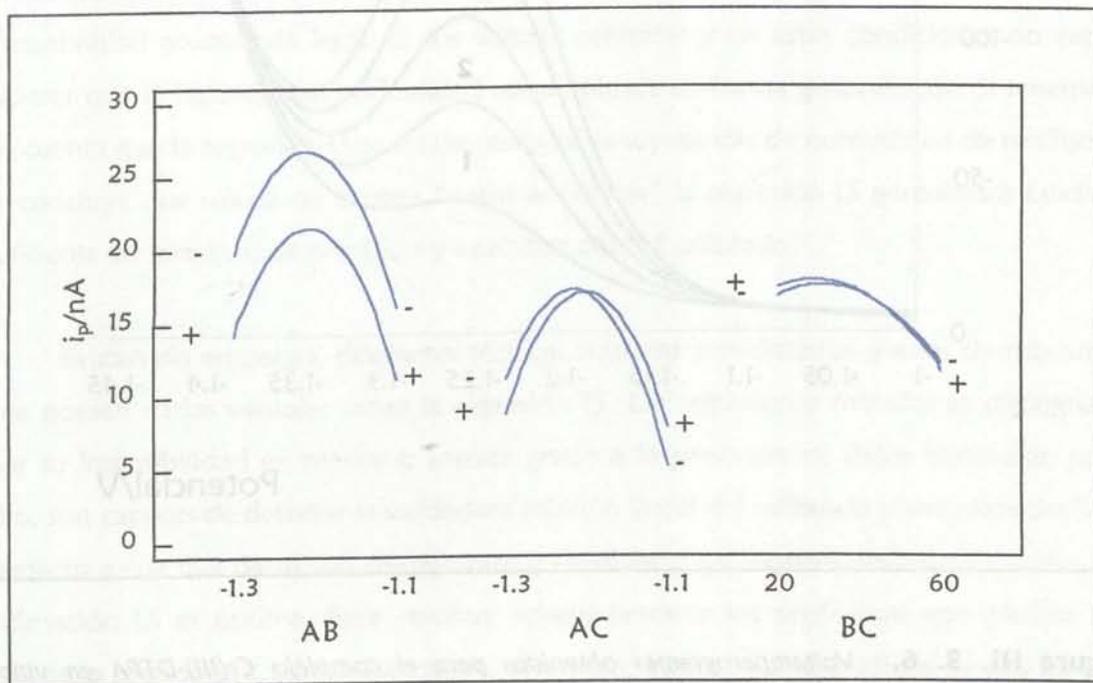


Figura II. 3. 5. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el diseño central compuesto 2^3 utilizando DTPA como agente complejante.

Empleando este diseño la respuesta voltamperométrica aumentó considerablemente dando señales cuantificables como puede verse en la figura III. 3. 6, que muestra el voltamperograma que se obtiene para una muestra de vino comercial y cuatro adiciones sucesivas de cromo a dicha muestra.

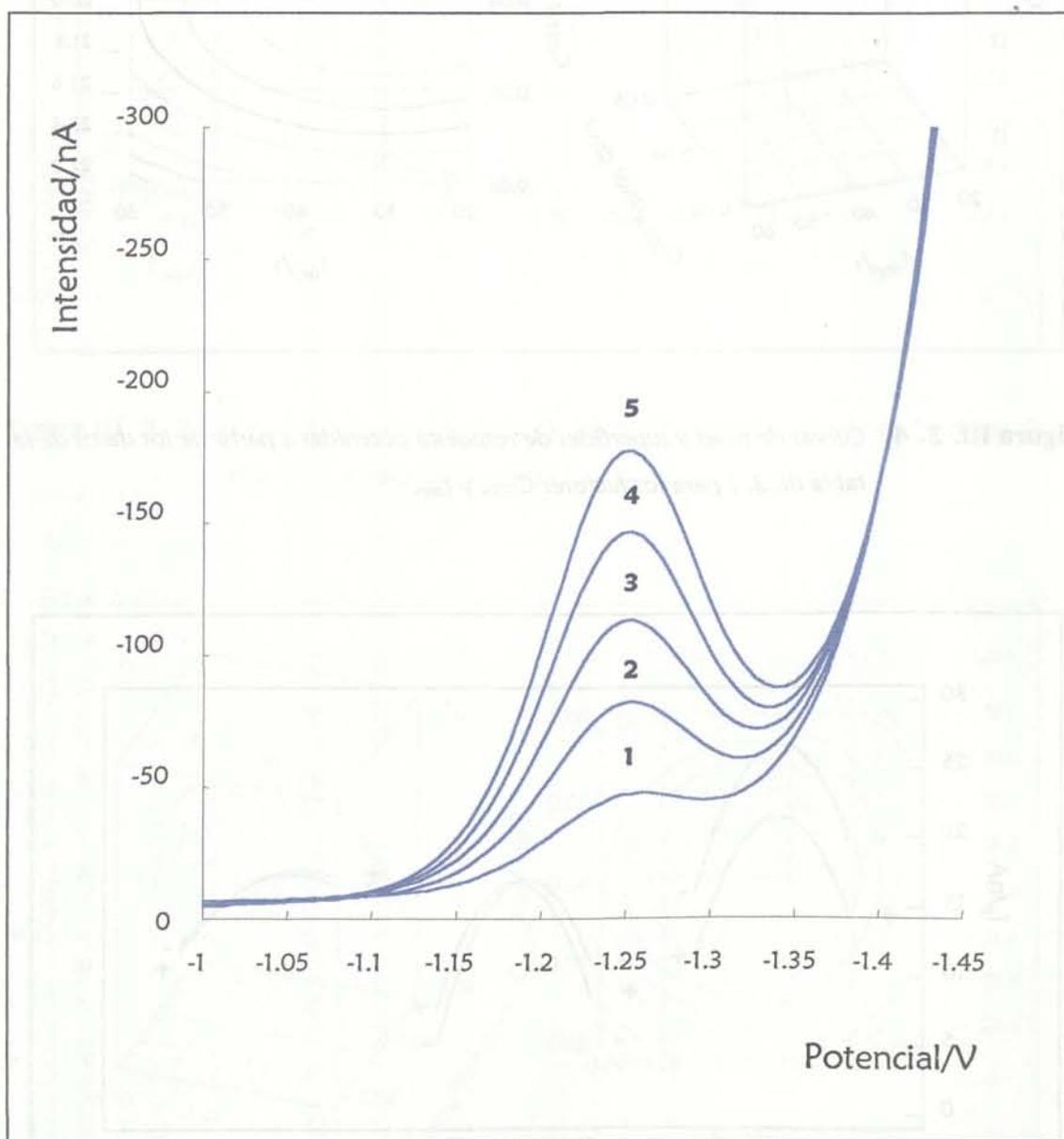


Figura III. 3. 6. Voltamperogramas obtenidos para el complejo Cr(III)-DTPA en vino mediante DPAdSV. ($C_{DTPA} = 0.04\ mol\ dm^{-3}$; $E_{dep} = -1.2\ V$; $t_{dep} = 30\ s$; $pH = 6$; $[Cr(VI)]$ añadida: **1**, 0; **2**, 4.98×10^9 ; **3**, 9.90×10^9 ; **4**, 1.48×10^8 ; **5**, $1.96 \times 10^8\ mol\ dm^{-3}$).

III. 4. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD TOTAL DE CROMO EN DIFERENTES MUESTRAS DE VINO.

Una vez optimizadas las variables experimentales que influyen en la intensidad del pico de reducción del complejo Cr(III)-DTPA en vino, se llevó a cabo la determinación del contenido en cromo total de distintas muestras de vino blanco mediante adición estándar.

La regresión lineal se emplea con mucha frecuencia por los químicos analíticos para obtener líneas de calibrado, para comparar dos métodos analíticos o para relacionar los resultados obtenidos con algún tipo de variable. Dicha regresión se lleva a cabo normalmente mediante la técnica LS (mínimos cuadrados).

Un problema a tener en cuenta cuando se lleva a cabo una regresión es la presencia de “datos anómalos”. El concepto de dato anómalo es cualitativo en el sentido, de que no equivale al de dato erróneo, sino al de dato distinto de la mayoría. Es sabido que los datos anómalos originan distribuciones con gran asimetría y/o gran probabilidad acumulada lejos de los valores centrales y en estas condiciones no cabe esperar que la hipótesis de normalidad sea admisible de forma generalizada. Si tenemos en cuenta que la regresión LS se fundamenta en la suposición de normalidad de residuos, se concluye que solo si no existen “datos anómalos” la regresión LS garantizará calidad suficiente en términos de precisión y exactitud para el calibrado.

Existen sin embargo, diferentes técnicas robustas con distintos grados de robustez que poseen varias ventajas sobre la regresión LS. Las regresiones robustas se distinguen por su insensibilidad en mayor o menor grado a la presencia de datos anómalos, por ello, son capaces de detectar la verdadera relación lineal del calibrado y permiten decidir respecto a ella que datos son discrepantes y restablecer las condiciones bajo las cuales la estimación LS es óptima. Para resolver adecuadamente los problemas que plantea el calibrado se propone, como alternativa, el método de la mínima mediana de cuadrados (LMS) [157-159], que ya ha sido aplicada con éxito en calibrados realizados con técnicas electroquímicas [99, 160].

Los datos anómalos pueden ser de carácter "outlier", es decir, se encuentran alejados en el eje de ordenadas, de carácter "leverage", alejados en el eje de abscisas o de carácter "outlier-leverage" alejados en ambos ejes. La regresión LMS presenta la capacidad de detectar tanto puntos "otlier" como "leverage", considerándose "outlier" el dato cuyo residuo estandarizado es superior, en valor absoluto, a 2.5 [157].

Hampel [161] define el "punto de ruptura muestral" (breakdown) como el porcentaje de datos contaminados (outliers) que pueden causar que el estimador tome valores arbitrariamente alejados de los correctos. La regresión LMS tiene un punto de ruptura muestral del 50% (el mayor valor teórico para este índice). Por el contrario, la regresión LS tiene un breakdown del 0%. Otra característica de la regresión LMS es la del "ajuste exacto", esta propiedad permite garantizar que si al menos el 50% de los datos siguen un modelo lineal la regresión LMS la encuentra.

Como método de regresión LMS tiene el inconveniente de ser "menos eficiente" que la regresión mínimo cuadrática, es decir, hace falta mayor tamaño muestral para alcanzar la misma evidencia en términos probabilísticos. Además, como se desconocen las propiedades en términos de distribución de probabilidad de las estimaciones LMS, no se obtiene ninguna valoración estadística de la confianza en la pendiente (sensibilidad) y término independiente del calibrado y esto es realmente importante para juzgar la calidad del calibrado y a partir de ella el método analítico.

Todo lo anterior nos sugiere llevar a cabo el siguiente esquema de trabajo:

- 1) Adquisición de los pares de datos experimentales (x_i, y_i) , $x =$ concentración, $y = i_p$ $i = 1, \dots, n$.
- 2) Aplicación de la regresión LMS para obtener la línea de regresión robusta:
 $y = a_{LMS} + b_{LMS} x$
- 3) Evaluación de los residuos estandarizados para establecer los datos que pueden considerarse anómalos.
- 4) Obtención de la regresión LS sin los datos anómalos: $y = \hat{a} + \hat{b}x$
- 5) Evaluación del grado de coincidencia entre las dos regresiones, la calidad del modelo de regresión construido y por tanto de la calibración efectuada.

Se realizó el análisis de 20 vinos blancos comerciales envasados en recipientes de distinta naturaleza. Para cada uno de los vinos se llevaron a cabo cinco calibrados de Cr(VI), en las condiciones experimentales determinadas en las etapas anteriores. Para obtener la disolución base sobre la que se realizaron dichos calibrados se pipetearon 5 ml de muestra de vino digerida mediante radiación UV en la celda voltamperométrica junto con el nitrato potásico (concentración final 0.5 mol dm^{-3}) y la cantidad de agente complejante (DTPA) indicada por el diseño de experimentos resultando un volumen final de 12.5 ml sobre los que se realizaron en todos los casos adiciones de $62.5 \mu\text{l}$ de una disolución madre de concentración $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cr(VI).

Los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los calibrados con DTPA como complejante para las distintas muestras de vino aparecen reflejadas en las tablas III. 4. 1-20.

En las tablas III. 4. 21-40 se recogen los parámetros de calibración para Cr(VI) en vino mediante DPAdSV empleando DTPA como complejante, realizando diferentes regresiones sobre los calibrados experimentales.

En la mayoría de los casos la regresión robusta LMS permite eliminar datos anómalos que efectivamente estaban modificando los parámetros de calibración (sensibilidad y término independiente) además, la eliminación de estos datos anómalos hace disminuir la desviación estándar residual aunque en algunos no se mejore el coeficiente de regresión.

Tabla III. 4. 1. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Don Simón" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	31.28	25.62	27.35	27.39	29.17
1	4.98x10 ⁻⁹	45.45	38.31	39.66	41.08	42.11
2	9.90x10 ⁻⁹	57.88	51.15	52.65	53.69	54.95
3	1.48x10 ⁻⁸	70.20	62.31	65.47	68.56	68.72
4	1.96x10 ⁻⁸	81.86	76.92	78.46	80.90	78.44
5	2.44x10 ⁻⁸	94.29	90.38	90.43	93.87	90.00*
6	2.91x10 ⁻⁸	108.78	104.69	103.33	108.38	109.63
7	3.38x10 ⁻⁸	122.19	121.00	116.41	121.98*	120.73
8	3.85x10 ⁻⁸	134.62	135.00	128.63	132.07	134.77
9	4.31x10 ⁻⁸	147.80*	151.62*	141.45	144.32	148.26
10	4.76x10 ⁻⁸	156.74	164.23*	151.71	157.48	160.92
11	5.21x10 ⁻⁸	168.41	179.85*	160.85	169.73	172.39
12	5.66x10 ⁻⁸	178.87	186.77*	172.14	185.32*	180.28
13	6.10x10 ⁻⁸	192.39	197.46*	188.97	193.78	196.24
14	6.54x10 ⁻⁸	202.74	206.38	196.07	205.59	210.28
15	6.98x10 ⁻⁸	213.75	211.85	209.06	215.86	220.64
16	7.41x10 ⁻⁸	226.28	226.46	200.34*	225.32*	231.19
17	7.83x10 ⁻⁸	236.53	234.54	226.75*	237.66*	243.67
18	8.26x10 ⁻⁸	243.18*	242.62	241.54	246.22*	251.83
19	8.68x10 ⁻⁸	258.77	255.69	249.06*	261.71*	262.57
20	9.09x10 ⁻⁸	265.52*	264.85	255.47*	266.49*	271.56*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 2. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Don Simón" en Tetra Brik.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	7.64	5.63	6.45	8.65	7.11
1	4.98x10 ⁻⁹	21.69	17.87	19.53	22.46	19.02
2	9.90x10 ⁻⁹	35.68	31.90	31.69	36.64	33.61
3	1.48x10 ⁻⁸	48.58	45.17	46.74	50.37	44.74
4	1.96x10 ⁻⁸	63.99	59.60	61.63	66.19	60.00
5	2.44x10 ⁻⁸	76.96	72.53	74.88	80.67	72.73
6	2.91x10 ⁻⁸	90.47	86.03	88.20	95.45	86.39
7	3.38x10 ⁻⁸	103.78	97.82	100.00	110.22	98.56
8	3.85x10 ⁻⁸	118.38	110.40	113.95	90.07*	112.84
9	4.31x10 ⁻⁸	129.53	126.03	127.91	132.76	122.89
10	4.76x10 ⁻⁸	141.08	134.14	141.69	147.54	134.07
11	5.21x10 ⁻⁸	156.22	147.01	153.08	161.19	149.59
12	5.66x10 ⁻⁸	170.54	160.06	166.05	171.19	160.57
13	6.10x10 ⁻⁸	181.96	173.22	173.66	187.39	171.86
14	6.54x10 ⁻⁸	192.97	167.30*	189.77	201.57	185.21
15	6.98x10 ⁻⁸	203.58	194.25	199.19	212.61	197.11
16	7.41x10 ⁻⁸	215.68	206.67	211.51	225.90	211.29
17	7.83x10 ⁻⁸	226.22*	215.69	222.21	236.04	217.58
18	8.26x10 ⁻⁸	213.78*	220.12*	234.24	248.21	227.78*
19	8.68x10 ⁻⁸	235.88*	233.97*	243.72	258.43*	231.29*
20	9.09x10 ⁻⁸	252.97*	246.38*	254.77	272.84	239.07*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 3. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Camponoble" en botella blanca.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	7.62	10.12	10.56	6.86	9.09
1	4.98x10 ⁻⁹	22.56	23.88	21.63	22.25	24.72
2	9.90x10 ⁻⁹	36.45	39.53	36.03	40.05	40.16
3	1.48x10 ⁻⁸	52.97	53.94	49.57	55.60	54.20
4	1.96x10 ⁻⁸	68.26	66.88	61.84	71.68	68.50
5	2.44x10 ⁻⁸	81.63	79.18	70.71*	91.47	84.20
6	2.91x10 ⁻⁸	94.59	96.71	92.06	106.02	102.12*
7	3.38x10 ⁻⁸	113.37	112.47	106.24	122.36	115.28
8	3.85x10 ⁻⁸	120.52	123.82	115.96	123.87	126.06
9	4.31x10 ⁻⁸	129.53	141.76*	130.99	133.98	140.83
10	4.76x10 ⁻⁸	144.77	156.29*	141.42	153.09	152.38
11	5.21x10 ⁻⁸	159.59	170.47*	154.54	166.49	168.65*
12	5.66x10 ⁻⁸	167.56	149.18*	167.66	177.28	177.20
13	6.10x10 ⁻⁸	178.43	186.65	176.95	195.03	185.91
14	6.54x10 ⁻⁸	191.51	199.76	188.01	201.26	200.93
15	6.98x10 ⁻⁸	198.60	208.76	204.11	214.92	212.64
16	7.41x10 ⁻⁸	218.20	221.00	214.75	234.14	224.87
17	7.83x10 ⁻⁸	229.77	232.24	222.91	244.61	238.45
18	8.26x10 ⁻⁸	226.22*	247.47	239.08	248.27	250.10
19	8.68x10 ⁻⁸	242.97*	248.35*	244.11*	265.92	257.77
20	9.09x10 ⁻⁸	247.67*	268.76	255.67*	272.62	269.43

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 4. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Camponoble" en Tetra Brik.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	1.76	2.42	1.95	1.54	1.86
1	4.98x10 ⁻⁹	14.88	13.28	9.60	12.74	14.79
2	9.90x10 ⁻⁹	28.03	26.36	24.40	25.12	27.49
3	1.48x10 ⁻⁸	41.25	39.48	36.74	40.90	40.30
4	1.96x10 ⁻⁸	56.1	52.75	49.71	55.45	55.12
5	2.44x10 ⁻⁸	70.61	68.21	69.31	68.19	69.08
6	2.91x10 ⁻⁸	80.64	80.88	85.26	80.40	78.71
7	3.38x10 ⁻⁸	95.76	95.10	99.17	96.82	93.80
8	3.85x10 ⁻⁸	109.73	103.28	106.49	107.83	106.40
9	4.31x10 ⁻⁸	122.27	119.28	122.49	125.99*	115.26
10	4.76x10 ⁻⁸	131.69	128.87	131.06	128.60	128.55
11	5.21x10 ⁻⁸	142.85	138.37	142.83	139.90	138.38
12	5.66x10 ⁻⁸	156.37	147.27	148.37	154.55	152.94
13	6.10x10 ⁻⁸	163.83	159.50	161.06	162.98	160.03
14	6.54x10 ⁻⁸	174.54	176.45	180.83	174.41	169.54
15	6.98x10 ⁻⁸	186.14	183.25	190.23	182.61	181.45
16	7.41x10 ⁻⁸	204.41	197.38	199.94	199.73	199.41
17	7.83x10 ⁻⁸	211.19	207.00	208.74	208.53	205.21
18	8.26x10 ⁻⁸	220.00*	215.62	217.43	216.79	214.69
19	8.68x10 ⁻⁸	228.14*	220.25*	224.17	223.91*	217.84*
20	9.09x10 ⁻⁸	234.03*	235.26	227.14	231.20*	228.51*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 5. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Continente" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	16.64	13.96*	14.27	12.59	12.97
1	4.98x10 ⁻⁹	30.35	27.52	26.47	29.02	25.83
2	9.90x10 ⁻⁹	44.18	40.04	41.46	41.03	40.31
3	1.48x10 ⁻⁸	60.07	53.03	52.60	52.98	57.62
4	1.96x10 ⁻⁸	69.53	50.07*	65.66	64.41	75.65
5	2.44x10 ⁻⁸	81.20	82.30	77.72	80.63	83.54
6	2.91x10 ⁻⁸	94.91	93.39	88.43	93.13	91.43
7	3.38x10 ⁻⁸	108.00	106.68	103.10	94.12*	107.89
8	3.85x10 ⁻⁸	121.22	118.43	115.48	117.17	123.78
9	4.31x10 ⁻⁸	140.04*	133.10	127.47	128.53	129.15
10	4.76x10 ⁻⁸	146.65	140.18	139.82	138.46	142.96
11	5.21x10 ⁻⁸	158.80	149.38	145.55	157.50*	151.90
12	5.66x10 ⁻⁸	164.25*	161.64	160.46	161.03	167.99
13	6.10x10 ⁻⁸	185.75	171.97	172.28	177.57	178.23
14	6.54x10 ⁻⁸	191.78	177.45	181.74	187.39	182.07
15	6.98x10 ⁻⁸	207.93	197.37	188.61*	194.74	185.37*
16	7.41x10 ⁻⁸	215.67	203.61	200.00*	206.56	188.67*
17	7.83x10 ⁻⁸	228.55	215.66	203.49*	221.29	203.20*
18	8.26x10 ⁻⁸	209.60*	223.32	212.53*	228.64	216.36*
19	8.68x10 ⁻⁸	250.76	237.52	223.45*	237.65	224.35*
20	9.09x10 ⁻⁸	260.33	258.91*	236.05*	243.79	237.99*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 6. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Continente" en Tetra Brik.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	8.06	7.02	7.26	7.45	7.25
1	4.98x10 ⁻⁹	22.15	20.16	21.35	19.56	22.26
2	9.90x10 ⁻⁹	39.56	30.19	30.26	30.26	31.02
3	1.48x10 ⁻⁸	42.16	43.21	47.86	50.21	48.59
4	1.96x10 ⁻⁸	63.29	59.67	55.26	58.46	52.36
5	2.44x10 ⁻⁸	71.45	66.23	73.26	61.25	71.03
6	2.91x10 ⁻⁸	84.23	85.64	81.26	86.35	81.25
7	3.38x10 ⁻⁸	95.63	92.34	99.56	91.06	93.26
8	3.85x10 ⁻⁸	109.26	110.03	110.25	110.25	115.26
9	4.31x10 ⁻⁸	119.56	120.34	126.25	126.94	122.3
10	4.76x10 ⁻⁸	145.62*	128.54	129.65	135.24	131.06
11	5.21x10 ⁻⁸	148.95	139.54	143.25	137.54	145.87
12	5.66x10 ⁻⁸	154.26	152.26	161.26	152.03	152.46
13	6.10x10 ⁻⁸	172.3	169.48	169.06	163.39	163.26
14	6.54x10 ⁻⁸	191.25	173.26	173.25	174.45	172.35
15	6.98x10 ⁻⁸	196.35	194.56	190.02	190.03	193.26
16	7.41x10 ⁻⁸	210.15	190.23	198.52	196.30	205.47
17	7.83x10 ⁻⁸	220.03	215.64	210.23	215.05	218.26
18	8.26x10 ⁻⁸	228.54	225.65	225.36	221.39	225.46
19	8.68x10 ⁻⁸	239.56	229.46	241.26	229.65	231.24
20	9.09x10 ⁻⁸	258.16	245.68	249.62	289.67*	239.05

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 7. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Cimbral" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	20.56	17.55	18.72	17.05	20.83
1	4.98x10 ⁻⁹	33.64	30.25	31.81	29.57	24.14*
2	9.90x10 ⁻⁹	49.27	35.06	44.87	42.34	49.50
3	1.48x10 ⁻⁸	52.16	56.39	58.09	55.70	64.29
4	1.96x10 ⁻⁸	68.53	61.25	70.78	68.93	78.13
5	2.44x10 ⁻⁸	94.06	86.59*	84.73	82.20	92.52
6	2.91x10 ⁻⁸	98.01	87.54	95.97	91.97	103.96
7	3.38x10 ⁻⁸	102.36	100.26	110.23	107.24	116.76
8	3.85x10 ⁻⁸	131.65	110.02	122.67	118.03	130.65
9	4.31x10 ⁻⁸	136.09	115.37	133.33	128.66	140.29
10	4.76x10 ⁻⁸	142.38	132.97	147.67	142.60	152.16
11	5.21x10 ⁻⁸	150.64	137.36	157.75	160.39*	163.67
12	5.66x10 ⁻⁸	160.03	145.87	168.84	177.56*	176.98
13	6.10x10 ⁻⁸	184.56	160.32	179.77	187.80*	191.37
14	6.54x10 ⁻⁸	190.26	170.06	193.33	197.40*	275.32*
15	6.98x10 ⁻⁸	210.03	180.45	198.60*	205.83*	215.11
16	7.41x10 ⁻⁸	215.63	189.20	214.19	212.60	221.94
17	7.83x10 ⁻⁸	224.15	199.03	221.86*	221.42	238.92
18	8.26x10 ⁻⁸	238.65	220.25*	232.87*	233.54	248.99
19	8.68x10 ⁻⁸	249.68	222.13	243.49*	244.02	259.21
20	9.09x10 ⁻⁸	265.89	256.15*	250.85*	249.29*	274.60

*Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 8. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Viña Lonquejar" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	29.38	32.88	31.54	34.21	30.18
1	4.98x10 ⁻⁹	41.53	43.28	46.15	45.62	44.24
2	9.90x10 ⁻⁹	54.92	58.26	58.46	59.61	56.95
3	1.48x10 ⁻⁸	67.02	72.34	74.15	70.49	70.14
4	1.96x10 ⁻⁸	80.21	85.67	85.25	85.67	83.62
5	2.44x10 ⁻⁸	95.28	99.21	99.61	96.54	96.04
6	2.91x10 ⁻⁸	102.45	120.34*	110.25	111.21	110.23
7	3.38x10 ⁻⁸	120.34	125.37	132.05*	132.45*	121.35
8	3.85x10 ⁻⁸	133.56	137.64	139.48	137.26	133.23
9	4.31x10 ⁻⁸	149.52	150.34	151.23	148.57	145.27
10	4.76x10 ⁻⁸	152.34	162.38	164.03	159.67	166.24*
11	5.21x10 ⁻⁸	167.23	171.25*	176.12	174.23	169.21
12	5.66x10 ⁻⁸	190.21*	190.32	189.32	191.26*	179.54
13	6.10x10 ⁻⁸	190.84	202.34	202.34	196.02	189.98
14	6.54x10 ⁻⁸	202.31	215.64	212.56	210.34	210.34*
15	6.98x10 ⁻⁸	216.52	231.68*	225.4	220.36	215.67
16	7.41x10 ⁻⁸	229.31	239.25	236.24	230.87	225.38
17	7.83x10 ⁻⁸	239.45	245.37*	254.67*	241.52	241.34
18	8.26x10 ⁻⁸	262.31*	262.13	262.35	249.85	251.37
19	8.68x10 ⁻⁸	268.34*	274.56	280.14*	264.31	269.58*
20	9.09x10 ⁻⁸	271.34	299.34*	294.56*	285.12*	272.13

*Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 9. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Tío de la Bota" en botella blanca.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	12.70	15.80	14.59	16.09	15.26
1	4.98x10 ⁻⁹	25.43	28.66	26.77	29.66	29.64
2	9.90x10 ⁻⁹	40.24	41.64	42.19	42.18	43.09
3	1.48x10 ⁻⁸	51.57	54.67	52.85	56.26	53.42
4	1.96x10 ⁻⁸	63.59	67.41	66.80	71.41	70.16
5	2.44x10 ⁻⁸	78.08	79.91	79.91	81.87	82.57
6	2.91x10 ⁻⁸	88.35	95.12	93.69	98.33*	99.61
7	3.38x10 ⁻⁸	103.7	104.85	104.35	110.69	111.05
8	3.85x10 ⁻⁸	115.49	117.77	116.97	119.02	119.80
9	4.31x10 ⁻⁸	118.19*	134.08	126.77	132.44	138.26
10	4.76x10 ⁻⁸	131.97*	138.33*	141.07	145.80	154.47
11	5.21x10 ⁻⁸	135.97*	154.67	160.12*	155.63	163.88
12	5.66x10 ⁻⁸	163.27	174.52*	176.89*	169.77	173.42
13	6.10x10 ⁻⁸	174.65	184.43*	187.15*	178.22*	183.55
14	6.54x10 ⁻⁸	183.84	198.66*	197.06*	193.59	205.89
15	6.98x10 ⁻⁸	190.11*	204.91	212.56*	209.89*	211.35
16	7.41x10 ⁻⁸	203.97*	215.42	225.50*	213.97*	227.30
17	7.83x10 ⁻⁸	207.32*	227.41	234.09*	230.66	234.18
18	8.26x10 ⁻⁸	228.65	233.75	236.46	240.17	248.65
19	8.68x10 ⁻⁸	241.65	252.74	258.16*	252.76	264.84
20	9.09x10 ⁻⁸	254.68	260.68	270.86*	258.68*	273.68

*Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 10. *Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Tío de la Bota" en Tetra Brik.*

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	12.95	12.15	10.89	12.22	13.82
1	4.98x10 ⁻⁹	25.01	20.35	24.05	24.96	28.12
2	9.90x10 ⁻⁹	39.54	31.25	32.15	38.89	41.72
3	1.48x10 ⁻⁸	46.21	50.21	51.26	52.96	54.83
4	1.96x10 ⁻⁸	60.23	66.23	72.06*	66.67	68.71
5	2.44x10 ⁻⁸	79.06	72.36	76.51	80.89	80.9
6	2.91x10 ⁻⁸	85.12	85.26	95.26	95.56	95.26
7	3.38x10 ⁻⁸	101.23	102.16	102.24	108.96	111.03
8	3.85x10 ⁻⁸	125.69*	113.26	114.02	123.11	125.54
9	4.31x10 ⁻⁸	138.52*	134.25	128.95	137.19	123.81
10	4.76x10 ⁻⁸	139.41	139.54	136.06	150.3	136.89*
11	5.21x10 ⁻⁸	145.23	150.03	148.34	162.67	149.23*
12	5.66x10 ⁻⁸	176.24*	163.25	163.00	172.44*	159.31*
13	6.10x10 ⁻⁸	184.21*	175.48	179.54*	186.67	175.32*
14	6.54x10 ⁻⁸	186.15	182.39	182.09	200.07	184.45*
15	6.98x10 ⁻⁸	199.04	201.03	190.39	213.85	199.20*
16	7.41x10 ⁻⁸	210.15	210.13	205.14	226.59	209.61*
17	7.83x10 ⁻⁸	215.37	221.07	228.30*	238.44	218.32*
18	8.26x10 ⁻⁸	229.68	235.62	241.57*	250.15	237.24*
19	8.68x10 ⁻⁸	240.13	241.05	239.26	261.19*	251.34*
20	9.09x10 ⁻⁸	245.31	250.12	240.15*	245.48*	261.24

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 11. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "PRYCA" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	32.42	32.29	30.59	28.93	31.93
1	4.98x10 ⁻⁹	45.79	47.46	45.20	44.02	47.34
2	9.90x10 ⁻⁹	60.20	63.46	57.80	54.09	58.72
3	1.48x10 ⁻⁸	75.66	75.17	72.27	70.00	68.47
4	1.96x10 ⁻⁸	84.24	87.75	82.75	82.78	85.18
5	2.44x10 ⁻⁸	100.27	97.14	93.68	95.43	91.31
6	2.91x10 ⁻⁸	116.67	114.51	110.02	108.56	111.68
7	3.38x10 ⁻⁸	123.40	121.87	123.47	118.32	125.84
8	3.85x10 ⁻⁸	131.68	138.35	133.94	134.71	134.49
9	4.31x10 ⁻⁸	149.49	135.65*	146.08	151.41*	152.70
10	4.76x10 ⁻⁸	156.23	161.33	159.53	163.20*	168.03
11	5.21x10 ⁻⁸	167.81	178.41	169.55	169.24	171.75
12	5.66x10 ⁻⁸	180.27	185.11	180.52	183.47	183.54
13	6.10x10 ⁻⁸	193.84	198.32	196.75	190.93	196.42
14	6.54x10 ⁻⁸	208.25	205.02	207.87	207.15	204.42
15	6.98x10 ⁻⁸	219.87	218.00	220.22	221.96	212.74
16	7.41x10 ⁻⁸	228.82	228.10	227.91	229.24	230.99
17	7.83x10 ⁻⁸	225.08*	238.98	233.56	241.55	234.27
18	8.26x10 ⁻⁸	240.81*	258.63	248.98	245.91*	257.08
19	8.68x10 ⁻⁸	253.77*	254.79	263.76	257.25*	273.80
20	9.09x10 ⁻⁸	265.45*	266.79	280.59*	271.17	283.43

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 12. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "PRYCA" en Tetra Brik.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	21.62	22.46	20.09	23.40	19.52
1	4.98x10 ⁻⁹	33.91	34.83	34.17	36.24	31.55
2	9.90x10 ⁻⁹	46.65	32.63*	47.65	48.48	43.88
3	1.48x10 ⁻⁸	59.70	62.80	59.48	61.68	56.21
4	1.96x10 ⁻⁸	72.30	77.54	71.83	72.48	69.13
5	2.44x10 ⁻⁸	87.41	91.36	85.04	85.80	83.11
6	2.91x10 ⁻⁸	100.62	104.66	98.35	98.40	95.73
7	3.38x10 ⁻⁸	114.73	117.71	110.43	109.68	109.03
8	3.85x10 ⁻⁸	127.46	130.93	122.78	123.24	121.65
9	4.31x10 ⁻⁸	141.92	142.88	134.87	132.96	135.15
10	4.76x10 ⁻⁸	155.13	154.49	148.87	147.12	149.81
11	5.21x10 ⁻⁸	167.62	166.61	160.61	159.84	160.19
12	5.66x10 ⁻⁸	181.00	180.51	172.43	173.40	173.01
13	6.10x10 ⁻⁸	190.80	194.75	184.78	184.56	180.68
14	6.54x10 ⁻⁸	201.43	206.78	199.48	207.72*	190.58*
15	6.98x10 ⁻⁸	215.87	218.31	209.48	220.44*	203.88
16	7.41x10 ⁻⁸	225.15	228.31	232.70*	232.92*	217.77
17	7.83x10 ⁻⁸	241.23	237.63	243.22*	245.04*	238.16*
18	8.26x10 ⁻⁸	249.65	252.29	253.13*	255.84*	243.01
19	8.68x10 ⁻⁸	264.23	262.71	270.96*	267.60*	253.59
20	9.09x10 ⁻⁸	283.80*	274.49	282.96*	279.48*	281.65*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 13. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Monteviejo" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	25.92	27.12	26.38	29.95	33.68
1	4.98x10 ⁻⁹	38.73	34.33	34.01*	38.43*	44.62
2	9.90x10 ⁻⁹	54.35	48.58	49.05	53.41*	58.15
3	1.48x10 ⁻⁸	67.97	63.10	61.76	65.05*	69.38
4	1.96x10 ⁻⁸	82.15	77.24	77.57	80.14	82.15
5	2.44x10 ⁻⁸	95.95	89.20	89.29	91.59*	96.46
6	2.91x10 ⁻⁸	104.22	100.46	102.76	109.23	112.87
7	3.38x10 ⁻⁸	117.97	110.92	116.10	122.60	125.49
8	3.85x10 ⁻⁸	133.97	124.37	127.10	132.26	138.72
9	4.31x10 ⁻⁸	144.85	137.47	140.14	147.45	157.79
10	4.76x10 ⁻⁸	153.80	149.14	153.86	158.56	174.62
11	5.21x10 ⁻⁸	171.77	162.41	162.43	171.25	179.59
12	5.66x10 ⁻⁸	176.12*	172.53	175.24	183.37	198.05
13	6.10x10 ⁻⁸	190.34	186.32	189.86	192.64	209.49
14	6.54x10 ⁻⁸	207.72	198.56	201.24	207.36	214.36
15	6.98x10 ⁻⁸	218.61	207.53	214.14	218.51	227.64
16	7.41x10 ⁻⁸	230.84	225.00*	224.29	229.04	232.26
17	7.83x10 ⁻⁸	239.41	233.39	234.29	237.64*	242.77
18	8.26x10 ⁻⁸	252.36	237.64	246.62	256.83	249.54*
19	8.68x10 ⁻⁸	265.02	254.31	261.05	264.71	263.44
20	9.09x10 ⁻⁸	272.87	264.02	268.62	276.63	262.00*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 14. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Montehiguera" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	28.16	21.75	26.30	20.07	30.19
1	4.98x10 ⁻⁹	43.56	35.76	39.76	36.34	44.56
2	9.90x10 ⁻⁹	52.37*	51.06	53.21	50.72	58.64
3	1.48x10 ⁻⁸	69.91	62.82	66.35	63.91	70.24
4	1.96x10 ⁻⁸	85.62	76.24	79.56	75.83	89.65
5	2.44x10 ⁻⁸	96.54	90.08	90.25	88.15	99.02
6	2.91x10 ⁻⁸	109.35	100.90	110.25*	102.61	115.64
7	3.38x10 ⁻⁸	122.56	111.80	126.54*	114.93	139.64*
8	3.85x10 ⁻⁸	133.75	120.51	132.56*	121.92	142.35
9	4.31x10 ⁻⁸	147.56	131.65	141.25	134.13	149.65
10	4.76x10 ⁻⁸	155.32	146.00	155.67*	146.38	150.23*
11	5.21x10 ⁻⁸	175.64*	158.20	166.95*	157.25	177.56
12	5.66x10 ⁻⁸	188.62*	170.12	177.00	167.93	190.24
13	6.10x10 ⁻⁸	194.56	180.00	188.63	181.23	202.35
14	6.54x10 ⁻⁸	205.98	191.92	200.34	183.51*	224.23
15	6.98x10 ⁻⁸	217.86	204.00	220.15*	192.36*	228.54
16	7.41x10 ⁻⁸	230.62	229.18*	224.56	198.77*	241.23
17	7.83x10 ⁻⁸	240.13	228.55	232.63*	203.88*	260.12
18	8.26x10 ⁻⁸	251.36	243.41*	245.61	214.67*	271.35
19	8.68x10 ⁻⁸	271.35*	259.76*	256.87	220.14*	279.65
20	9.09x10 ⁻⁸	278.56	271.88*	267.54	227.50*	291.24

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 15. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Peñarrubia" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	27.16	23.54	21.46	26.15	22.31
1	4.98x10 ⁻⁹	39.76	35.61	34.58	34.20	35.43
2	9.90x10 ⁻⁹	51.26*	52.36*	48.52	47.09	48.62
3	1.48x10 ⁻⁸	67.21	61.89	59.91	65.29	62.45
4	1.96x10 ⁻⁸	82.34	74.95	72.01	74.21	79.68*
5	2.44x10 ⁻⁸	94.23	86.23	85.04	89.06	87.05
6	2.91x10 ⁻⁸	110.01	100.96	96.17	100.25	111.30*
7	3.38x10 ⁻⁸	124.56	119.56*	110.25	102.26*	112.70
8	3.85x10 ⁻⁸	145.62*	125.64	130.24*	135.85	125.64
9	4.31x10 ⁻⁸	150.24	137.02	141.25*	138.06	141.20*
10	4.76x10 ⁻⁸	162.34	149.99	144.27	155.69	149.50
11	5.21x10 ⁻⁸	177.25	161.25	155.62	163.20	161.26
12	5.66x10 ⁻⁸	195.34*	174.23	167.42	170.23	176.89*
13	6.10x10 ⁻⁸	203.05	191.25*	177.26	162.32*	191.68*
14	6.54x10 ⁻⁸	214.96	197.23	188.33	201.25	198.56
15	6.98x10 ⁻⁸	227.56	210.03	199.05	215.62	210.63
16	7.41x10 ⁻⁸	241.53	221.56	215.64*	201.03*	230.60*
17	7.83x10 ⁻⁸	253.67	232.13	221.26	241.26	241.65*
18	8.26x10 ⁻⁸	265.46	245.89	232.54	246.31	244.06
19	8.68x10 ⁻⁸	281.23*	271.26*	248.98*	258.98	254.71
20	9.09x10 ⁻⁸	289.45	288.95*	256.34	275.21	265.79

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 16. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Elegido" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	25.02	27.54	29.56	24.55	24.72
1	4.98x10 ⁻⁹	38.15	41.32	39.61	37.65	41.39
2	9.90x10 ⁻⁹	50.14	52.25	55.98	48.84	52.77
3	1.48x10 ⁻⁸	63.69	67.27	62.35	63.77	64.16
4	1.96x10 ⁻⁸	74.01	84.60	83.62	74.71	77.80
5	2.44x10 ⁻⁸	88.50	90.74	100.25	88.16	86.05
6	2.91x10 ⁻⁸	100.42	108.68	106.25	98.29	96.05*
7	3.38x10 ⁻⁸	114.77	119.61	120.54	111.13	106.57*
8	3.85x10 ⁻⁸	123.38	133.92	129.62	129.94*	120.51*
9	4.31x10 ⁻⁸	135.44	147.36	148.57	137.77	135.42
10	4.76x10 ⁻⁸	153.21*	161.96	157.45	150.42	148.67
11	5.21x10 ⁻⁸	156.93	173.44	170.21	160.23	160.45
12	5.66x10 ⁻⁸	172.44	184.95	179.54	169.29	178.83*
13	6.10x10 ⁻⁸	186.20*	195.27	196.03	182.00	183.73
14	6.54x10 ⁻⁸	192.96	201.48	210.25	194.26	189.46*
15	6.98x10 ⁻⁸	210.77*	213.54	234.51*	202.65	206.87
16	7.41x10 ⁻⁸	220.45*	226.05	227.06	216.94	217.14
17	7.83x10 ⁻⁸	225.44	238.07	245.12	227.26	230.12
18	8.26x10 ⁻⁸	239.20	246.69	262.03	229.61*	239.22
19	8.68x10 ⁻⁸	254.67*	259.07	265.01	232.45*	251.14
20	9.09x10 ⁻⁸	258.26	265.14	284.56	247.32*	255.84*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 17. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Señorío de Ojailén" en botella verde.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	28.04	35.50	33.26	34.22	36.38
1	4.98x10 ⁻⁹	41.64	50.09	42.56	47.36	50.02
2	9.90x10 ⁻⁹	53.87	64.20	63.02	60.25	63.45
3	1.48x10 ⁻⁸	66.09	79.29	75.41	72.95	76.89
4	1.96x10 ⁻⁸	79.22	95.09	89.02	86.26	91.02
5	2.44x10 ⁻⁸	93.32	108.70	102.25	99.02	103.26
6	2.91x10 ⁻⁸	104.34	121.95	120.35	112.36	116.35
7	3.38x10 ⁻⁸	115.78	134.32	131.02	123.65	130.06
8	3.85x10 ⁻⁸	128.59	149.53	152.24	135.36	142.15
9	4.31x10 ⁻⁸	141.84*	161.78	165.32	147.68	155.23
10	4.76x10 ⁻⁸	151.09	178.28	172.06	165.36*	167.58
11	5.21x10 ⁻⁸	164.41	185.03	189.35	175.26*	179.65
12	5.66x10 ⁻⁸	173.98	198.17	199.52	183.99	192.35
13	6.10x10 ⁻⁸	187.66*	214.26	201.12*	195.62	204.56
14	6.54x10 ⁻⁸	196.02	229.23	215.06*	216.32*	216.39
15	6.98x10 ⁻⁸	207.97	245.80	219.84*	219.56	228.46
16	7.41x10 ⁻⁸	218.24	250.30	242.15*	231.20	239.26*
17	7.83x10 ⁻⁸	234.88*	263.37	276.98	254.26*	264.23*
18	8.26x10 ⁻⁸	237.50*	271.78*	251.24*	261.23*	272.39*
19	8.68x10 ⁻⁸	250.66	285.15	299.56	263.01	281.12*
20	9.09x10 ⁻⁸	258.63*	294.14*	305.26	273.58	286.03

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 18. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Macabeo" en botella blanca.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	15.24	17.25	16.12	16.40	17.56
1	4.98x10 ⁻⁹	27.81	27.61	28.28	30.10	32.15
2	9.90x10 ⁻⁹	41.02	40.02	41.21	44.40	46.02
3	1.48x10 ⁻⁸	54.74	59.36	54.31	57.40	60.00
4	1.96x10 ⁻⁸	68.45	71.02	66.90	72.60	75.89
5	2.44x10 ⁻⁸	82.17	75.26	82.41	85.70	89.35
6	2.91x10 ⁻⁸	98.43	93.02	96.29	100.60	103.00
7	3.38x10 ⁻⁸	110.24	101.25	110.95	115.40	116.54
8	3.85x10 ⁻⁸	121.29	130.25	121.29	127.10	130.51
9	4.31x10 ⁻⁸	134.37	134.01	135.69	140.70	144.12
10	4.76x10 ⁻⁸	147.45	141.25	146.47	154.10	164.23*
11	5.21x10 ⁻⁸	158.62	159.63	161.47	167.60	171.00
12	5.66x10 ⁻⁸	172.09	172.64	174.91	180.60	184.15
13	6.10x10 ⁻⁸	177.04*	191.20	187.84	192.60	197.21
14	6.54x10 ⁻⁸	193.80	199.03	201.12	204.40	215.62*
15	6.98x10 ⁻⁸	205.61	201.56	210.60	218.50	223.89
16	7.41x10 ⁻⁸	217.68	225.65	224.31	227.60*	248.00*
17	7.83x10 ⁻⁸	228.73	231.02	235.69	239.60*	249.25
18	8.26x10 ⁻⁸	247.14	251.49	246.81	252.10*	262.13
19	8.68x10 ⁻⁸	257.05	252.12	252.24*	267.50	284.56*
20	9.09x10 ⁻⁸	274.45*	271.05	270.78	276.10*	298.53*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 19. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Cumbres de Gredos" en Tera Brik.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	10.61	13.82	10.40	12.35	8.91
1	4.98x10 ⁻⁹	29.26	28.80	19.66	21.56	22.24
2	9.90x10 ⁻⁹	41.55	39.21	28.35	31.16	34.33
3	1.48x10 ⁻⁸	52.15	53.44	40.82	43.71	47.82
4	1.96x10 ⁻⁸	62.33	66.97	51.60	52.72*	59.49
5	2.44x10 ⁻⁸	72.93	82.93	63.50*	64.88*	70.33
6	2.91x10 ⁻⁸	85.86	99.24	85.81	88.59	84.93
7	3.38x10 ⁻⁸	97.94	112.43	98.09	100.55	96.61
8	3.85x10 ⁻⁸	113.21	120.76	112.08	111.13	111.20
9	4.31x10 ⁻⁸	125.72	140.54	122.85	124.26	121.90
10	4.76x10 ⁻⁸	138.44	154.07	138.54	136.02	135.25
11	5.21x10 ⁻⁸	147.34	163.78	147.04	152.29	146.37
12	5.66x10 ⁻⁸	161.33	179.75	159.89	159.94	162.07*
13	6.10x10 ⁻⁸	171.93	188.42	171.61	169.15	174.17*
14	6.54x10 ⁻⁸	185.71	209.94	177.85	179.14	182.37
15	6.98x10 ⁻⁸	194.83	217.22	193.54	196.39	187.79*
16	7.41x10 ⁻⁸	208.82	229.37	201.10	201.49	205.86
17	7.83x10 ⁻⁸	223.02	245.68	210.74	215.99	222.12*
18	8.26x10 ⁻⁸	231.5	256.09	224.34	226.97	226.15
19	8.68x10 ⁻⁸	240.41	287.66*	230.96	241.08	244.64*
20	9.09x10 ⁻⁸	256.1	301.54*	237.57	251.47	260.49*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 20. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en vino "Montemelo" en Tetra Brik.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er}	2 ^o	3 ^{er}	4 ^o	5 ^o
		Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado	Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	16.34	17.17	13.27	11.63	10.68
1	4.98x10 ⁻⁹	31.69	31.30	24.98	23.80	22.15
2	9.90x10 ⁻⁹	43.14	45.65	36.81	36.01	38.59
3	1.48x10 ⁻⁸	59.59	59.24	50.00	49.42	51.25
4	1.96x10 ⁻⁸	70.58	75.29	63.31	61.28	57.04
5	2.44x10 ⁻⁸	83.90	87.58	76.03	72.48	78.65
6	2.91x10 ⁻⁸	93.26	101.48	87.47	84.96	85.09
7	3.38x10 ⁻⁸	106.63	115.07	98.48	96.47	99.89
8	3.85x10 ⁻⁸	120.00	130.85	108.91	108.80	115.23
9	4.31x10 ⁻⁸	128.20*	144.98	123.27	120.93	122.01
10	4.76x10 ⁻⁸	147.38	155.96	135.21	131.28	128.56
11	5.21x10 ⁻⁸	156.34	164.57	143.15	142.83	141.25
12	5.66x10 ⁻⁸	173.66	184.17*	157.43	155.08	156.36
13	6.10x10 ⁻⁸	191.63	199.51*	171.25	165.97	162.95
14	6.54x10 ⁻⁸	199.07	205.43	184.75*	179.46*	174.05
15	6.98x10 ⁻⁸	208.90	218.25	191.36	190.93*	189.99
16	7.41x10 ⁻⁸	221.45	226.64	199.57	198.29	210.54*
17	7.83x10 ⁻⁸	228.37	241.21	210.89	210.78	211.02
18	8.26x10 ⁻⁸	248.55	247.76*	223.27	220.54	220.13
19	8.68x10 ⁻⁸	257.27	266.95	233.66	233.80*	251.45*
20	9.09x10 ⁻⁸	265.35	277.67	251.36*	243.80*	252.03*

* Puntos "outlier"

Tabla III. 4. 21. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Don Simón" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.594	2.619	2.617 ± 0.019
Tno.Indep.(nA)	32.710	32.021	31.892 ± 0.948
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	1.736		0.994
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.679	2.657	2.663 ± 0.057
Tno.Indep.(nA)	28.217	24.756	26.399 ± 3.113
Coef. de determ. (R ²)	0.994	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	5.717		3.294
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.525	2.613	2.599 ± 0.031
Tno.Indep.(nA)	29.199	27.377	27.407 ± 1.375
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.394		1.389
Nº de datos	21	21	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.664	2.729	2.715 ± 0.021
Tno.Indep.(nA)	29.399	27.104	27.749 ± 0.823
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.270		0.767
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.723	2.749	2.731 ± 0.036
Tno.Indep.(nA)	25.581	28.328	28.747 ± 1.905
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.498		1.979

Tabla III. 4. 22. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Don Simón" en Tetra Brik.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.682	2.847	2.828 ± 0.028
Tno.Indep.(nA)	11.926	7.541	7.940 ± 1.210
Coef. de determ. (R ²)	0.993	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.257		1.236
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.636	2.712	2.712 ± 0.030
Tno.Indep.(nA)	7.601	5.707	5.913 ± 1.366
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.008		1.383
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.754	2.767	2.754 ± 0.031
Tno.Indep.(nA)	7.277	6.487	7.277 ± 1.689
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	1.873		1.873
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.922	2.944	2.914 ± 0.026
Tno.Indep.(nA)	6.812	8.089	8.811 ± 1.372
Coef. de determ. (R ²)	0.993	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	7.062		1.467
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.649	2.728	2.731 ± 0.028
Tno.Indep.(nA)	8.451	6.991	6.129 ± 1.321
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.769		1.352

Tabla III. 4. 23. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Camponoble" en botella blanca.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.671	2.784	2.772 ± 0.071
Tno.Indep.(nA)	14.557	11.557	11.736 ± 3.334
Coef. de determ. (R ²)	0.995	0.998	0.997
Desviación Estándar Residual	5.160		3.411
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.805	2.880	2.843 ± 0.120
Tno.Indep.(nA)	13.269	9.460	11.808 ± 6.364
Coef. de determ. (R ²)	0.992	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	7.057		2.104
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.749	2.810	2.765 ± 1.800
Tno.Indep.(nA)	9.510	7.529	9.658 ± 5.494
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.941		1.822
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.909	3.003	2.909 ± 0.082
Tno.Indep.(nA)	13.629	9.344	13.629 ± 4.423
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.996	0.996
Desviación Estándar Residual	4.905		4.905
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.858	2.899	2.862 ± 0.047
Tno.Indep.(nA)	13.951	10.371	13.184 ± 2.621
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	3.226		2.794

Tabla III. 4. 24. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Camponoble" en Tetra Brik.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.612	2.735	2.673 ± 0.051
Tno.Independ.(nA)	5.050	1.844	3.303 ± 2.814
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	3.459		2.512
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.575	2.614	2.596 ± 0.045
Tno.Independ.(nA)	3.712	1.172	3.136 ± 2.328
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	3.018		2.534
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.608	2.530	2.514 ± 1.184
Tno.Independ.(nA)	3.470	10.608	3.470 ± 5.052
Coef. de determ. (R ²)	0.994	0.994	0.994
Desviación Estándar Residual	5.605		5.605
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.582	2.678	2.633 ± 0.050
Tno.Independ.(nA)	4.713	1.275	2.726 ± 2.479
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	4.172		2.582
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.33	2.659	2.587 ± 0.045
Tno.Independ.(nA)	5.194	2.674	3.625 ± 2.197
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	3.526		2.313

Tabla III. 4. 25. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Continente" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.619	2.697	2.693 ± 0.030
Tno.Independ.(nA)	19.530	17.368	17.507 ± 1.599
Coef. de determ. (R ²)	0.991	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.943		1.718
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.594	2.464	2.519 ± 0.062
Tno.Independ.(nA)	14.483	22.327	18.550 ± 3.391
Coef. de determ. (R ²)	0.995	0.998	0.997
Desviación Estándar Residual	5.252		3.079
Nº de datos	21	21	15
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.423	2.575	2.572 ± 0.043
Tno.Independ.(nA)	18.787	15.174	14.975 ± 1.667
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	1.546
Desviación Estándar Residual	3.949		0.999
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.584	2.565	2.574 ± 0.044
Tno.Independ.(nA)	15.574	17.058	16.117 ± 2.463
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	3.636		2.645
Nº de datos	21	21	15
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.387	2.723	2.632 ± 0.108
Tno.Independ.(nA)	22.840	14.559	16.895 ± 4.203
Coef. de determ. (R ²)	0.990	0.996	0.995
Desviación Estándar Residual	6.758		3.898

Tabla III. 4. 26. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Continente" en Tetra Brik.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.714	2.798	2.714 ± 0.061
Tno.Independ.(nA)	7.216	2.274	6.778 ± 3.307
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.998	0.997
Desviación Estándar Residual	4.146		3.633
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.616	2.561	2.616 ± 0.064
Tno.Independ.(nA)	6.051	5.693	6.051 ± 3.472
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.997	0.997
Desviación Estándar Residual	3.853		3.853
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.641	2.618	2.641 ± 0.057
Tno.Independ.(nA)	7.018	7.195	7.018 ± 3.061
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	3.396		3.396
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.721	2.582	2.591 ± 0.075
Tno.Independ.(nA)	3.362	5.963	7.219 ± 3.871
Coef. de determ. (R ²)	0.982	0.997	0.996
Desviación Estándar Residual	10.621		4.186
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.614	2.557	2.614 ± 0.066
Tno.Independ.(nA)	7.223	7.727	7.223 ± 3.608
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.997	0.997
Desviación Estándar Residual	4.002		4.002

Tabla III. 4. 27. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Cimbral" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.648	2.591	2.648 ± 0.090
Tno.Indep.(nA)	19.741	21.896	19.741 ± 4.871
Coef. de determ. (R ²)	0.995	0.996	0.995
Desviación Estándar Residual	5.404		5.404
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.408	2.334	2.329 ± 0.055
Tno.Indep.(nA)	16.465	17.567	17.872 ± 2.821
Coef. de determ. (R ²)	0.990	0.998	0.997
Desviación Estándar Residual	6.752		2.874
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.580	2.676	2.652 ± 0.025
Tno.Indep.(nA)	21.097	18.783	19.235 ± 1.074
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.292		1.042
Nº de datos	21	21	15
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.642	2.613	2.621 ± 0.019
Tno.Indep.(nA)	17.898	16.814	17.073 ± 0.913
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.557		0.955
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.853	2.724	2.735 ± 0.001
Tno.Indep.(nA)	20.646	23.725	23.309 ± 1.855
Coef. de determ. (R ²)	0.962	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	16.494		1.874

Tabla III. 4. 28. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Viña Lonquejar" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.738	2.662	2.685 ± 0.043
Tno.Indep.(nA)	27.338	29.381	28.344 ± 2.131
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.947		2.265
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.832	2.830	2.809 ± 0.022
Tno.Indep.(nA)	30.205	29.754	30.562 ± 1.072
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.140		1.089
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.832	2.788	2.780 ± 0.021
Tno.Indep.(nA)	30.507	31.578	31.549 ± 0.988
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.915		0.997
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.690	2.669	2.667 ± 0.029
Tno.Indep.(nA)	33.326	33.178	33.189 ± 1.475
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.426		1.550
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.679	2.651	2.651 ± 0.024
Tno.Indep.(nA)	30.794	31.200	31.018 ± 1.276
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.064		1.369

Tabla III. 4. 29. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Tío de la Bota" en botella blanca.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	15
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.593	2.660	2.638 ± 0.025
Tno.Independ.(nA)	12.538	11.955	12.958 ± 1.247
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.573		1.302
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.720	2.711	2.704 ± 0.031
Tno.Independ.(nA)	14.801	14.197	14.941 ± 1.665
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.043		1.799
Nº de datos	21	21	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.829	2.689	2.676 ± 0.338
Tno.Independ.(nA)	11.545	14.296	14.170 ± 1.371
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.719		1.274
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.700	2.729	2.720 ± 0.026
Tno.Independ.(nA)	16.759	15.388	16.049 ± 1.290
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.191		1.319
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.851	2.840	2.851 ± 0.045
Tno.Independ.(nA)	14.294	14.498	14.294 ± 2.462
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	2.731		2.731

Tabla III. 4. 30. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Tío de la Bota" en Tetra Brik.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.679	2.626	2.629 ± 0.053
Tno.Independ.(nA)	13.749	13.963	11.664 ± 2.889
Coef. de determ. (R ²)	0.993	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	6.250		3.062
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.696	2.709	2.696 ± 0.055
Tno.Independ.(nA)	9.819	10.435	9.819 ± 2.996
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	3.324		3.324
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.634	2.611	2.618 ± 0.066
Tno.Independ.(nA)	12.935	12.437	12.233 ± 3.172
Coef. de determ. (R ²)	0.994	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	5.686		3.113
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.818	2.924	2.900 ± 0.017
Tno.Independ.(nA)	13.244	10.032	10.756 ± 0.809
Coef. de determ. (R ²)	0.994	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.111		0.847
Nº de datos	21	21	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.672	2.858	2.840 ± 0.035
Tno.Independ.(nA)	14.718	13.331	13.463 ± 1.276
Coef. de determ. (R ²)	0.993	0.998	0.99
Desviación Estándar Residual	4.110		1.209

Tabla III. 4. 31. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "PRYCA" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.532	2.644	2.627 ± 0.061
Tno.Indep.(nA)	36.676	34.079	34.201 ± 2.712
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	4.231		2.693
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.600	2.579	2.597 ± 0.062
Tno.Indep.(nA)	35.730	37.861	36.478 ± 3.404
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.998	0.997
Desviación Estándar Residual	4.616		3.726
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.674	2.634	2.653 ± 0.040
Tno.Indep.(nA)	31.201	32.248	31.822 ± 2.080
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.700		2.249
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.664	2.703	2.695 ± 0.037
Tno.Indep.(nA)	30.923	29.866	29.546 ± 1.894
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.104		1.981
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.709	2.717	2.709 ± 0.076
Tno.Indep.(nA)	31.406	31.911	31.406 ± 4.151
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.998	0.996
Desviación Estándar Residual	4.605		4.605

Tabla III. 4. 32. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "PRYCA" en Tetra Brik.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.832	2.817	2.807 ± 0.028
Tno.Independ.(nA)	18.883	19.628	19.621 ± 1.461
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.428		1.581
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.818	2.753	2.776 ± 0.023
Tno.Independ.(nA)	20.175	24.250	22.961 ± 1.356
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.026		1.349
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.864	2.725	2.712 ± 0.028
Tno.Independ.(nA)	15.592	18.564	19.563 ± 1.145
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.309		1.101
Nº de datos	21	21	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.858	2.624	2.635 ± 0.043
Tno.Independ.(nA)	16.944	22.195	22.138 ± 1.564
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.610		1.396
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.772	2.745	2.712 ± 0.032
Tno.Independ.(nA)	15.789	16.215	17.569 ± 1.560
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.349		1.654

Tabla III. 4. 33. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Monteviejo" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.727	2.721	2.730 ± 0.032
Tno.Independ.(nA)	26.813	28.579	26.913 ± 1.738
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.215		1.918
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.651	2.629	2.641 ± 0.04
Tno.Independ.(nA)	23.663	25.042	23.841 ± 1.734
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.074		1.648
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.714	2.674	2.705 ± 0.026
Tno.Independ.(nA)	23.184	25.707	23.729 ± 1.440
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	1.573		1.461
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.744	2.703	2.722 ± 0.033
Tno.Independ.(nA)	27.069	30.524	29.010 ± 1.921
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.087		1.499
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.673	2.841	2.759 ± 0.105
Tno.Independ.(nA)	35.555	29.024	33.090 ± 5.325
Coef. de determ. (R ²)	0.991	0.996	0.994
Desviación Estándar Residual	7.122		5.550

Tabla III. 4. 34. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Montehiguera" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.732	2.678	2.699 ± 0.031
Tno.Indep.(nA)	29.181	31.092	30.100 ± 1.648
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.721		1.639
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.684	2.578	2.578 ± 0.044
Tno.Indep.(nA)	21.228	24.008	26.209 ± 1.920
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.234		1.914
Nº de datos	21	21	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.646	2.653	2.654 ± 0.011
Tno.Indep.(nA)	28.567	26.689	26.699 ± 0.613
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.197		0.599
Nº de datos	21	21	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.269	2.537	2.570 ± 0.068
Tno.Indep.(nA)	31.954	25.076	24.443 ± 2.460
Coef. de determ. (R ²)	0.990	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	6.578		2.195
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.876	2.890	2.887 ± 0.050
Tno.Indep.(nA)	29.929	28.413	29.619 ± 2.742
Coef. de determ. (R ²)	0.995	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	5.529		2.936

Tabla III. 4. 35. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Peñarrubia" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.922	2.906	2.907 ± 0.052
Tno.Independ.(nA)	25.277	25.579	25.252 ± 0.982
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.906		0.963
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.760	2.680	2.687 ± 0.018
Tno.Independ.(nA)	20.341	22.465	22.142 ± 0.909
Coef. de determ. (R ²)	0.995	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	5.506		0.855
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.565	2.560	2.552 ± 0.018
Tno.Independ.(nA)	23.019	21.819	22.294 ± 0.940
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.182		0.982
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.689	2.831	2.745 ± 0.064
Tno.Independ.(nA)	21.871	17.901	22.329 ± 3.412
Coef. de determ. (R ²)	0.987	0.997	0.998
Desviación Estándar Residual	8.863		3.649
Nº de datos	21	21	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.705	2.681	2.685 ± 0.011
Tno.Independ.(nA)	23.417	22.083	22.133 ± 0.587
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.763		0.566

Tabla III. 4. 36. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Elegido" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.608	2.562	2.571 ± 0.026
Tno.Independ.(nA)	24.745	25.371	25.188 ± 1.239
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.486		1.305
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.654	2.678	2.654 ± 0.055
Tno.Independ.(nA)	29.941	26.877	29.941 ± 3.012
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	3.339		3.339
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.802	2.741	2.782 ± 0.060
Tno.Independ.(nA)	26.324	29.00	26.599 ± 3.252
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	4.617		3.589
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.489	2.607	2.587 ± 3.028
Tno.Independ.(nA)	27.609	23.823	24.505 ± 1.340
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.371		1.351
Nº de datos	21	21	15
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.584	2.597	2.587 ± 0.026
Tno.Independ.(nA)	25.036	25.803	25.899 ± 1.487
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.285		1.464

Tabla III. 4. 37. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Señorío de Ojailén" en botella verde.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.557	2.561	2.562 ± 0.019
Tno.Indep.(nA)	29.480	28.696	29.102 ± 0.885
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	1.913		0.904
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.877	2.930	2.907 ± 0.047
Tno.Indep.(nA)	37.468	36.246	36.631 ± 2.310
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.818		2.449
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.906	3.020	3.075 ± 0.069
Tno.Indep.(nA)	32.821	30.775	29.913 ± 3.276
Coef. de determ. (R ²)	0.988	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	9.256		3.478
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.699	2.638	2.641 ± 0.012
Tno.Indep.(nA)	33.523	34.284	34.334 ± 0.599
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.613		0.632
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.808	2.759	2.750 ± 0.006
Tno.Indep.(nA)	35.032	36.042	36.472 ± 0.316
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.099		0.326

Tabla III. 4. 38. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Macabeo" en botella blanca.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.785	2.796	2.768 ± 0.033
Tno.Independ.(nA)	14.050	13.669	14.753 ± 1.721
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.923		1.853
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.806	2.865	2.806 ± 0.081
Tno.Independ.(nA)	13.642	12.253	13.642 ± 4.587
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.997	0.996
Desviación Estándar Residual	4.666		4.666
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.815	2.827	2.834 ± 0.024
Tno.Independ.(nA)	14.155	14.113	13.639 ± 1.210
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.026		1.329
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.873	2.901	2.901 ± 0.015
Tno.Independ.(nA)	16.483	16.027	15.752 ± 0.708
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	1.263		0.723
Nº de datos	21	21	16
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	3.048	2.951	2.961 ± 0.011
Tno.Independ.(nA)	15.043	17.179	16.935 ± 0.504
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.619		0.513

Tabla III. 4. 39. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Cumbres de Gredos" en Tetra Brik.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	21
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.657	2.659	2.657 ± 0.040
Tno.Independ.(nA)	11.315	10.775	11.315 ± 2.168
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.405		2.405
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	3.069	2.944	2.963 ± 0.048
Tno.Independ.(nA)	8.270	12.619	11.329 ± 2.362
Coef. de determ. (R ²)	0.995	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	5.860		2.487
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.629	2.569	2.617 ± 0.072
Tno.Independ.(nA)	6.731	12.639	7.641 ± 3.995
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.997	0.996
Desviación Estándar Residual	4.502		4.256
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.683	2.643	2.656 ± 0.048
Tno.Independ.(nA)	6.791	10.286	8.834 ± 2.729
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	3.611		2.751
Nº de datos	21	21	15
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.711	2.642	2.653 ± 0.025
Tno.Independ.(nA)	6.627	8.745	8.066 ± 1.072
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	3.219		1.073

Tabla III. 4. 40. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en vino "Montemelo" en Tetra Brik.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	21	21	20
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.769	2.768	2.768 ± 0.047
Tno.Independ.(nA)	15.605	16.802	16.022 ± 2.584
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	3.180		2.827
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.853	2.858	2.858 ± 0.030
Tno.Independ.(nA)	18.638	17.949	18.142 ± 1.597
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.859		1.729
Nº de datos	21	21	19
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.572	2.539	2.545 ± 0.025
Tno.Independ.(nA)	12.168	13.505	12.798 ± 1.260
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	2.229		1.355
Nº de datos	21	21	17
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.554	2.534	2.534 ± 0.011
Tno.Independ.(nA)	10.822	11.220	11.259 ± 0.506
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.985		0.522
Nº de datos	21	21	18
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	2.621	2.524	2.520 ± 0.062
Tno.Independ.(nA)	9.608	11.736	12.293 ± 2.924
Coef. de determ. (R ²)	0.994	0.998	0.997
Desviación Estándar Residual	5.442		3.033

III. 4. 1. Rendimiento del proceso de digestión.

Con el objetivo de expresar la cantidad de cromo presente en vino de forma correcta, se llevó a cabo un estudio de la recuperación según la Guía Eurachem [162]. Diez muestras de concentración $2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cr(VI) fueron analizadas mediante DPAdSV. Cinco de ellas no fueron digeridas previamente, mientras que las otras cinco fueron sometidas a radiación UV. Las cantidades de cromo obtenidas mediante adición estándar en cada una de las dos situaciones se muestran en la tabla III. 4. 1. 1. La recuperación media para cinco muestras fue de 104.40% con un RSD de 8.73/104.40 (0.08). Esto nos lleva a un valor estimado del factor de recuperación (F) de

$$F = \left(\frac{100}{104.40} \right) \pm \frac{(8.73/104.40)}{\sqrt{5}} = 0.96 \pm 0.04$$

Tabla III. 4. 1. 1. Resultados de los ensayos de recuperación realizados en muestras digeridas y sin digerir de concentración de Cr(VI) $2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

	[Cr(VI)] encontrada/mol dm ⁻³		Recuperación sin digestión (%)	Recuperación con digestión (%)
	Sin digestión	Con digestión		
	2.35×10^{-8}	2.22×10^{-8}	117.5	111.0
	2.06×10^{-8}	1.95×10^{-8}	103.0	97.5
	1.98×10^{-8}	2.15×10^{-8}	99.0	107.5
	2.25×10^{-8}	2.26×10^{-8}	112.5	113.0
	2.11×10^{-8}	1.86×10^{-8}	105.5	93.0
\bar{x}	2.15×10^{-8}	2.09×10^{-8}	107.5	104.4
s	1.49×10^{-9}	1.74×10^{-9}	7.44	8.73
RSD	0.07	0.08	0.07	0.08

III. 4. 2. Cálculo de la concentración de cromo total en diferentes muestras de vino blanco.

La concentración de cromo en vino tras el proceso de digestión viene dada por la siguiente expresión [162]:

$$C_{Cr \text{ vino}} = C_{Cr \text{ encontrada}} \times F \pm u_T \quad (11)$$

siendo F el factor de recuperación y u_T la incertidumbre combinada definida como:

$$u_T = s_{total} \times k \text{ (con } k=2) \quad (12)$$

dónde

$$s_{total} = (RSD)_{total} \cdot \bar{x} \quad (13)$$

$$(RSD)_{total} = \sqrt{(RSD)_{Cr}^2 + (RSD)_{factor}^2} \quad (14)$$

dónde $(RSD)_{Cr}$ es el RSD del calibrado realizado para el cromo y $(RSD)_{Factor}$ es el RSD del factor de recuperación (0.04).

Los resultados del análisis por voltamperometría de redisolución adsorptiva de varios vinos blancos en distintos envases aparecen en la tabla III. 4. 2. 1.

De esta tabla se deduce que existe influencia del envase en el contenido de cromo en vino. En todos los casos el contenido en cromo es mayor para vinos envasados en vidrio verde.

El contenido de cromo en vinos de la misma marca en distintos envases ha sido también comparado. El contenido de cromo encontrado en vino envasado en cartón o en vidrio blanco es similar, mientras que la cantidad de cromo encontrado en vinos en vidrio verde es del orden de cuatro veces mayor.

Tabla III. 4. 2. 1. *Contenido en cromo total de muestras de vino blanco comerciales.*

VINO	ENVASE	C_{Cr} encontrada/ mol dm ⁻³	(RSD) _{Cr}	C_{Cr} vino/mol dm ⁻³
Don Simon	Vidrio verde	5.35×10^{-8}	0.084	$5.14 \times 10^{-8} \pm 9.95 \times 10^{-9}$
Don Simon	Tetra Brik	1.29×10^{-8}	0.139	$1.24 \times 10^{-8} \pm 3.73 \times 10^{-9}$
Camponoble	Vidrio blanco	2.11×10^{-8}	0.107	$2.03 \times 10^{-8} \pm 4.82 \times 10^{-9}$
Camponoble	Tetra Brik	6.20×10^{-9}	0.114	$5.95 \times 10^{-9} \pm 1.50 \times 10^{-9}$
Continente	Vidrio verde	3.24×10^{-8}	0.087	$3.11 \times 10^{-8} \pm 6.20 \times 10^{-9}$
Continente	Tetra Brik	1.30×10^{-8}	0.112	$1.25 \times 10^{-8} \pm 2.17 \times 10^{-9}$
Cimbral	Vidrio verde	3.74×10^{-8}	0.077	$3.59 \times 10^{-8} \pm 7.85 \times 10^{-9}$
Viña Lonquejar	Vidrio verde	5.71×10^{-8}	0.064	$5.48 \times 10^{-8} \pm 8.62 \times 10^{-9}$
Tio de la Bota	Vidrio blanco	2.65×10^{-8}	0.074	$2.54 \times 10^{-8} \pm 4.46 \times 10^{-9}$
Tio de la Bota	Tetra Brik	2.16×10^{-8}	0.122	$2.07 \times 10^{-8} \pm 5.55 \times 10^{-9}$
PRYCA	Vidrio verde	6.15×10^{-8}	0.010	$5.90 \times 10^{-8} \pm 5.07 \times 10^{-9}$
PRYCA	Tetra Brik	3.73×10^{-8}	0.112	$3.58 \times 10^{-9} \pm 8.87 \times 10^{-9}$
Monteviejo	Vidrio verde	4.95×10^{-8}	0.104	$4.75 \times 10^{-8} \pm 1.03 \times 10^{-8}$
Montehigueras	Vidrio verde	5.02×10^{-8}	0.070	$4.82 \times 10^{-8} \pm 8.09 \times 10^{-9}$
Peñarrubia	Vidrio verde	4.22×10^{-8}	0.030	$4.05 \times 10^{-8} \pm 4.22 \times 10^{-9}$
Elegido	Vidrio verde	5.01×10^{-8}	0.074	$4.81 \times 10^{-8} \pm 8.43 \times 10^{-9}$
Señorío de Ojailén	Vidrio verde	5.98×10^{-8}	0.121	$5.74 \times 10^{-8} \pm 1.52 \times 10^{-8}$
Macabeo	Vidrio blanco	2.62×10^{-8}	0.073	$2.51 \times 10^{-8} \pm 4.36 \times 10^{-9}$
Cumbres de Gredos	Tetra Brik	1.73×10^{-8}	0.161	$1.66 \times 10^{-8} \pm 5.74 \times 10^{-9}$
Montemelo	Tetra Brik	2.69×10^{-8}	0.135	$2.58 \times 10^{-8} \pm 7.57 \times 10^{-9}$

Para validar estos resultados se analizó uno de los vinos mediante Absorción Atómica con Cámara de Grafito. El contenido en cromo del vino Viña Lonquejar envasado en vidrio verde fue $5.48 \times 10^{-8} \pm 8.62 \times 10^{-9}$ mol dm⁻³ (n = 5, k = 2), resultado similar al obtenido mediante absorción atómica, $5.77 \times 10^{-8} \pm 5.99 \times 10^{-9}$ mol dm⁻³ (n = 5, k = 2).

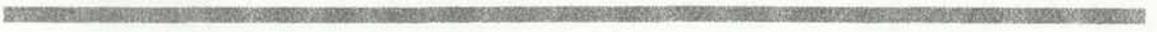
INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la influencia de la concentración de los reactivos en la formación de los complejos de coordinación de los cromos con el agente complejante DPAdSV en presencia de APDC. Para ello se realizaron una serie de experimentos de laboratorio en los que se varió la concentración de los reactivos y se midió la absorbancia de los complejos formados. Los resultados obtenidos muestran que la absorbancia aumenta con la concentración de los reactivos, lo que indica que se forman complejos de coordinación. Además, se observó que la presencia de APDC favorece la formación de los complejos de coordinación de los cromos con el agente complejante DPAdSV. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser utilizados para la determinación de los cromos en muestras de agua y suelo.

Se sabe que los cromos son elementos químicos que se encuentran en la naturaleza y que son necesarios para el crecimiento de los organismos vivos. Sin embargo, la contaminación del agua y el suelo por los cromos puede ser perjudicial para la salud humana y el medio ambiente. Por lo tanto, es importante desarrollar métodos sencillos y económicos para la determinación de los cromos en muestras de agua y suelo.

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la influencia de la concentración de los reactivos en la formación de los complejos de coordinación de los cromos con el agente complejante DPAdSV en presencia de APDC. Para ello se realizaron una serie de experimentos de laboratorio en los que se varió la concentración de los reactivos y se midió la absorbancia de los complejos formados. Los resultados obtenidos muestran que la absorbancia aumenta con la concentración de los reactivos, lo que indica que se forman complejos de coordinación. Además, se observó que la presencia de APDC favorece la formación de los complejos de coordinación de los cromos con el agente complejante DPAdSV.

IV. DETERMINACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO APDC COMO AGENTE COMPLEJANTE.



IV. 1. INTRODUCCIÓN.

Las técnicas electroanalíticas han supuesto una importante herramienta en el campo de la especiación de cromo, sobre todo la voltamperometría de redisolución adsorbtiva con distintos complejantes. El número de complejantes del cromo descritos en bibliografía es muy elevado aunque todos ellos sólo complejan a una de las especies del cromo, el Cr(III). Tal es el caso del DTPA [28, 29] y el TTHA [37, 38] que se caracterizan por formar complejos estables con el Cr(III) que proviene de la reducción electroquímica del Cr(VI) mientras que el complejo formado por el Cr(III) presente en la disolución era inestable. En otros casos los complejantes solamente forman complejo con el Cr(III) obtenido cuando el Cr(VI) es reducido electroquímicamente, como el cupferrón [39] y el PCV [51]. Para el Cr(VI) no se han descrito complejantes pero sí existen algunos trabajos [78-80] que emplean compuestos macromoleculares capaces de retener al Cr(VI) en su seno aunque no forman complejos con éste en sentido estricto. En todos estos casos la especiación requeriría dos etapas. Una primera etapa en la que se determinaría la concentración de Cr(VI). A continuación se realizaría la oxidación de la muestra y se determinaría el contenido total de cromo en forma de Cr(VI) y finalmente se calcularía la concentración de Cr(III) por diferencia.

Parece claro que sería muy útil encontrar un agente complejante que formara complejos diferentes con Cr(III) y Cr(VI) y que estos dieran picos de reducción distintos permitiendo llevar a cabo la especiación de cromo en una única etapa.

El pirrolidinditiocarbamato de amonio (APDC) (figura IV. 1. 1.) es un complejante del cromo que ha sido escogido para la determinación de este elemento en un gran número de trabajos con distintas técnicas [55, 56, 66, 67, 69, 73-75]. Todas ellas se basan en la propiedad del APDC de formar complejos distintos con el Cr(III) y el Cr(VI). Como resultado de la reacción entre el Cr(III) y el APDC se obtiene un sólo producto, el tris[pirrolidin-1-ditioato-*S,S'*]-Cr(III) (Cr(III)-PDC) (figura IV. 1. 2. a). El Cr(VI) es reducido por los ditiocarbamatos a Cr(III), este Cr(III) obtenido por reducción química es capaz de formar dos complejos distintos, en el caso del APDC estos complejos son: tris[pyrrolidine-1-dithioato-*S,S'*]-Cr(III) y bis[pirrolidin-1-ditioato-*S,S'*]-[pirrolidin-1-peroxoditioato-*O,S*]-Cr(III) (Cr(III)-MP) [73]. Para llevar a cabo la determinación de

cromo con APDC, sea cual sea el método elegido, se somete a la muestra a procesos de extracción, como en el trabajo de Subramanian [56] donde la determinación de cromo se realiza mediante espectrometría de absorción atómica de los complejos extraídos en metil-isobutil cetona encontrándose que la extracción de los complejos podría hacerse selectivamente dependiendo de las condiciones de trabajo. Otros autores emplean HPLC [73, 75]. Con esta técnica además de no evitar etapas de extracción y preconcentración sólo se consiguen límites de detección pequeños cuando se acoplan sistemas de detección complicados y de elevado coste como el ICP [73].

A pesar de la propiedad de formar complejos distintos con Cr(III) y Cr(VI), no se ha investigado aún si estos compuestos son electroactivos y si es posible emplear este complejante para la determinación de cromo por técnicas electroquímicas. Este fue el objetivo perseguido en este capítulo. Para ello, en primer lugar se investigó la reducción de los complejos bajo distintas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos se recogen en las secciones siguientes.

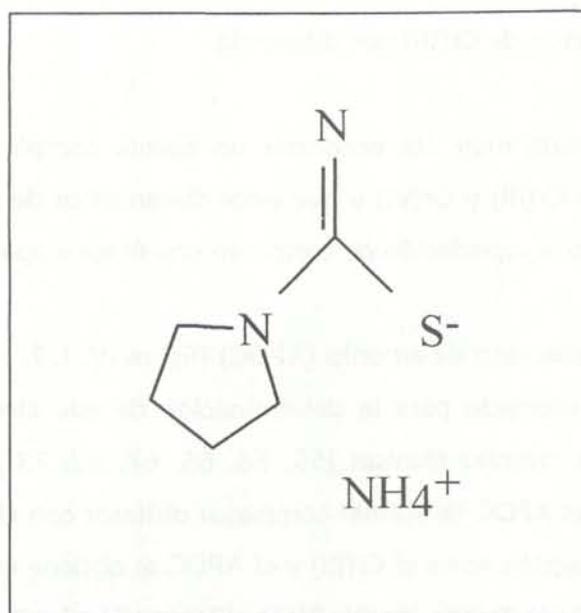


Figura IV. 1. 1. Pirrolidinditiocarbamato de amonio (APDC).

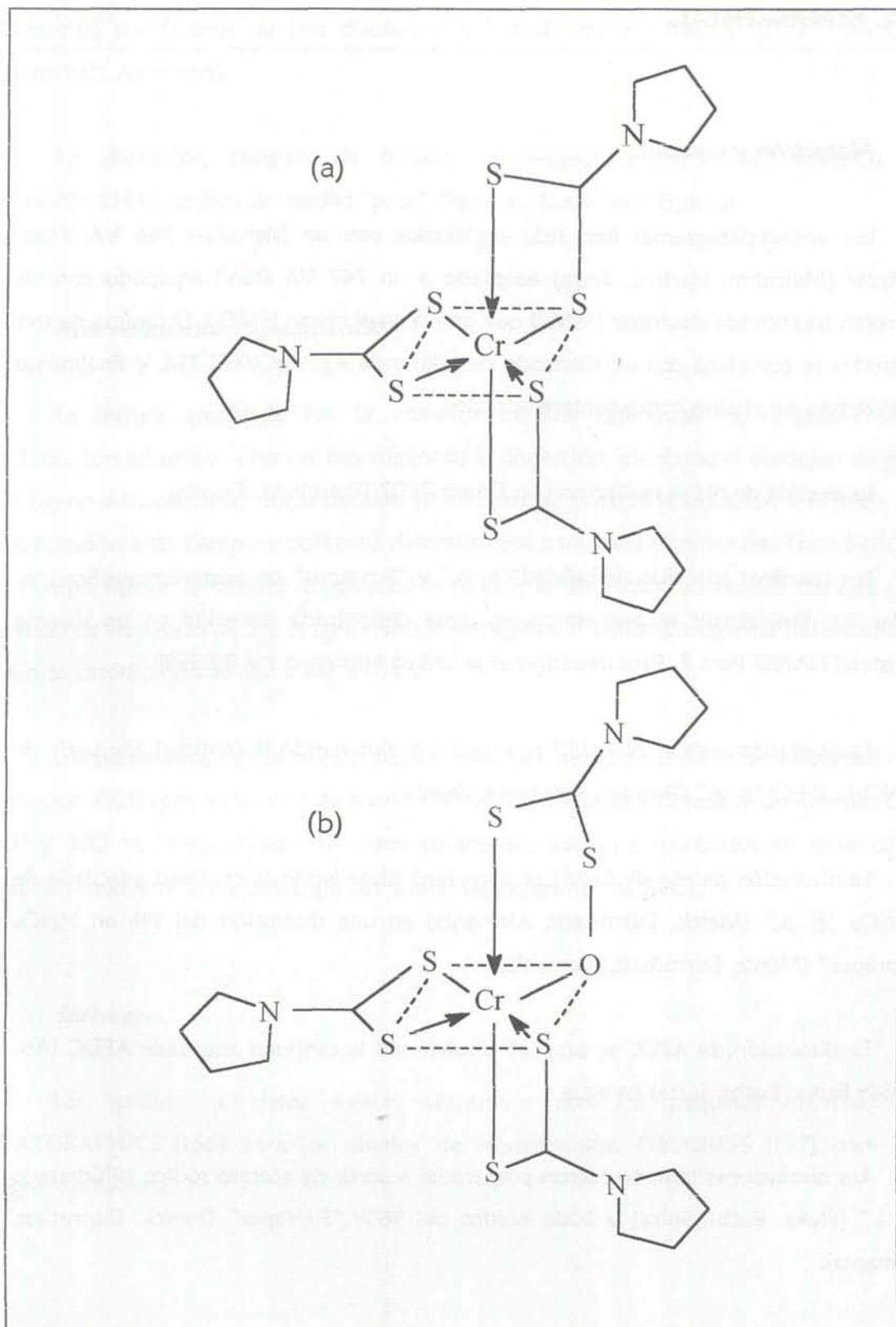


Figura IV. 1. 2. a) Producto de reacción de Cr(III) y APDC (Cr(III)-PDC) b) Producto de reacción de Cr(VI) y APDC (Cr(III)-MP).

IV. 2. EXPERIMENTAL.

Materiales y equipos.

Los voltamperogramas han sido registrados con un Metrohm 746 VA Trace Analyzer (Metrohm, Herisau, Suiza) acoplado a un 747 VA Stand equipado con un Metrohm Multimode electrode (MME) que operó en el modo HMDE. El sistema de tres electrodos se completó con un electrodo de referencia Ag, AgCl/KCl 3M, y finalmente un electrodo de platino como contraelectrodo.

La medida de pH se realizó con un Crison 2002 (Barcelona, España).

Los reactivos han sido de calidad "p. a." y "Suprapur" sin posterior purificación. Todas las disoluciones se prepararon en agua desionizada obtenida en un sistema Barnstead NANO Pure II. Para desoxigenar se utilizó nitrógeno del 99.99%.

La disolución patrón de Cr(III) se preparó disolviendo la cantidad adecuada de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ "p. a." (Panreac, Barcelona, España).

La disolución patrón de Cr(VI) se preparó disolviendo la cantidad adecuada de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania) en una disolución del 1% en H_2SO_4 "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

La disolución de APDC se preparó disolviendo la cantidad adecuada APDC (Art. 09935, Fluka, Buchs, Suiza) en agua.

Las disoluciones tampón fueron preparadas a partir de acetato sódico trihidratado "p. a." (Fluka, Buchs, Suiza) y ácido acético del 96% "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

Las disoluciones tampón Britton-Robinson de diferente valor de pH se prepararon a partir de una disolución "madre" de concentración 0.04 mol dm^{-3} con respecto a los ácidos o-bórico, o-fosfórico y acético empleando reactivos "p. a." (Merck, Darmstadt,

Alemania) y adiciones de una disolución 0.2 mol dm^{-3} de NaOH "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania).

La disolución tampón de fosfato se preparó a partir de Na_2HPO_4 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ambos de calidad "p. a." (Panreac, Barcelona, España).

Procedimiento Experimental.

La técnica empleada fue la voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución adsortiva. Una vez desoxigenada la disolución, mediante el burbujeo de gas nitrógeno a través de la misma durante 10 minutos, se conecta la agitación y se inicia la acumulación a un tiempo y potencial determinados para cada experiencia. Transcurrido el tiempo fijado, se detiene la agitación y se deja la disolución en reposo durante un tiempo de equilibrio de 5 s. A continuación se registra el voltamperograma haciendo un barrido catódico desde -1.0 V hasta -1.4 V .

Los parámetros instrumentales fueron: área del electrodo 0.40 mm^2 , velocidad de agitación 1920 rpm, velocidad de barrido 20 mVs^{-1} , amplitud y duración del impulso 60 mV y 300 ms , respectivamente. Estos parámetros fueron optimizados en anteriores trabajos mediante la metodología del diseño de experimentos [100].

Software.

Los análisis de datos fueron efectuados con los paquetes informáticos STATGRAPHICS [156] para los diseños de experimentos, PROGRESS [157] para la regresión robusta.

IV. 3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS DE CROMO CON APDC.

La formación de complejos distintos de Cr(III) y Cr(VI) con APDC nos hizo pensar en la posibilidad de llevar a cabo una especiación de cromo mediante técnicas electroquímicas, es decir, en la posibilidad de obtener complejos distintos cuyos picos de reducción apareciesen a distinto potencial. Ensayos previos demostraron la existencia de electroactividad de los complejos que se manifestó por la aparición de un pico de reducción a potenciales próximos a -1 V.

Según los distintos trabajos que emplean APDC para la determinación de cromo por diversas técnicas [74, 75], para que tenga lugar la formación completa de los quelatos de APDC con cromo se requiere calentar las muestras durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 60° C.

Las experiencias se realizaron bajo estas condiciones experimentales: en un vaso de precipitados se mezclaron las disoluciones de complejante, analitos y tampón, la mezcla se calentó en un baño de agua y una vez enfriada la disolución del vaso fue introducida en la celda voltamperométrica y registrado el voltamperograma.

En un primer paso se realizaron estudios en diferentes disoluciones tampón trabajando en todos los casos a un pH de 5, que resultó ser el más adecuado para la obtención de los complejos de cromo con APDC según la bibliografía [74, 75]. Las figuras IV. 3. 1, IV. 3. 2, y IV. 3. 3 muestran los resultados obtenidos empleando diferentes disoluciones tampón; Britton-Robinson, tampón acético-acetato y tampón fosfato respectivamente. Se observa que los mejores resultados, tanto para Cr(III) como para Cr(VI), se obtienen en medio acético-acetato. Los picos están mejor definidos y los blancos que se obtienen son mejores, al estar libres de señales. En todos los casos a valores de potencial menos negativos de -1.0 V sólo se obtenía un pico de elevada intensidad que variaba con la concentración de complejante y que por tanto relacionamos con el proceso de reducción de éste.

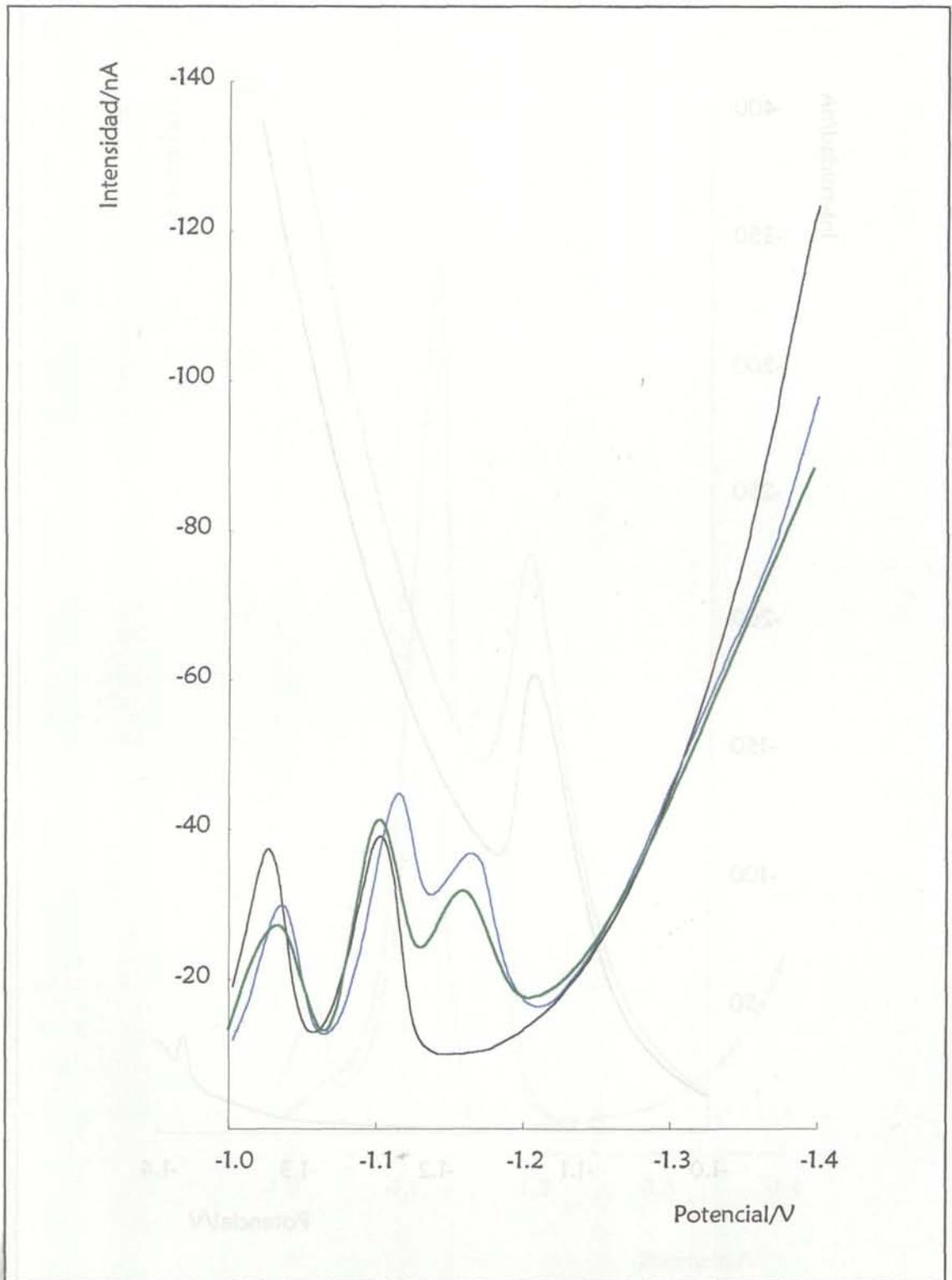


Figura IV. 3. 1. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en tampón Britton-Robinson ($\text{pH} = 5$); $[\text{APDC}] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-7}$; $[\text{Cr(III)}] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

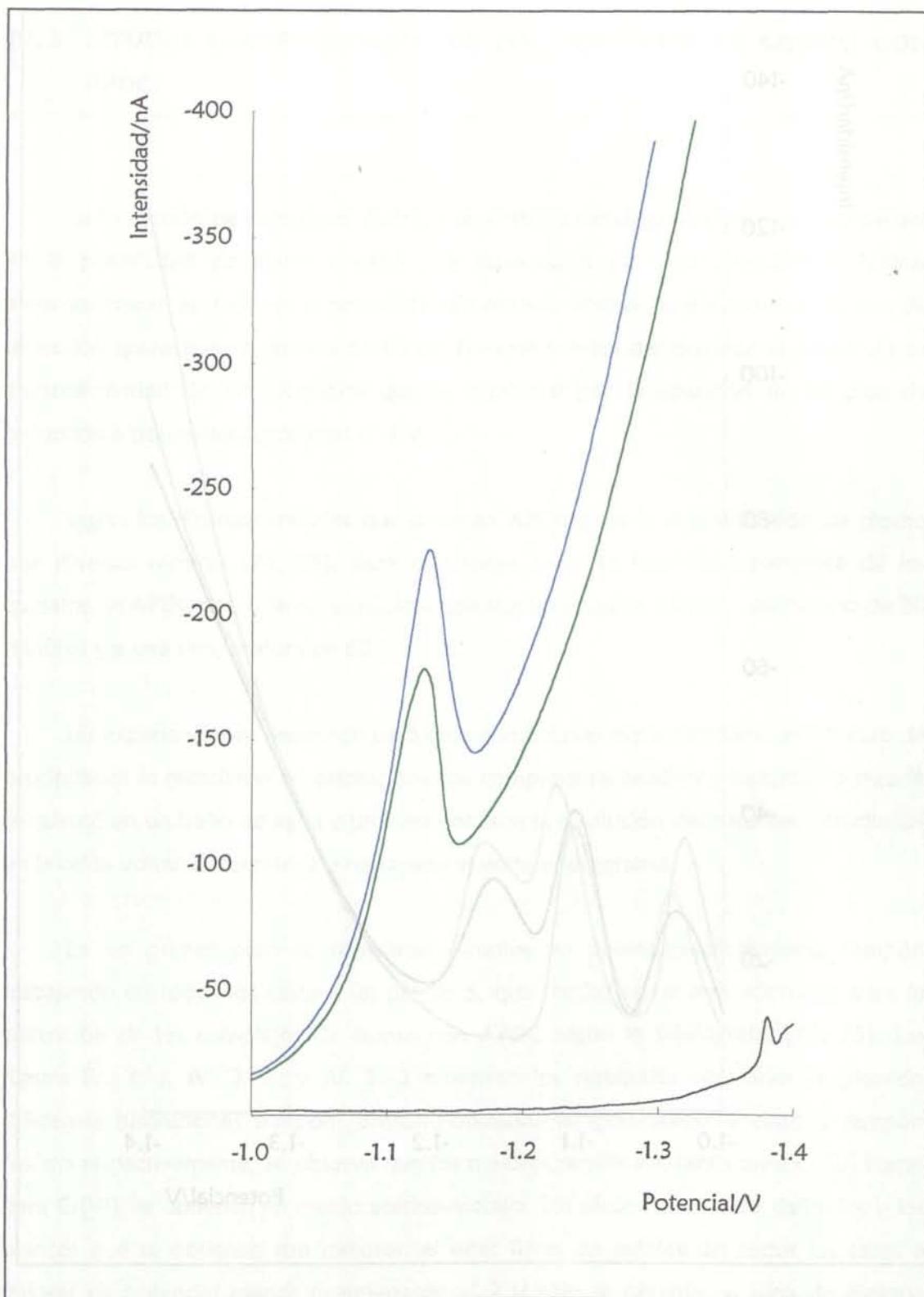


Figura IV. 3. 2. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en tampón acético-acetato ($\text{pH} = 5$); $[\text{APDC}] = 10^4 \text{ mol dm}^{-3}$
 ___ $[\text{Cr(VI)}] = [\text{Cr(III)}] = 0$; ___ $[\text{Cr(VI)}] = 10^7$; ___ $[\text{Cr(III)}] = 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$.

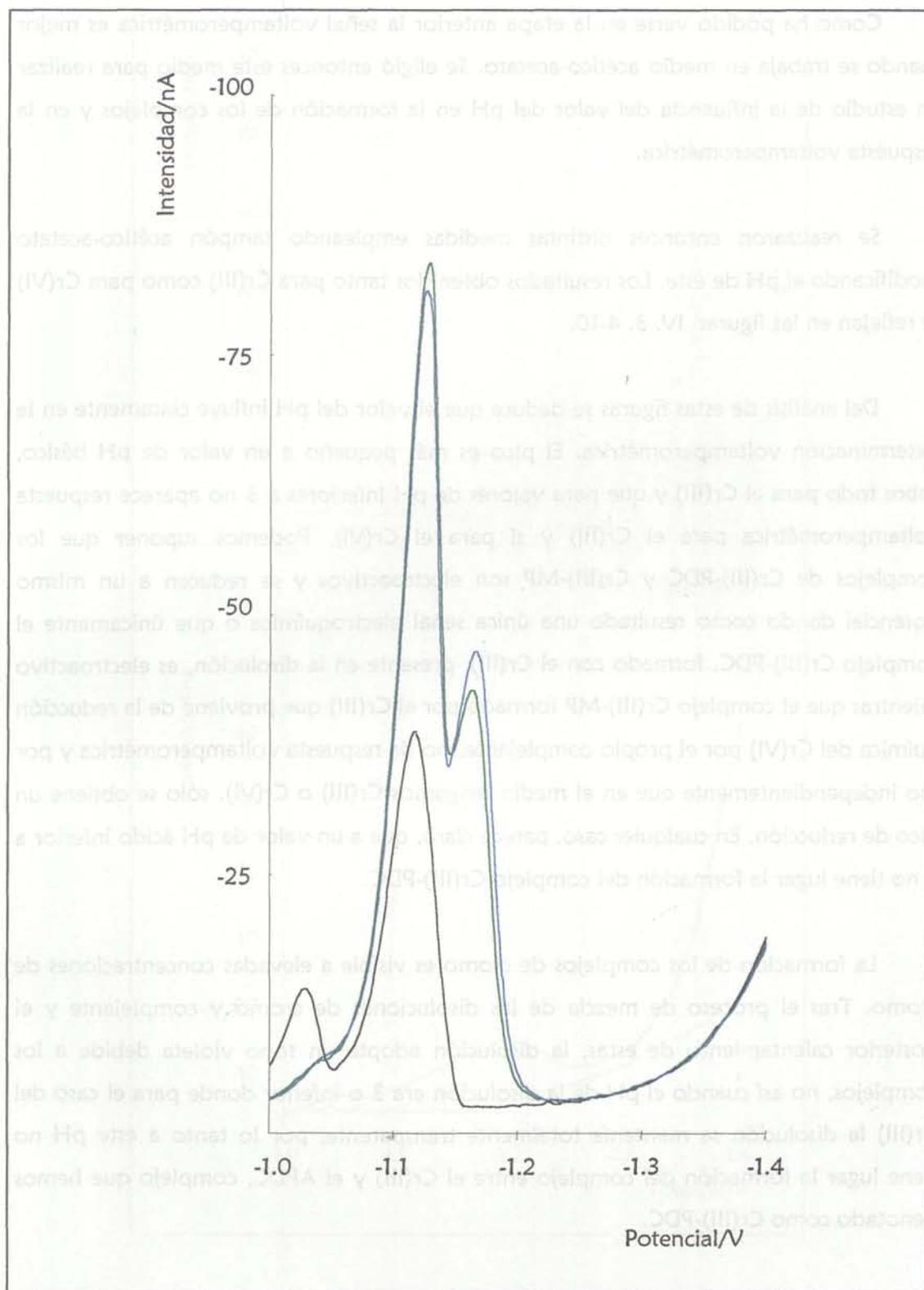


Figura IV. 3. 3. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en tampón fosfato ($pH = 5$); $[APDC] = 10^{-4}$ mol dm^{-3}
 ___ $[Cr(VI)] = [Cr(III)] = 0$; ___ $[Cr(VI)] = 10^{-7}$; ___ $[Cr(III)] = 10^{-7}$ mol dm^{-3} .



Como ha podido verse en la etapa anterior la señal voltamperométrica es mejor cuando se trabaja en medio acético-acetato. Se eligió entonces este medio para realizar un estudio de la influencia del valor del pH en la formación de los complejos y en la respuesta voltamperométrica.

Se realizaron entonces distintas medidas empleando tampón acético-acetato modificando el pH de éste. Los resultados obtenidos tanto para Cr(III) como para Cr(VI) se reflejan en las figuras IV. 3. 4-10.

Del análisis de estas figuras se deduce que el valor del pH influye claramente en la determinación voltamperométrica. El pico es más pequeño a un valor de pH básico, sobre todo para el Cr(III) y que para valores de pH inferiores a 3 no aparece respuesta voltamperométrica para el Cr(III) y sí para el Cr(VI). Podemos suponer que los complejos de Cr(III)-PDC y Cr(III)-MP son electroactivos y se reducen a un mismo potencial dando como resultado una única señal electroquímica o que únicamente el complejo Cr(III)-PDC, formado con el Cr(III), presente en la disolución, es electroactivo mientras que el complejo Cr(III)-MP formado por el Cr(III) que proviene de la reducción química del Cr(VI) por el propio complejante, no da respuesta voltamperométrica y por eso independientemente que en el medio tengamos Cr(III) o Cr(VI), sólo se obtiene un pico de reducción. En cualquier caso, parece claro, que a un valor de pH ácido inferior a 3 no tiene lugar la formación del complejo Cr(III)-PDC.

La formación de los complejos de cromo es visible a elevadas concentraciones de cromo. Tras el proceso de mezcla de las disoluciones de cromo y complejante y el posterior calentamiento de estas, la disolución adopta un tono violeta debida a los complejos, no así cuando el pH de la disolución era 3 o inferior donde para el caso del Cr(III) la disolución se mantenía totalmente transparente, por lo tanto a este pH no tiene lugar la formación del complejo entre el Cr(III) y el APDC, complejo que hemos denotado como Cr(III)-PDC.

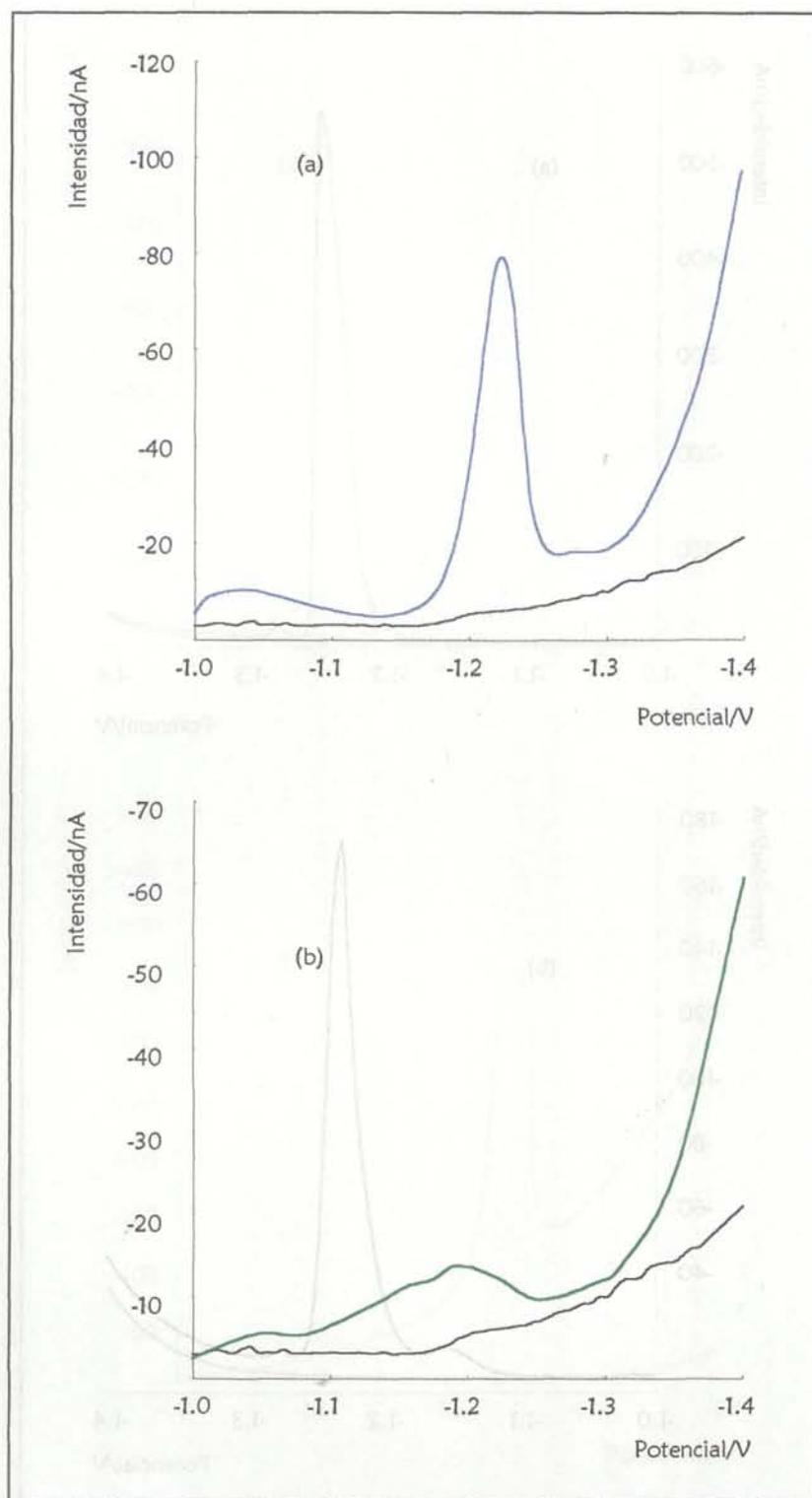


Figura IV. 3. 4. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en medio acético-acetato (pH 8). $[APDC] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_{dep} = 100\text{s}$; $E_{dep} = -1 \text{ V}$.

(a) ___ Blanco, ___ $[Cr(VI)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

(b) ___ Blanco, ___ $[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

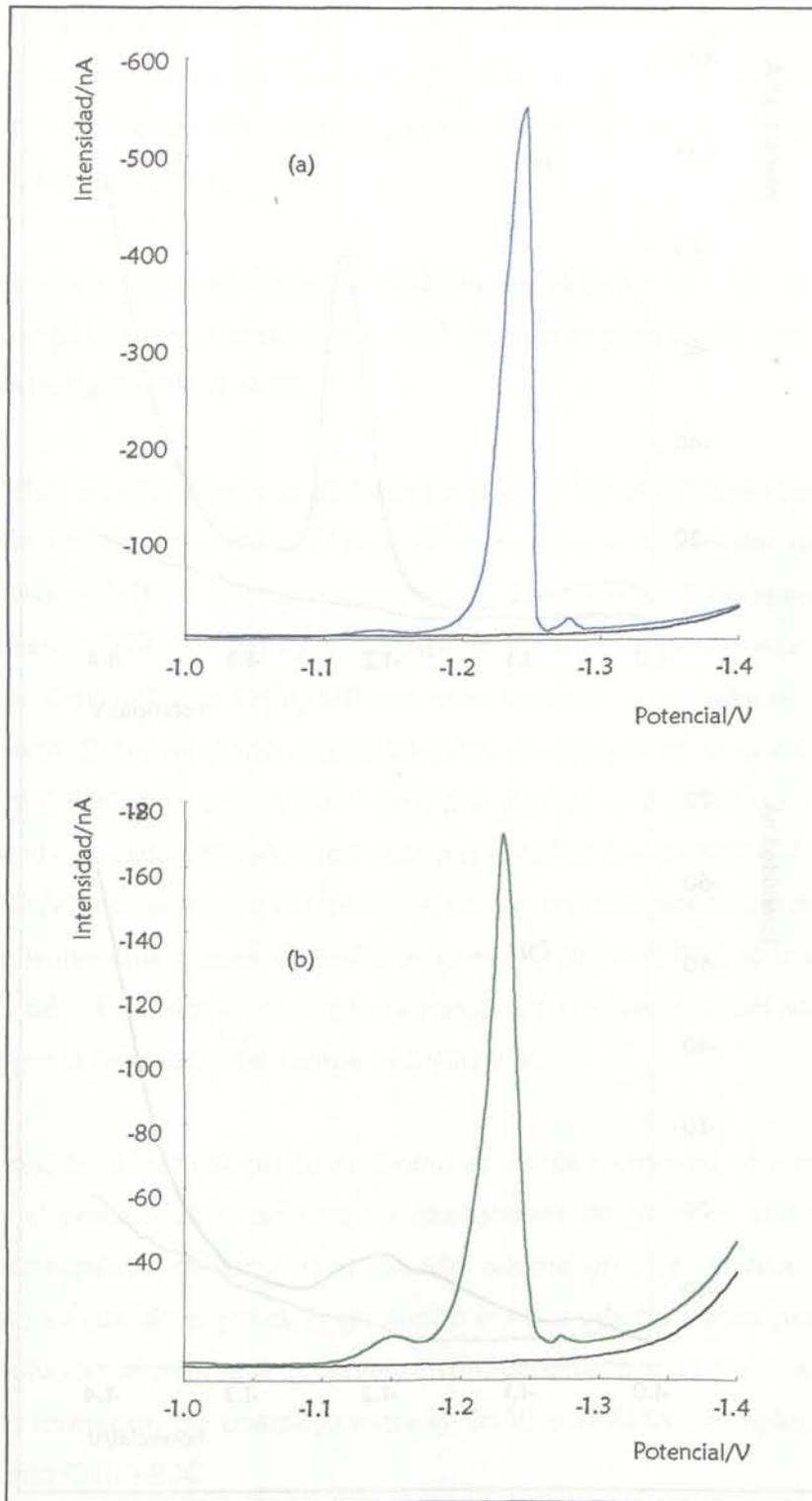


Figura IV. 3. 5. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en medio acético acetato (pH 7). [APDC], $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_{\text{dep}} = 100\text{s}$; $E_{\text{dep}} = -1 \text{ V}$.

(a) ___ Blanco, ___ $[\text{Cr(VI)}] = 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$

(b) ___ Blanco, ___ $[\text{Cr(III)}] = 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$

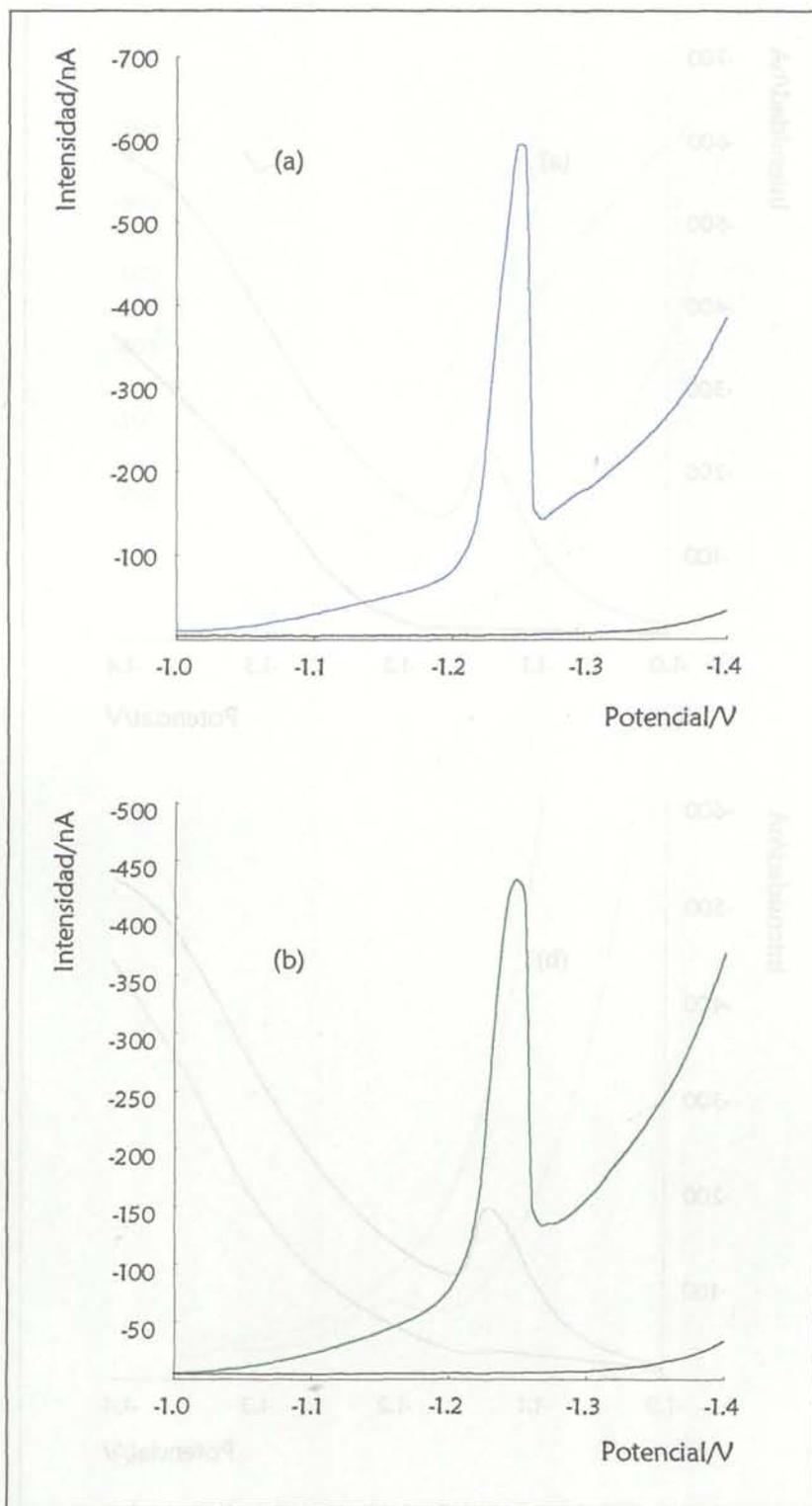


Figura IV. 3. 6. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como

complejante en medio acético-acetato (pH 6). $[APDC] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$,

$t_{dep} = 100 \text{ s}$; $E_{dep} = -1 \text{ V}$.

(a) ___ Blanco, ___ $[Cr(VI)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

(b) ___ Blanco, ___ $[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

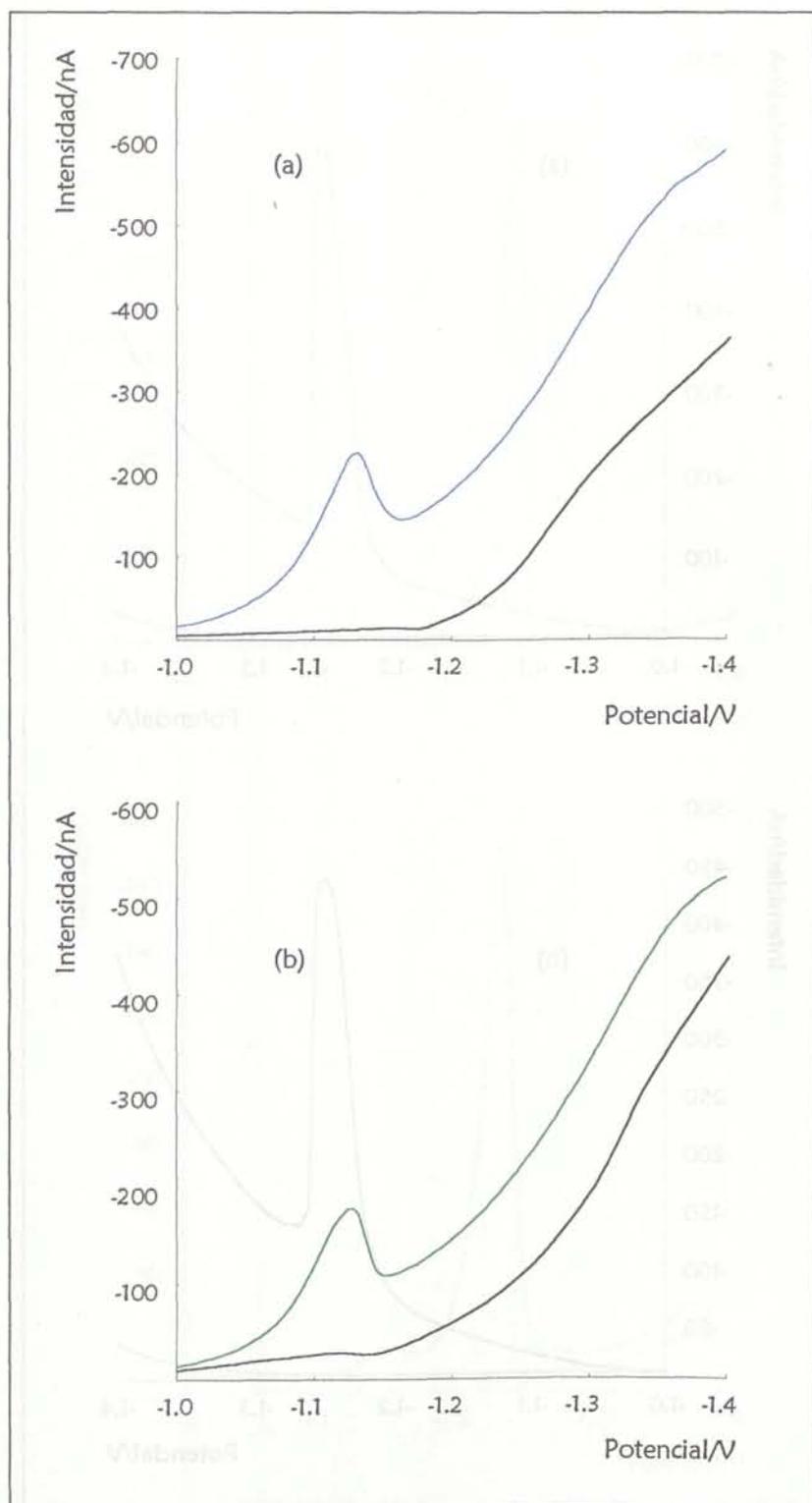


Figura IV. 3. 7. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en medio acético-acetato (pH 5). $[APDC] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_{dep} = 100\text{s}$; $E_{dep} = -1 \text{ V}$.

(a) ___ Blanco, ___ $[Cr(VI)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

(b) ___ Blanco, ___ $[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

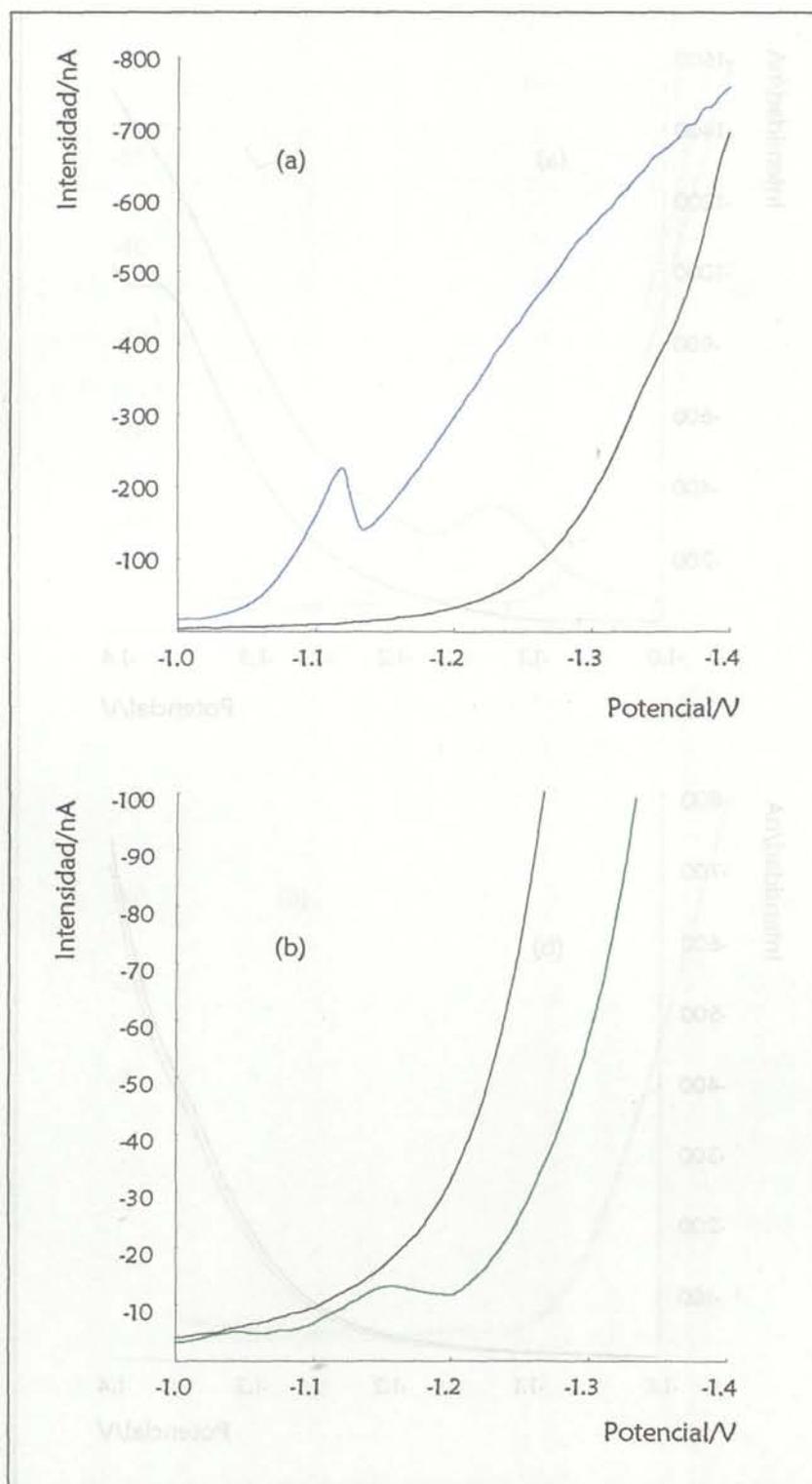


Figura IV. 3. 8. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en medio acético-acetato (pH 4). $[APDC] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_{dep} = 100\text{s}$; $E_{dep} = -1 \text{ V}$.

(a) ___ Blanco, ___ $[Cr(VI)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

(b) ___ Blanco, ___ $[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

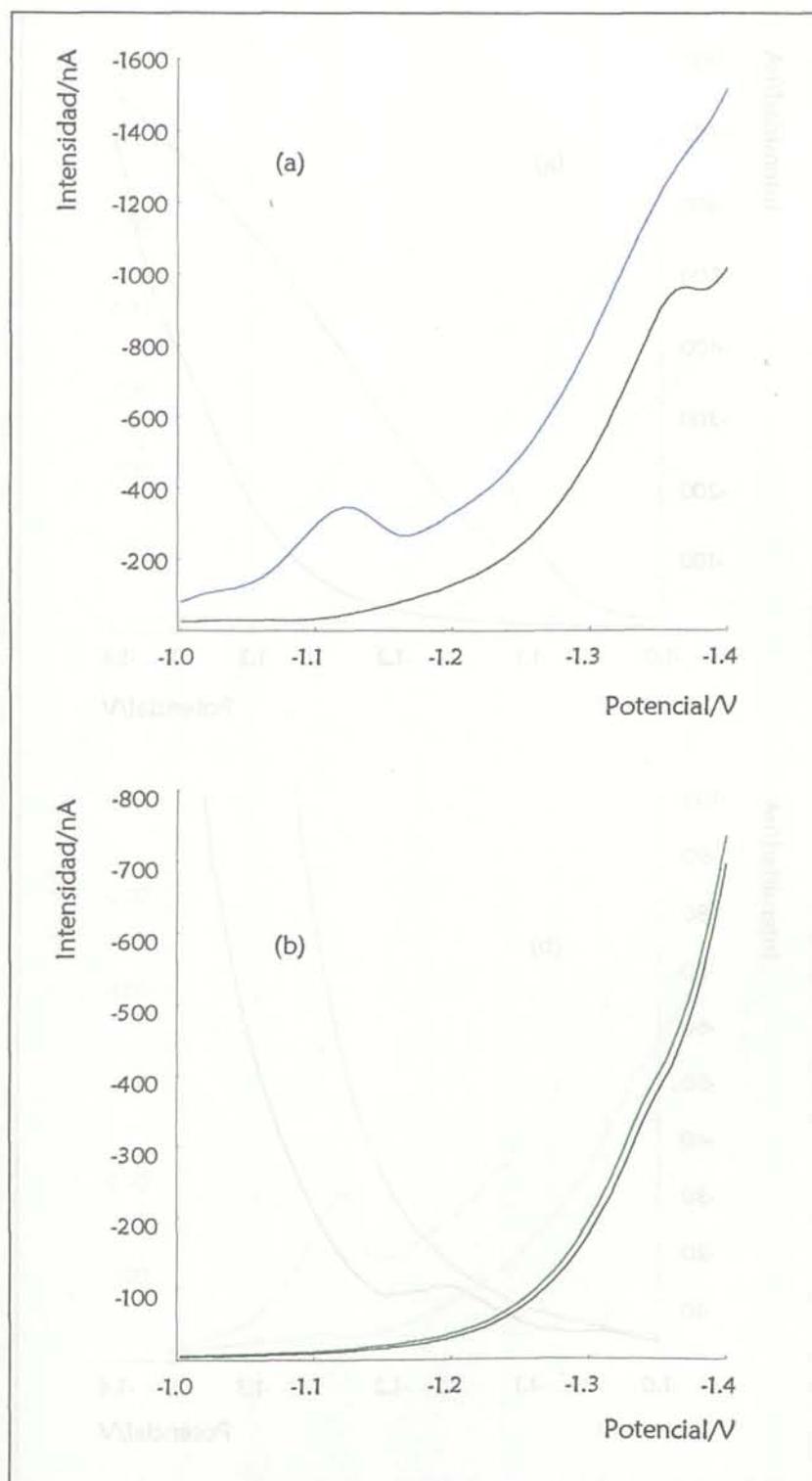


Figura IV. 3. 9. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en medio acético-acetato (pH 3). $[APDC] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_{dep} = 100 \text{ s}$; $E_{dep} = -1 \text{ V}$.

(a) ___ Blanco, ___ $[Cr(VI)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

(b) ___ Blanco, ___ $[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

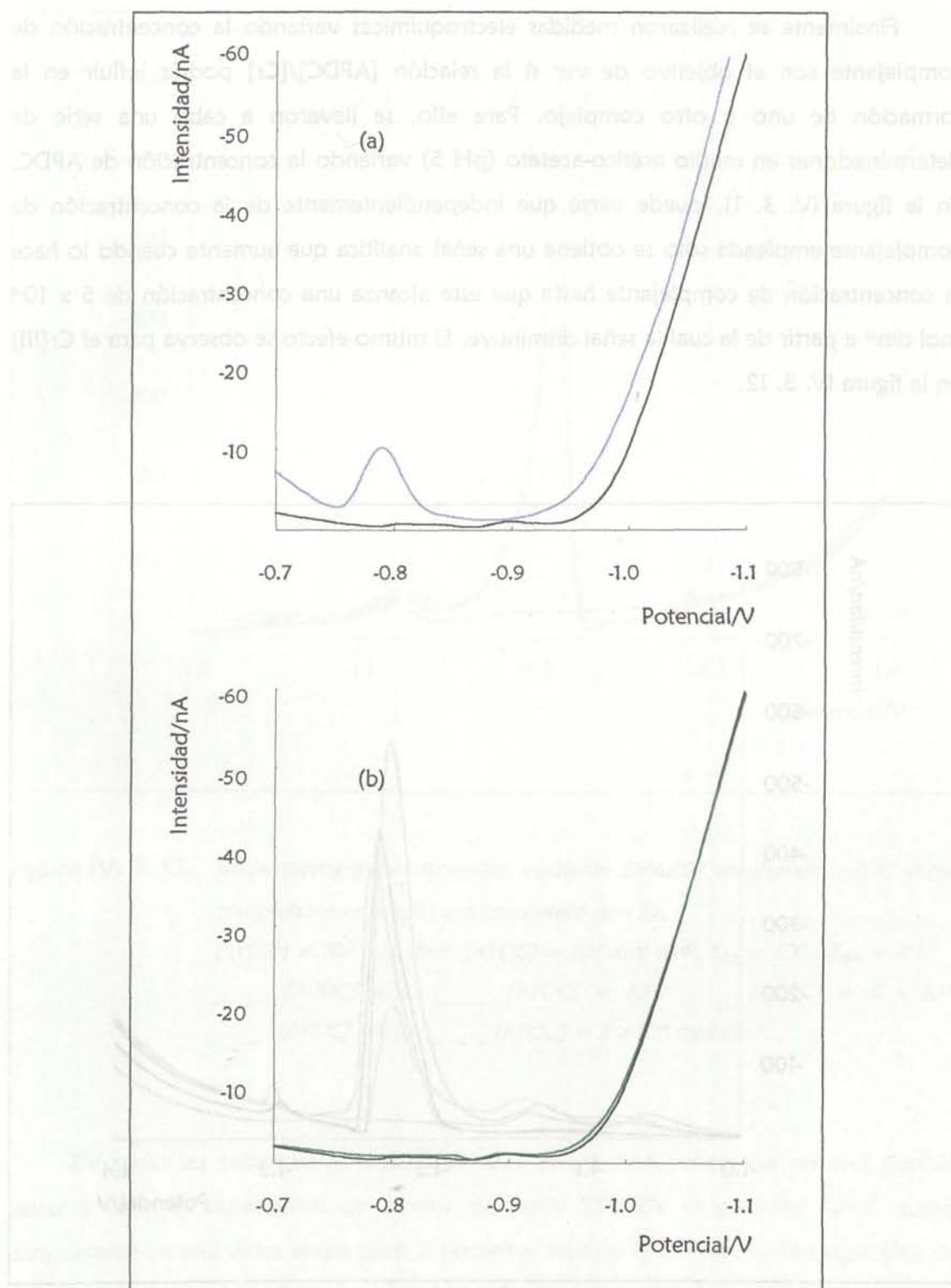


Figura IV. 3. 10. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en medio acético-acetato (pH 2). $[APDC] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_{dep} = 100\text{s}$; $E_{dep} = -1 \text{ V}$.

(a) ___ Blanco, ___ $[Cr(VI)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

(b) ___ Blanco, ___ $[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

Finalmente se realizaron medidas electroquímicas variando la concentración de complejante con el objetivo de ver si la relación $[APDC]/[Cr]$ podría influir en la formación de uno u otro complejo. Para ello, se llevaron a cabo una serie de determinaciones en medio acético-acetato (pH 5) variando la concentración de APDC. En la figura IV. 3. 11. puede verse que independientemente de la concentración de complejante empleada sólo se obtiene una señal analítica que aumenta cuando lo hace la concentración de complejante hasta que este alcanza una concentración de 5×10^{-4} mol dm^{-3} a partir de la cual la señal disminuye. El mismo efecto se observa para el Cr(III) en la figura IV. 3. 12.

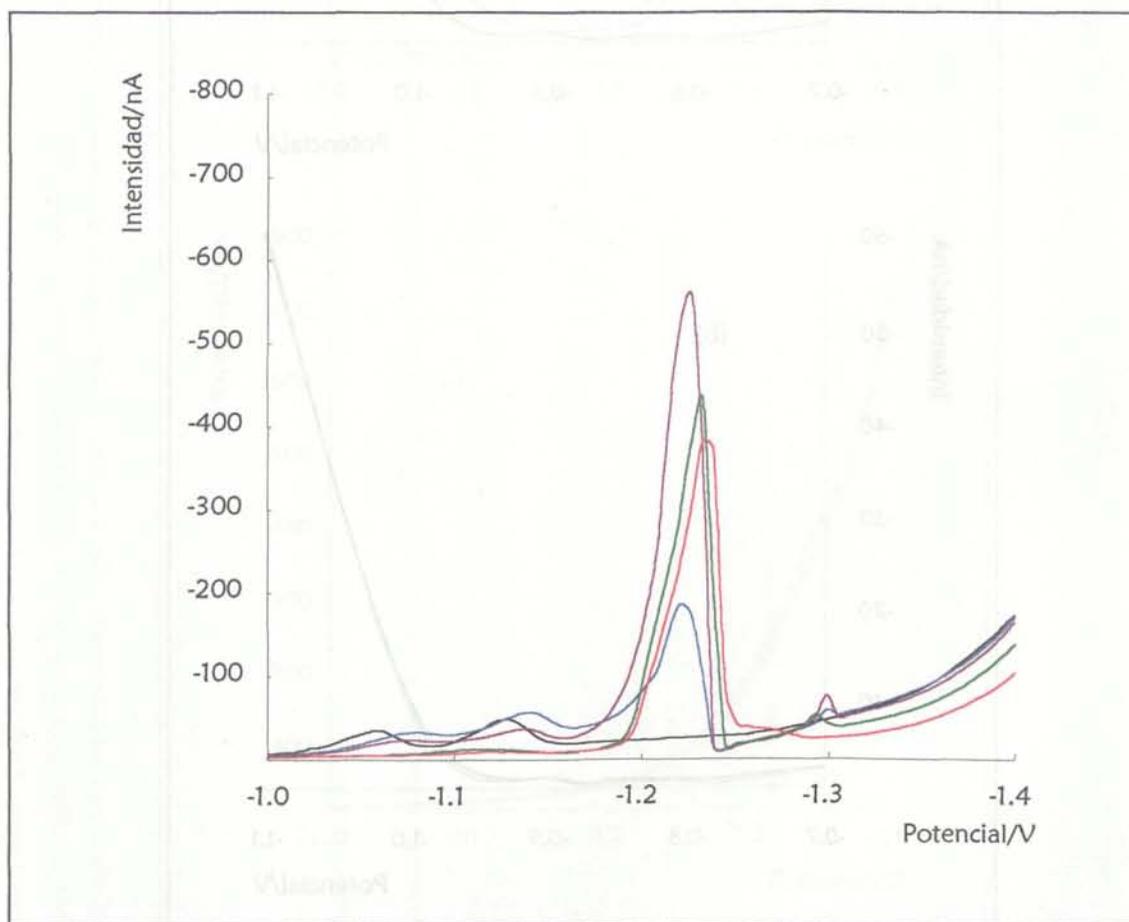


Figura IV. 3. 11. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando APDC como complejante en medio acético-acetato (pH 5):

$[Cr(VI)] = 10^{-7}$ mol dm^{-3} = $t_{dep} = 100s$; $E_{dep} = -1$ V.

_____ $[APDC] = 0$; _____ $[APDC] = 10^5$; _____ $[APDC] = 5 \times 10^5$,

_____ $[APDC] = 10^4$; _____ $[APDC] = 5 \times 10^4$ mol dm^{-3} .

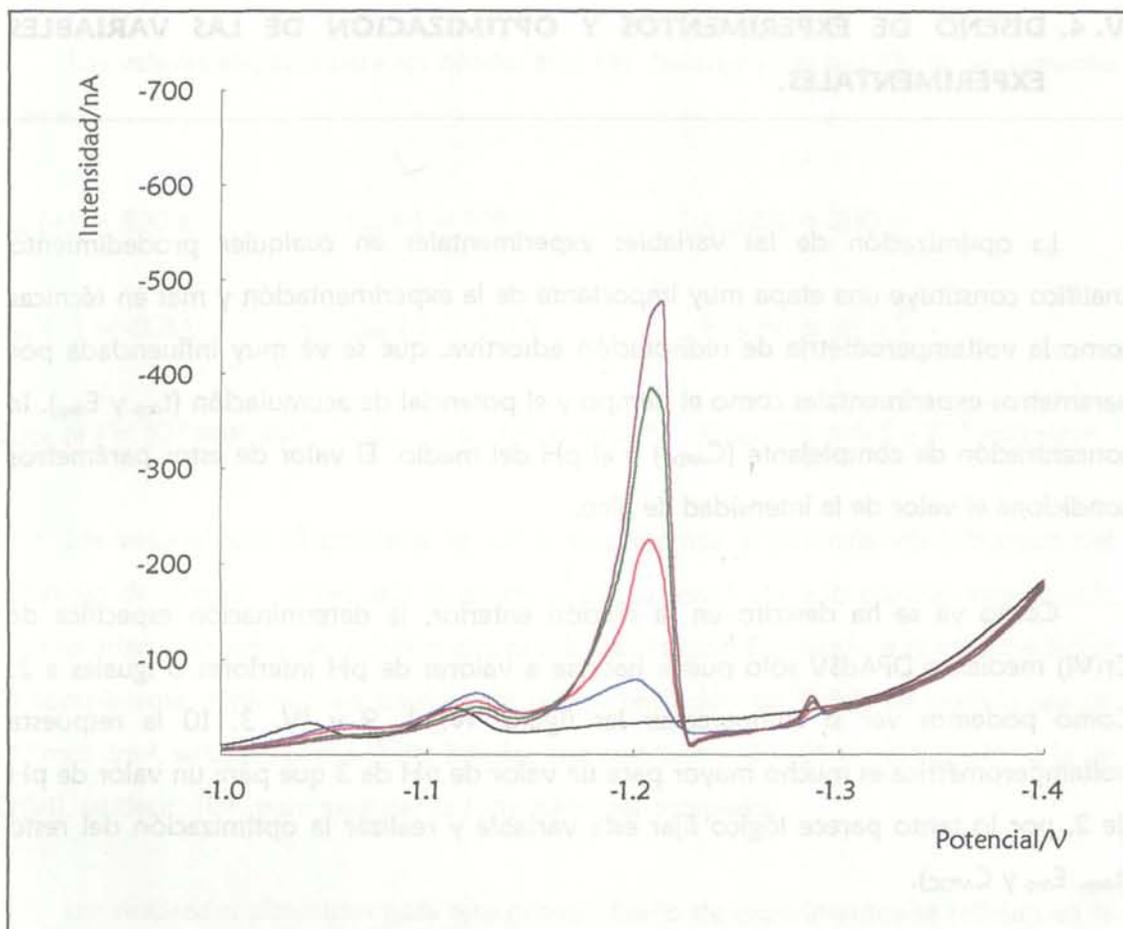


Figura IV. 3. 12. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAAdSV empleando APDC como complejante en medio acético-acetato (pH 5):

$[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $[APDC] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_{dep} = 100\text{s}$; $E_{dep} = -1 \text{ V}$.

_____ $[APDC] = 0$; _____ $[APDC] = 10^{-5}$; _____ $[APDC] = 5 \times 10^{-5}$,

_____ $[APDC] = 10^{-4}$; _____ $[APDC] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

De todas las experiencias realizadas hasta ahora deducimos que no será posible llevar a cabo la especiación de cromo mediante DPAAdSV empleando APDC como complejante en una única etapa pero sí podemos realizar la determinación específica de Cr(VI) a un valor de pH igual o inferior a 3. Con este objetivo se llevó a cabo un proceso de optimización de las variables experimentales con el fin de obtener aquellas que proporcionaran los mejores resultados en cuanto a límite de detección se refiere. La optimización se llevó a cabo mediante la metodología del diseño de experimentos. Las distintas etapas del proceso de optimización se recogen en la sección siguiente.

IV. 4. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES.

La optimización de las variables experimentales en cualquier procedimiento analítico constituye una etapa muy importante de la experimentación y más en técnicas como la voltamperometría de redisolución adsortiva, que se ve muy influenciada por parámetros experimentales como el tiempo y el potencial de acumulación (t_{dep} y E_{dep}), la concentración de complejante (C_{APDC}) y el pH del medio. El valor de estos parámetros condiciona el valor de la intensidad de pico.

Como ya se ha descrito en la sección anterior, la determinación específica de Cr(VI) mediante DPAdSV sólo puede hacerse a valores de pH inferiores o iguales a 3. Como podemos ver si comparamos las figuras IV. 3. 9 y IV. 3. 10 la respuesta voltamperométrica es mucho mayor para un valor de pH de 3 que para un valor de pH de 2, por lo tanto parece lógico fijar esta variable y realizar la optimización del resto (t_{dep} , E_{dep} y C_{APDC}).

Para realizar los diseños se han seleccionado dos niveles, alto y bajo, para cada uno de los factores a optimizar y a continuación, se han realizado experimentos con todas las combinaciones posibles tomando como respuesta el valor de la intensidad de pico (I_p) obtenido para una disolución de concentración 10^{-7} mol dm^{-3} . Tomamos este valor por no ser muy pequeño y asegurar así obtener respuesta en todas las condiciones requeridas por el diseño de experimentos.

El proceso de optimización de las variables experimentales se realizó en tres etapas que se resumen a continuación:

Primera etapa: Diseño factorial 2^3 .

La primera etapa del proceso de optimización de las variables experimentales fue un diseño factorial de tres factores. El número de experiencias realizadas fue de 17 teniendo en cuenta las tres réplicas en el punto central para estimar el error residual.

Los valores elegidos para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) de las variables fueron:

$$t_{\text{dep}} (+) = 300 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (-) = 100 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (0) = 200 \text{ s}$$

$$E_{\text{dep}} (+) = -0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (-) = -1.0 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (0) = -0.9 \text{ V}$$

$$C_{\text{APDC}} (+) = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{APDC}} (-) = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{APDC}} (0) = 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Los valores para el potencial se tomaron próximos al potencial de reducción del complejo de cromo y el tiempo de acumulación se tomó elevado porque este parecía ser más adecuado según las experiencias previas realizadas. En cuanto a la concentración de complejante, teniendo en cuenta que la concentración de Cr(VI) de partida era de $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, se tomó como límite inferior una concentración 100 veces superior a la de Cr(VI), es decir, 10^{-5} , para asegurar la formación del complejo.

Los resultados obtenidos para este primer diseño de experimentos se reflejan en la tabla IV. 4. 1.

Tabla IV. 4. 1. Resultados del primer diseño factorial 2^3 para la optimización de las variables experimentales en la determinación de Cr(VI) mediante DPAdSV con APDC. $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3$.

$C_{\text{APDC}}/\text{mol dm}^{-3}$ (A)	t_{dep}/s (B)	E_{dep}/V (C)	I_p/nA
10^{-5}	100	-1.0	0.12
10^{-4}	100	-1.0	13.15
10^{-5}	300	-1.0	0.20
10^{-4}	300	-1.0	101.26
10^{-5}	100	-0.8	11.27
10^{-4}	100	-0.8	19.54
10^{-5}	300	-0.8	0.26
10^{-4}	300	-0.8	154.83
5.5×10^{-5}	200	-0.9	41.22
5.5×10^{-5}	200	-0.9	33.63
5.5×10^{-5}	200	-0.9	46.50

El análisis de la varianza de la tabla IV. 4. 2, indica que el potencial de acumulación no es un factor influyente porque el valor de P_{ACTUAL} para este factor es superior a 0.05, del mismo modo, no son influyentes las interacciones de este factor con el resto de las variables, denotadas en la tabla por AC y BC. Tanto el tiempo de acumulación como la concentración de complejante son factores influyentes así como, la interacción entre ambos. El diagrama de Pareto de la figura IV. 4. 1 resume de manera visual lo recogido en la tabla de la ANOVA.

Tabla IV. 4. 2. Análisis de la varianza de los datos de la tabla IV. 4. 1.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	F _{EXP.}	P _{ACTUAL}
A: C _{APDC}	9586.28	1	9586.28	229.04	0.0043*
B: t _{dep}	5642.94	1	5642.94	134.82	0.0073*
C: E _{dep}	633.15	1	633.15	15.13	0.0602
AB	6863.82	1	6863.82	163.99	0.0060*
AC	297.07	1	297.07	7.10	0.1167
BC	162.81	1	162.81	3.89	0.1873
Fallo de ajuste	442.41	2	221.21	5.29	0.1591
Error Puro	83.71	2	41.85		
Total(corr.)	23712.20	10			
	R ² = 0.9778			R ² (adj.) = 0.9445	

S.C., suma de cuadrados; G.L., grados de libertad; M.C., media de cuadrados;

F_{EXP.}: M.C._{factor}/M.C._{error}; P_{ACTUAL}, nivel de probabilidad.

*Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

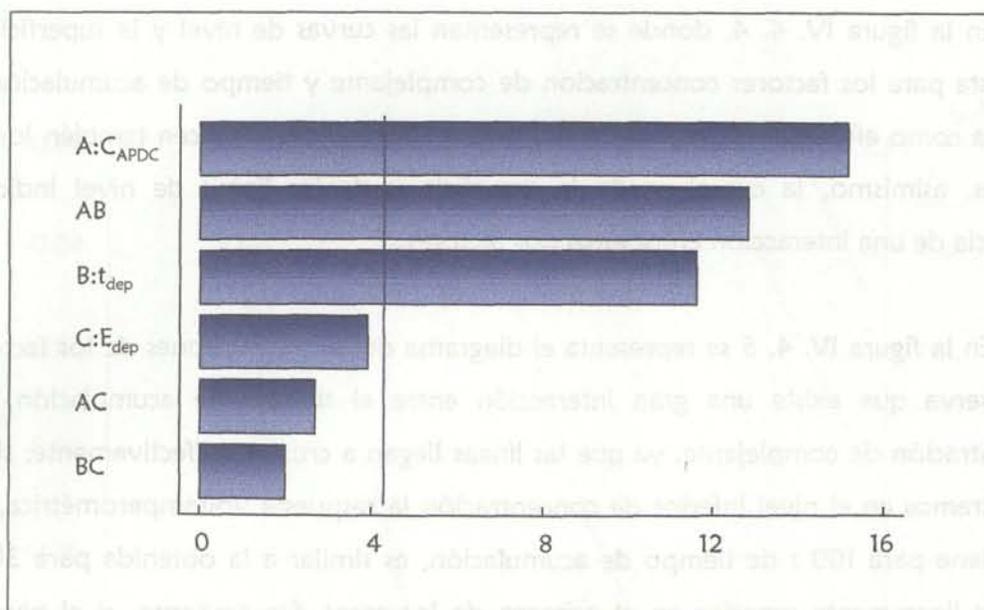


Figura IV. 4. 1. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenido con los datos de la tabla IV. 4. 1.

Como se ha descrito anteriormente, el potencial de acumulación no presenta influencia en el valor de la respuesta, es decir, podría fijarse. En la figura IV. 4. 2 se representan las curvas de nivel y la superficie de respuesta para los factores concentración de APDC y potencial de acumulación, observándose que para un valor dado de concentración de complejante, la respuesta electroquímica es prácticamente igual para un potencial de -1 V que para un potencial de -0.8 V, siendo ligeramente superior en este segundo caso. En esta misma figura se observa que la respuesta es mayor cuanto más elevada es la concentración de complejante, lo que indica la necesidad de aumentar la concentración de APDC en futuras experiencias.

En la figura IV. 4. 3 se representan las curvas de nivel y la superficie de respuesta para los factores potencial y tiempo de acumulación. De nuevo se observa que el potencial apenas influye en la respuesta y puede fijarse, porque para un valor dado de tiempo de acumulación el valor de la intensidad de pico es prácticamente igual para un potencial de -1.0 V que para uno de -0.8 V, aunque sea ligeramente superior para este último. Por otro lado, se observa que el valor de la intensidad aumenta cuando lo hace el tiempo de acumulación.

En la figura IV. 4. 4, donde se representan las curvas de nivel y la superficie de respuesta para los factores concentración de complejante y tiempo de acumulación, se observa como efectivamente la intensidad de pico aumenta si lo hacen también los dos factores, asimismo, la curvatura de la superficie y de las líneas de nivel indica la presencia de una interacción entre estos dos factores.

En la figura IV. 4. 5 se representa el diagrama de las interacciones de los factores. Se observa que existe una gran interacción entre el tiempo de acumulación y la concentración de complejante, ya que las líneas llegan a cruzarse. Efectivamente, si nos encontramos en el nivel inferior de concentración la respuesta voltamperométrica, que se obtiene para 100 s de tiempo de acumulación, es similar a la obtenida para 300 s, aunque ligeramente superior en el primero de los casos. Sin embargo, si el nivel de concentración de APDC es el superior, la respuesta es mayor para un tiempo de acumulación de 300 s. En esta figura también se observa que independiente de que el tiempo de acumulación sea de 100 o de 300 s, la intensidad de pico siempre es mayor para un potencial de acumulación de -0.8 V. Del mismo modo, para una concentración de APDC dada la respuesta voltamperométrica siempre es superior cuando se emplea un potencial de acumulación de -0.8 V frente a uno de -1.0 V.

Con esta primera etapa no se ha logrado encontrar los valores de las variables experimentales que conducirían a un valor máximo de la respuesta, lo cual es lógico, si tenemos en cuenta que se trataba de un diseño factorial y este tipo de diseños nunca nos va a dar un valor óptimo pero sí puede proporcionarnos la información necesaria para futuras etapas. Así, esta primera etapa ha permitido fijar el valor del potencial de acumulación, de modo, que ahora sólo nos quedan dos variables experimentales para optimizar (t_{dep} y C_{APDC}) en una segunda etapa.

Dado que sólo tenemos dos variables por optimizar, parece lógico elegir ahora otro tipo de diseños como los diseños centrales compuestos, aunque conllevan mayor número de experiencias, permiten encontrar los valores de los parámetros experimentales que hacen máximo el valor de la respuesta, en este caso, la intensidad de pico. La segunda etapa del proceso de optimización fue entonces, un diseño central compuesto 2^2 .

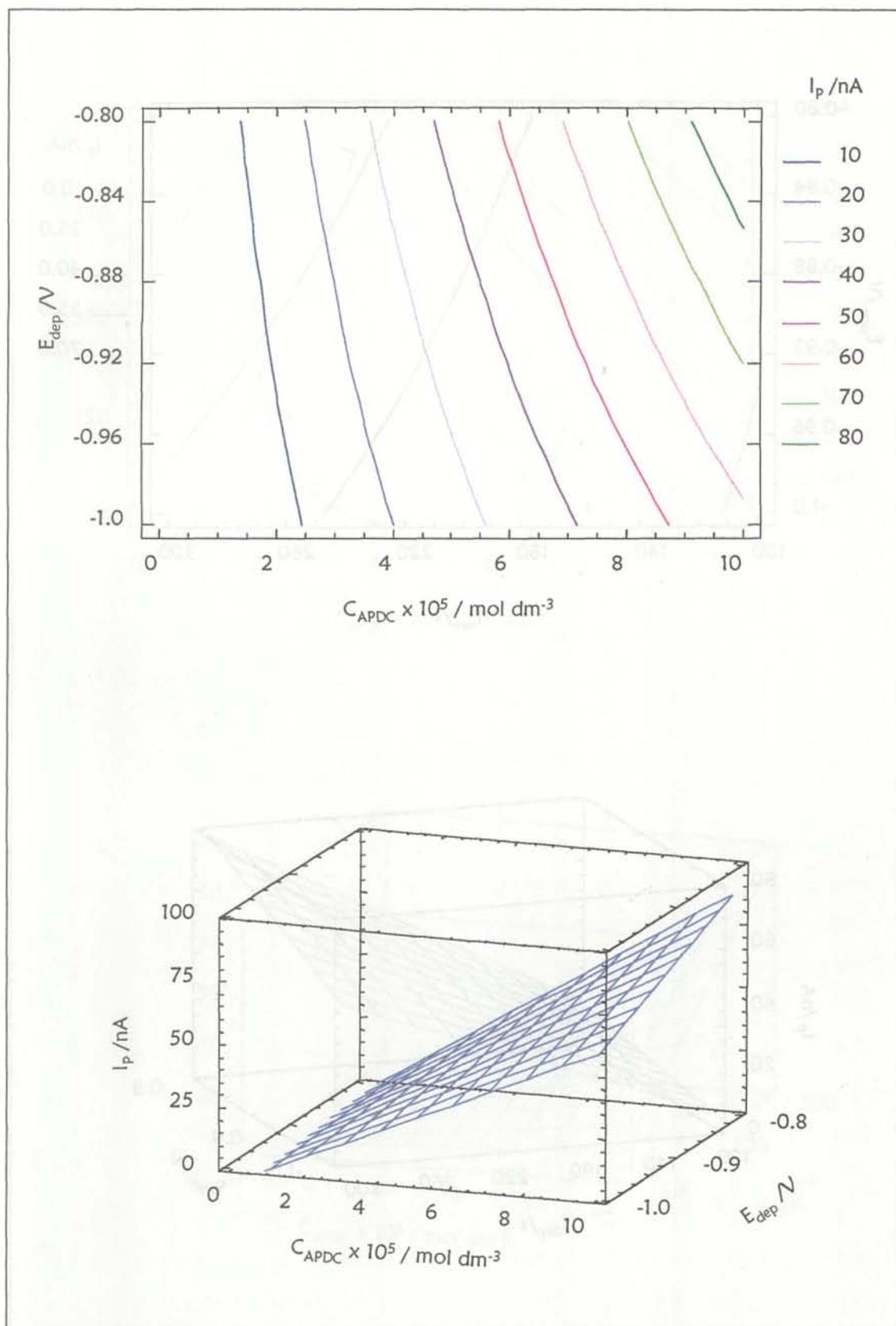


Figura IV. 4. 2. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla IV. 4. 1 para los factores C_{APDC} y E_{dep} .

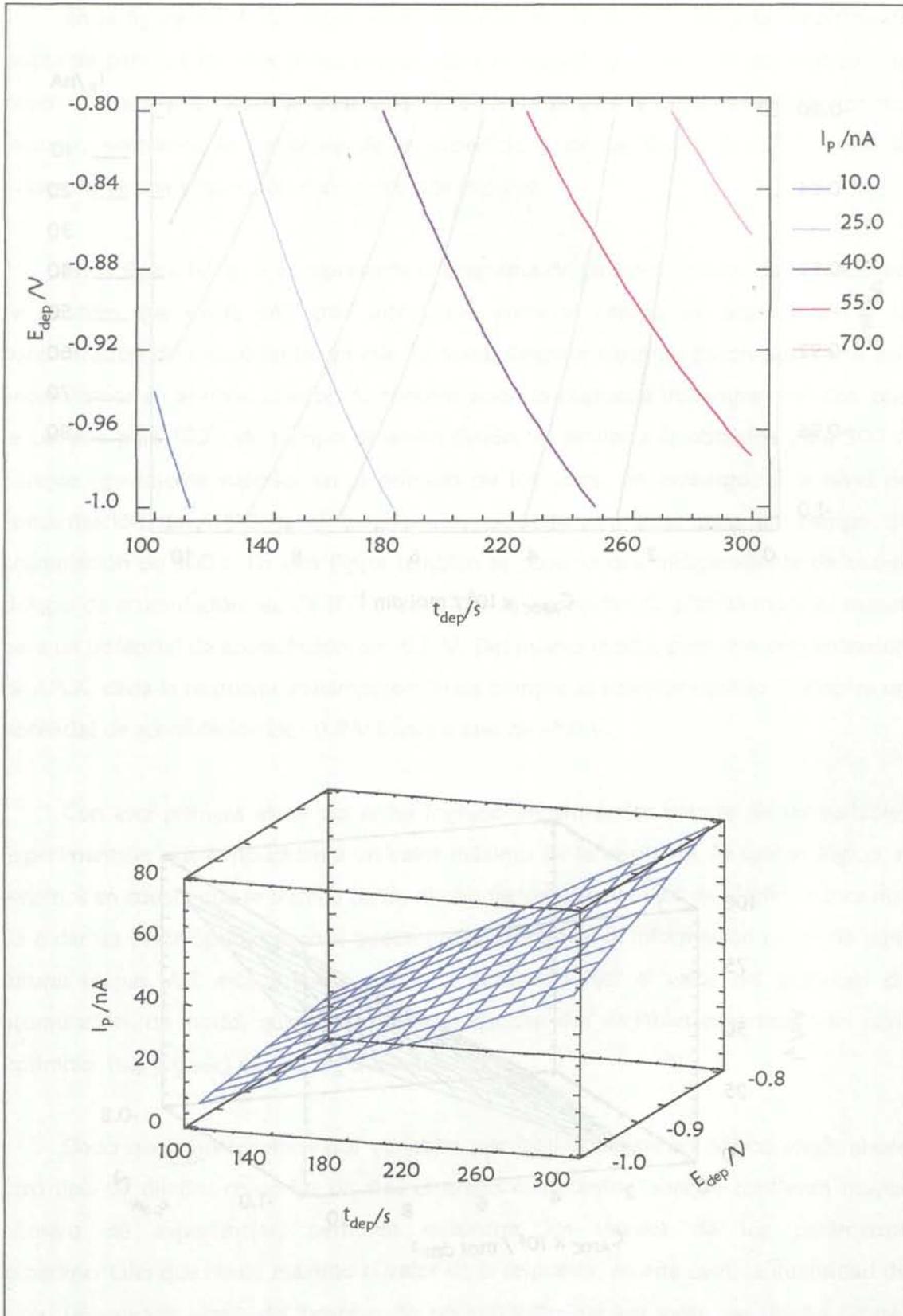


Figura IV. 4. 3. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla IV. 4. 1 para los factores E_{dep} y t_{dep} .

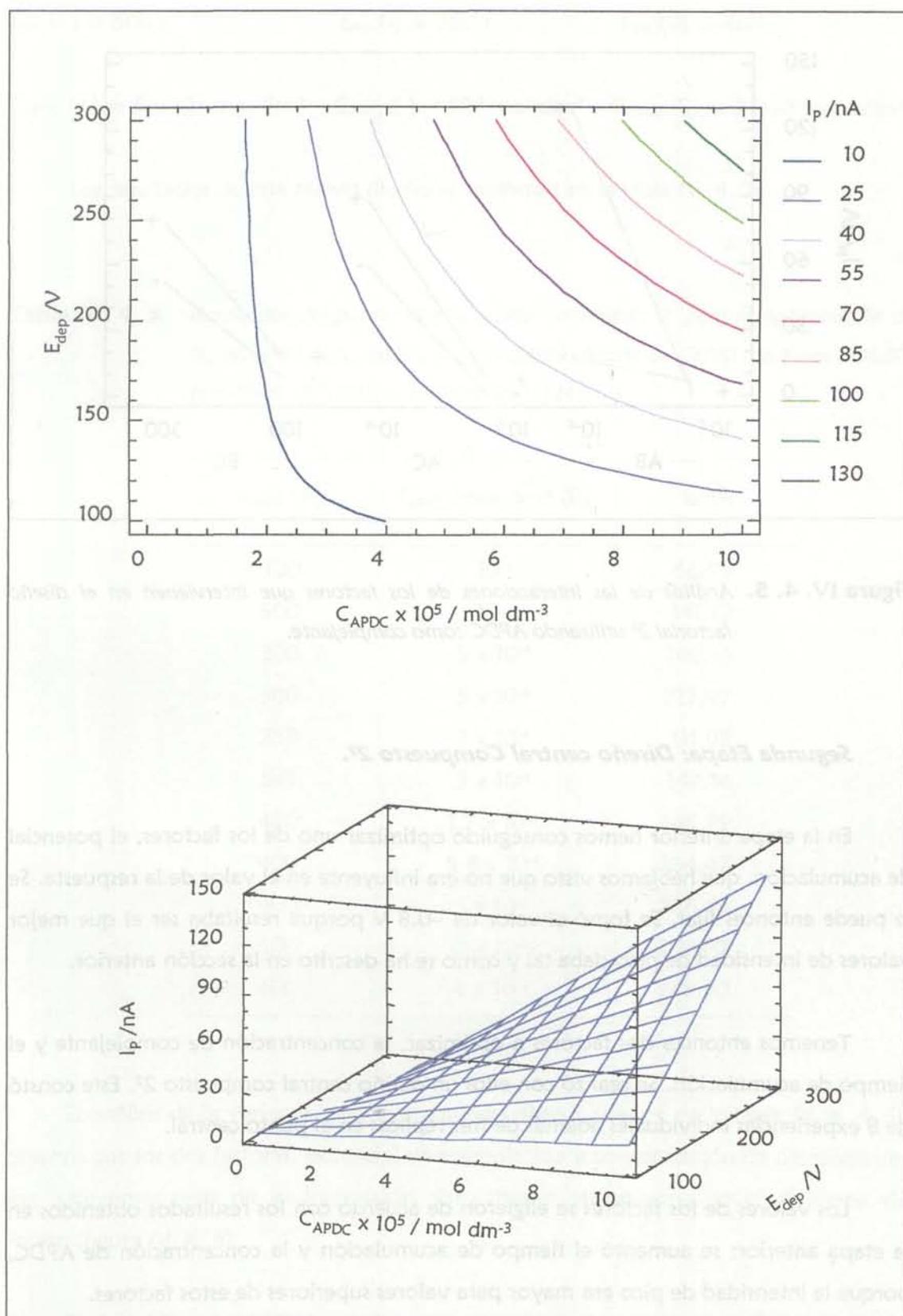


Figura IV. 4. 4. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla IV. 4. 1 para los factores C_{APDC} y t_{dep} .

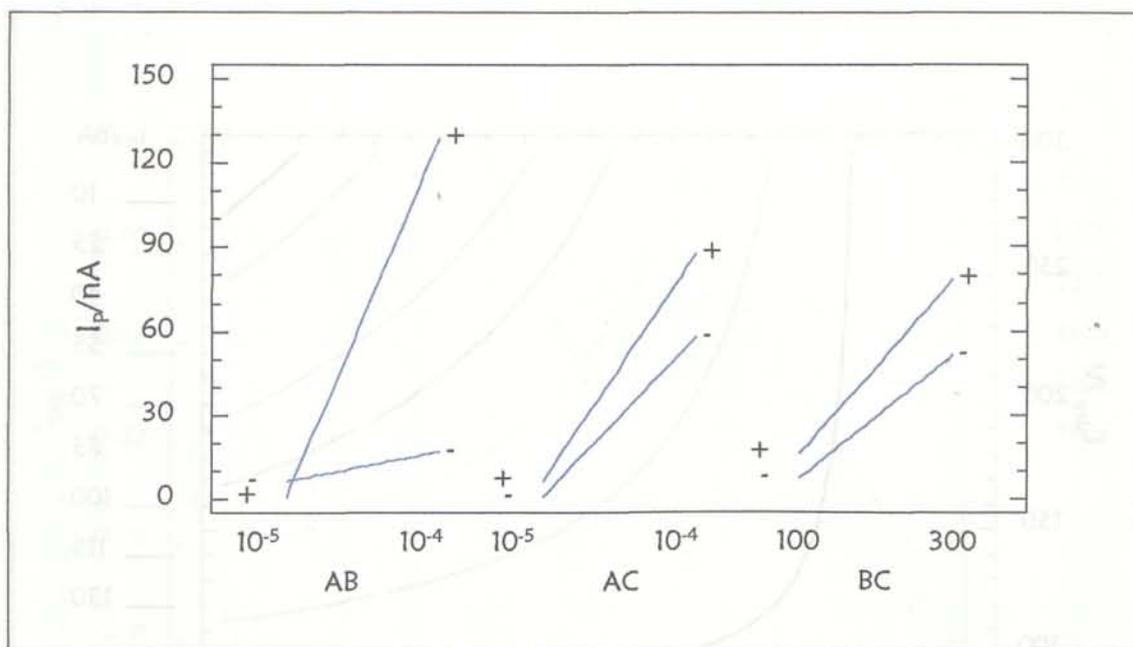


Figura IV. 4. 5. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el diseño factorial 2^3 utilizando APDC como complejante.

Segunda Etapa: Diseño central Compuesto 2^2 .

En la etapa anterior hemos conseguido optimizar uno de los factores, el potencial de acumulación, que habíamos visto que no era influyente en el valor de la respuesta. Se le puede entonces fijar. Se tomó el valor de -0.8 V porque resultaba ser el que mejor valores de intensidad de pico daba tal y como se ha descrito en la sección anterior.

Tenemos entonces dos factores a optimizar, la concentración de complejante y el tiempo de acumulación. Se realizó con ellos un diseño central compuesto 2^2 . Este constó de 8 experiencias individuales además de tres réplicas en el punto central.

Los valores de los factores se eligieron de acuerdo con los resultados obtenidos en la etapa anterior; se aumentó el tiempo de acumulación y la concentración de APDC, porque la intensidad de pico era mayor para valores superiores de estos factores.

Los valores elegidos para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) de variables experimentales fueron:

$$t_{\text{dep}} (+) = 500 \text{ s} \quad t_{\text{dep}} (-) = 300 \text{ s} \quad t_{\text{dep}} (0) = 400 \text{ s}$$

$$C_{\text{APDC}} (+) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{APDC}} (-) = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{APDC}} (0) = 3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Los resultados de este nuevo diseño se muestran en la tabla IV. 4. 3.

Tabla IV. 4. 3. Resultados del primer diseño central compuesto 2^2 para la optimización de las variables experimentales en la determinación de Cr(VI) mediante DPAdSV con APDC. ($[\text{Cr(VI)}] = 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3$).

t_{dep}/s (A)	$C_{\text{APDC}}/\text{mol dm}^{-3}$ (B)	i_p/nA
300	10^{-4}	66.99
500	10^{-4}	141.12
300	5×10^{-4}	140.14
500	5×10^{-4}	217.97
258	3×10^{-4}	111.98
541	3×10^{-4}	147.14
400	1.7×10^{-5}	145.79
400	5.8×10^{-4}	264.47
400	3×10^{-4}	226.45
400	3×10^{-4}	208.87
400	3×10^{-4}	245.90

El análisis de la varianza para este segundo diseño aparece en la tabla IV. 4. 4. Se observa que los dos factores, potencial de acumulación y concentración de complejante, son influyentes pero no su interacción. Esto mismo puede verse en el diagrama de Pareto (figura IV. 4. 6).

En la tabla del ANOVA puede verse que el diseño no presenta fallo de ajuste porque el valor de P_{ACTUAL} para éste es mayor de 0.05, por lo tanto, podemos considerar el modelo matemático ajustado como correcto.

Tabla IV. 4. 4. Análisis de la varianza de los datos de la tabla IV. 4. 3.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	F _{EXP.}	P _{ACTUAL}
A: t _{dep}	5084.55	1	5084.55	64.94	0.0151*
B: C _{APDC}	12627.70	1	12627.70	161.28	0.0061*
AA	14233.20	1	14233.20	181.79	0.0055*
AB	3.42	1	3.42	0.04	0.8538
BB	870.97	1	870.97	11.12	0.0793
Fallo de ajuste	2676.52	3	892.17	11.39	0.0818
Error Puro	156.593	2	78.29		
Total(corr.)	34816.0	10			
	R ² = 0.9183			R ² (adj.) = 0.8372	

S.C., suma de cuadrados; G.L., grados de libertad; M.C., media de cuadrados;

F_{EXP.}: M.C._{factor}/M.C._{error}; P_{ACTUAL}, nivel de probabilidad.

*Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

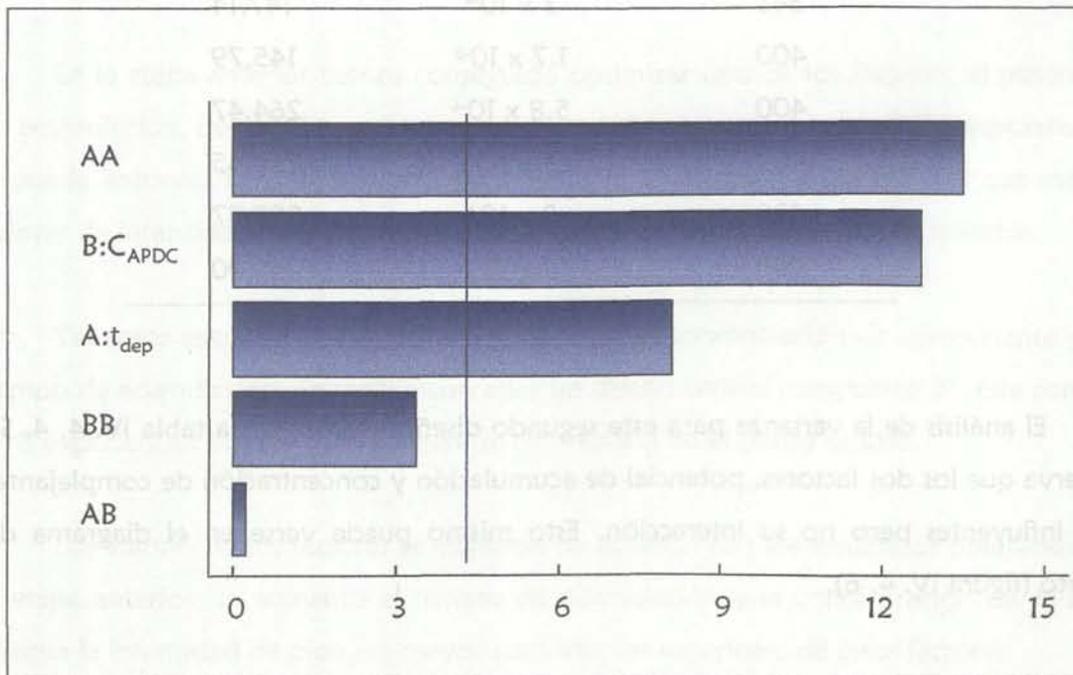


Figura IV. 4. 6. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenidos con los datos de la tabla IV. 4. 3.

En la figura IV. 4. 7 se representa el diagrama de las interacciones entre los factores. Se observa que no existe interacción entre los factores y que independientemente de cual sea el tiempo de acumulación la intensidad de pico es mayor cuando la concentración de complejante también lo es.

Las curvas de nivel y la superficie de respuesta obtenidas para este segundo diseño se reflejan en la figura IV. 4. 8. Se observa que aún no se ha encontrado el valor máximo y que este parece alcanzarse para valores de concentración de complejante mayores que los elegidos en esta segunda etapa.

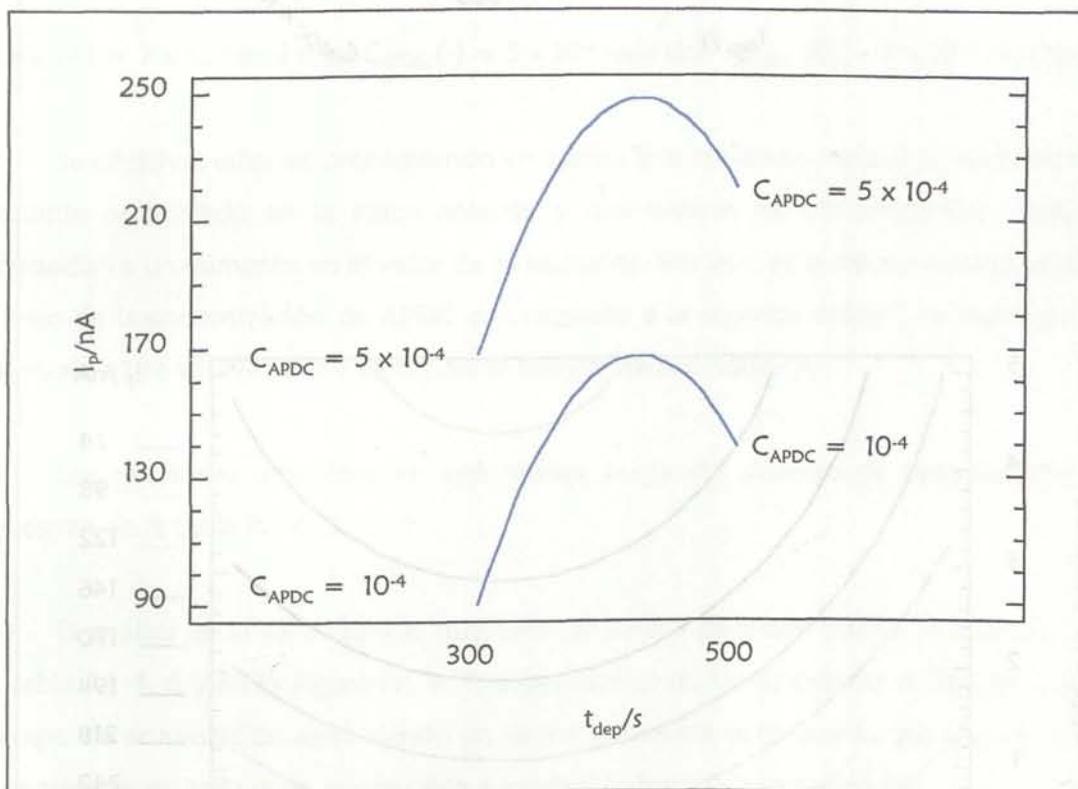


Figura IV. 4. 7. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el primer diseño central compuesto 2^2 empleando APDC como complejante.

Con este segundo diseño no se ha logrado encontrar el punto máximo de intensidad de pico pero si nos ha aportado información de que camino tomar para realizar una tercera etapa.

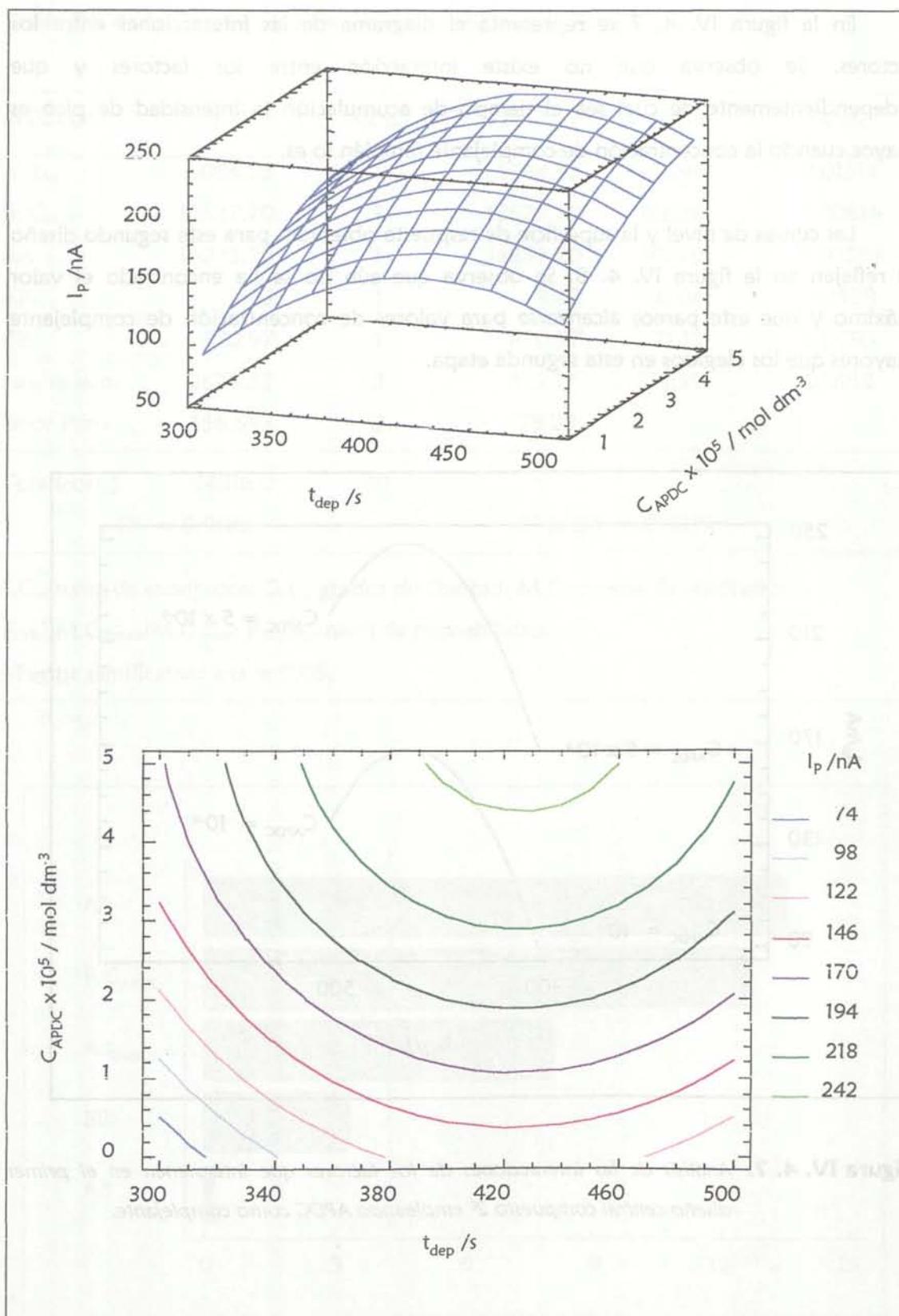


Figura IV. 4. 8. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla IV. 4. 3.

Tercera Etapa: Diseño Central Compuesto 2².

Con la información aportada por la etapa anterior se construyó un nuevo diseño central compuesto 2² formado por 8 experiencias individuales y tres réplicas en el punto central.

Los nuevos valores elegidos para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) de las variables experimentales fueron:

$$t_{\text{dep}} (+) = 440 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (-) = 380 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (0) = 410 \text{ s}$$

$$C_{\text{APDC}} (+) = 7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{APDC}} (-) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{APDC}} (0) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Se eligieron estos valores teniendo en cuenta que el tiempo de acumulación estaba bastante optimizado en la etapa anterior y que valores de concentración elevados conducían a un aumento en el valor de la respuesta. Por eso, se incrementó el nivel alto y bajo de la concentración de APDC con respecto a la segunda etapa y se restringió el intervalo entre el nivel alto y bajo para el tiempo de acumulación.

Los resultados obtenidos en esta tercera etapa del proceso de optimización se muestran en la tabla IV. 4. 5.

El análisis de la varianza y el diagrama de Pareto para este diseño se muestran en la tabla IV. 4. 6 y en la Figura IV. 4. 9 respectivamente. De su estudio se deduce que el tiempo de acumulación sigue siendo un factor influyente pero que la concentración de complejante no influye en la respuesta aunque si lo hace la interacción BB.

Seleccionando un nivel de confianza del 95% puede deducirse gracias al ANOVA que no existe fallo de ajuste, pudiendo entonces considerar que el modelo matemático ajustado es correcto.

La figura IV. 4. 10 representa el diagrama de las interacciones entre los factores. Se observa que las curvas se cortan en un punto por lo tanto, existe interacción entre los factores.

Tabla IV. 4. 5. Resultados del segundo diseño central compuesto 2^2 para la optimización de las variables experimentales en la determinación de cromo mediante DPAdSV con APDC. ($[Cr(VI)] = 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 3$).

t_{dep}/s (A)	$C_{\text{APDC}}/\text{mol dm}^{-3}$ (B)	i_p/nA
380	5×10^{-4}	125.60
440	5×10^{-4}	189.60
380	7×10^{-4}	74.11
440	7×10^{-4}	91.23
367	6×10^{-4}	56.33
452	6×10^{-4}	126.05
410	4.6×10^{-5}	67.96
410	7.4×10^{-4}	126.13
410	6×10^{-4}	337.14
410	6×10^{-4}	348.90
410	6×10^{-4}	362.15

Tabla IV. 4. 6. Análisis de la varianza de los datos de la tabla IV. 4. 5.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	$F_{\text{EXP.}}$	P_{ACTUAL}
A: t_{dep}	4037.36	1	4037.36	25.79	0.0367*
B: C_{APDC}	571.14	1	571.14	3.65	0.1963
AA	84877.70	1	84877.70	542.14	0.0018*
AB	549.43	1	549.43	3.51	0.2019
BB	80872.30	1	80872.30	516.56	0.0019*
Fallo de ajuste	8127.56	3	2709.19	17.30	0.0551
Error Puro	313.12	2	156.56		
Total(corr.)	141694.0	10			
	$R^2 = 0.9404$			$R^2 (\text{adj.}) = 0.8809$	

S.C., suma de cuadrados; G.L., grados de libertad; M.C., media de cuadrados;

$F_{\text{EXP.}}$: $M.C._{\text{factor}}/M.C._{\text{error}}$; P_{ACTUAL} , nivel de probabilidad.

*Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

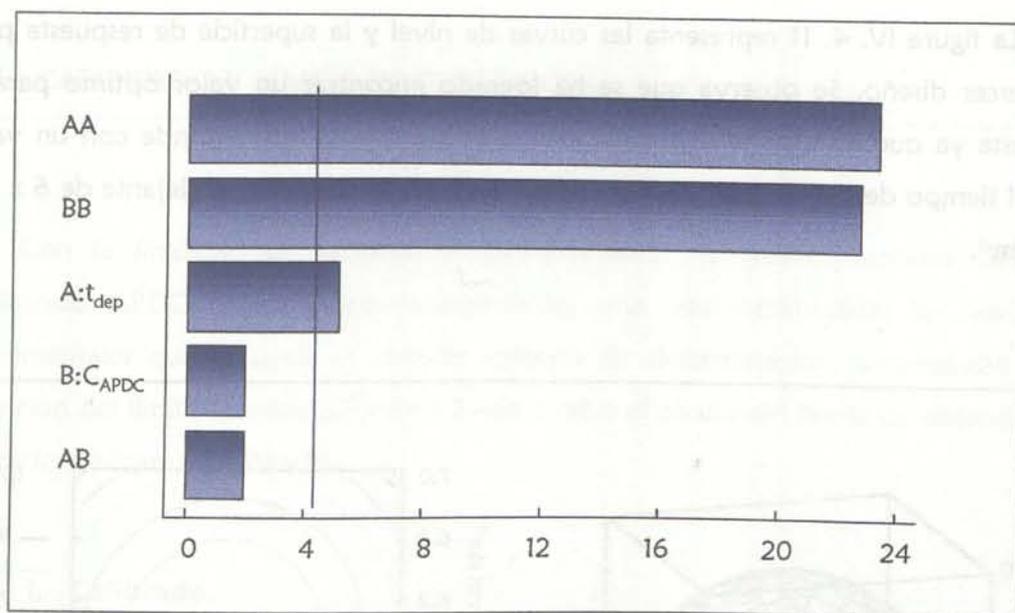


Figura IV. 4. 9. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenido con los datos de la tabla IV. 4. 5.

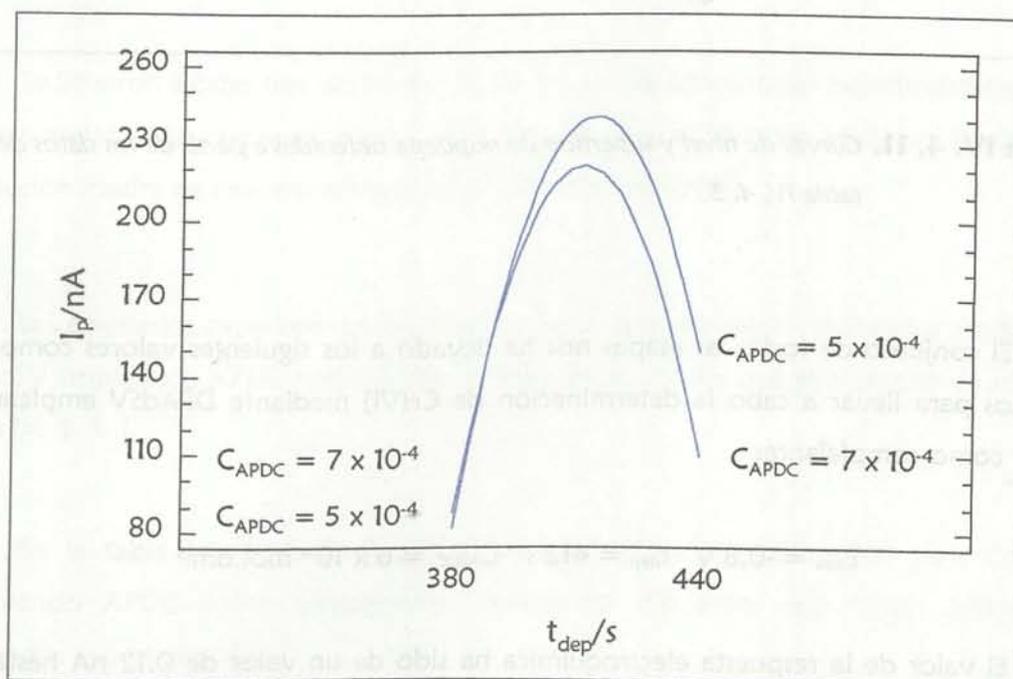


Figura IV. 4. 10. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el segundo diseño central compuesto 2^2 empleando APDC como complejante.

La figura IV. 4. 11 representa las curvas de nivel y la superficie de respuesta para este tercer diseño. Se observa que se ha logrado encontrar un valor óptimo para la respuesta ya que, la superficie presenta un máximo que se corresponde con un valor para el tiempo de acumulación de 412 s y una concentración de complejante de $6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

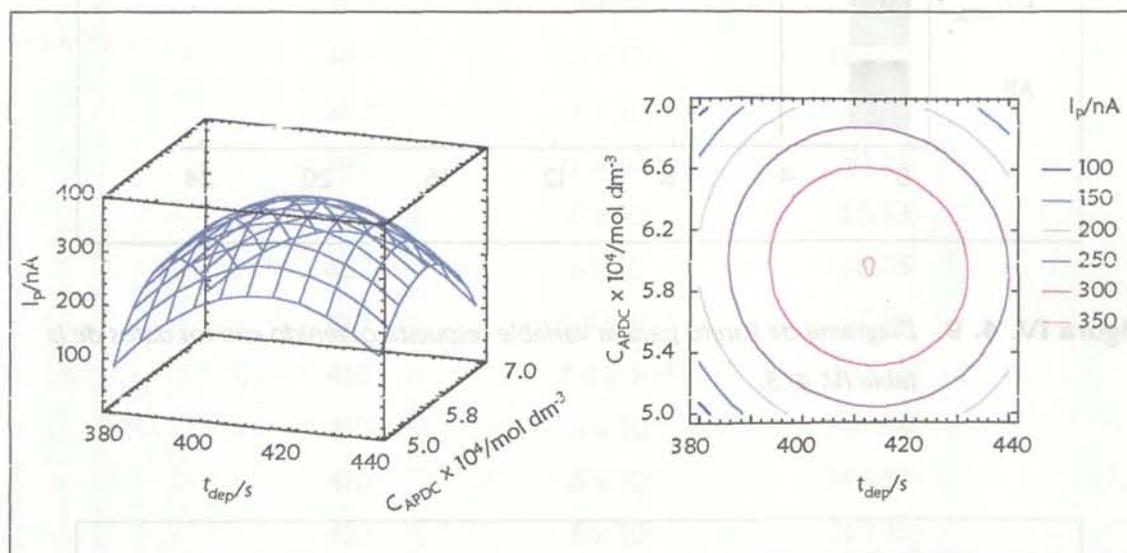


Figura IV. 4. 11. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla IV. 4. 5.

El conjunto de todas las etapas nos ha llevado a los siguientes valores como los óptimos para llevar a cabo la determinación de Cr(VI) mediante DPAdSV empleando APDC como complejante:

$$E_{dep} = -0.8\ V \quad t_{dep} = 412\ s \quad C_{APDC} = 6 \times 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

El valor de la respuesta electroquímica ha sido de un valor de 0.12 nA hasta un valor de 362.15 nA, lo que da cuenta de la gran importancia que tiene el proceso de optimización antes de llevar a cabo cualquier determinación.

IV.5. CALIBRADO Y LÍMITE DE DETECCIÓN.

Con la finalidad de determinar Cr(VI) a nivel de trazas mediante DPAdSV empleando APDC como agente complejante, una vez optimizadas las variables experimentales que influyen en nuestro método de determinación, se procedió a la obtención del límite de detección. Para llevar a cabo el cálculo del límite de detección es necesario realizar un calibrado.

IV. 5. 1. Calibrado.

La recta de calibrado se obtiene mediante una regresión lineal en la que la concentración se toma como variable independiente y la intensidad como dependiente. Se eligió un método de regresión robusta, la regresión LMS (mínima mediana de cuadrados), como alternativa a la regresión LS (mínimos cuadrados).

Se llevaron a cabo tres calibrados de Cr(VI), en las condiciones experimentales determinadas en las etapas anteriores. En todos los casos se hicieron adiciones de una disolución madre de concentración $2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cr(VI).

Los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los calibrados mediante DPAdSV empleando APDC como agente complejante, son los que se muestran en la tabla IV. 5. 1. 1.

En la tabla IV. 5. 1. 2 aparecen los parámetros de calibración para Cr(VI), empleando APDC como complejante, realizando diferentes regresiones sobre los calibrados experimentales.

Teniendo en cuenta los parámetros de la tabla IV. 5. 1. 2 se representan las rectas de calibrado que aparecen en la figura IV. 5. 1. 1. Estas rectas se corresponden con la regresión lineal una vez eliminados los llamados puntos "outlier". En todos los casos se encuentran desviaciones de la linealidad a concentraciones altas que pueden ser debidas

a problemas de saturación del electrodo.

Tabla IV. 5. 1. 1. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados mediante DPAdSV empleando APDC como complejante.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er} Calibrado	2 ^o Calibrado	3 ^{er} Calibrado
		Intensidad/nA	Intensidad/nA	Intensidad/nA
0	0	0.21	0.32	0.23
1	1.98 × 10 ⁻⁹	1.62	1.26	1.59
2	2.96 × 10 ⁻⁹	2.59	2.42	2.31
3	3.92 × 10 ⁻⁹	3.15	3.19	3.29
4	4.88 × 10 ⁻⁹	3.26	4.03	3.95
5	5.83 × 10 ⁻⁹	4.31	4.37	4.39
6	6.76 × 10 ⁻⁹	5.02	5.41	5.23
7	7.69 × 10 ⁻⁹	5.99	6.23	5.99
8	8.61 × 10 ⁻⁹	6.32	7.05	6.62
9	9.52 × 10 ⁻⁹	7.16	7.54	7.12
10	1.04 × 10 ⁻⁸	7.68	8.1	7.86
11	1.13 × 10 ⁻⁸	8.39	9.06	8.43
12	1.22 × 10 ⁻⁸	9.12	9.16*	8.59
13	1.31 × 10 ⁻⁸	9.26	9.49*	9.04*
14	1.39 × 10 ⁻⁸	9.52*	9.84*	9.56*

* Puntos "outlier"

Tabla IV. 5. 1. 2. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) mediante DPAdSV con APDC como complejante.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.697	0.724	0.713 ± 0.032
Tno. Indep. (nA)	0.319	0.178	0.241 ± 0.255
Coef. de determ. (R ²)	0.993	0.997	0.995
Desviación Estándar Residual	0.254		0.210
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.729	0.783	0.789 ± 0.037
Tno. Indep. (nA)	0.334	0.211	0.061 ± 0.262
Coef. de determ. (R ²)	0.988	0.996	0.995
Desviación Estándar Residual	0.343		0.196
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.682	0.696	0.713 ± 0.031
Tno. Indep. (nA)	0.474	0.562	0.329 ± 0.235
Coef. de determ. (R ²)	0.992	0.996	0.995
Desviación Estándar Residual	0.258		0.184

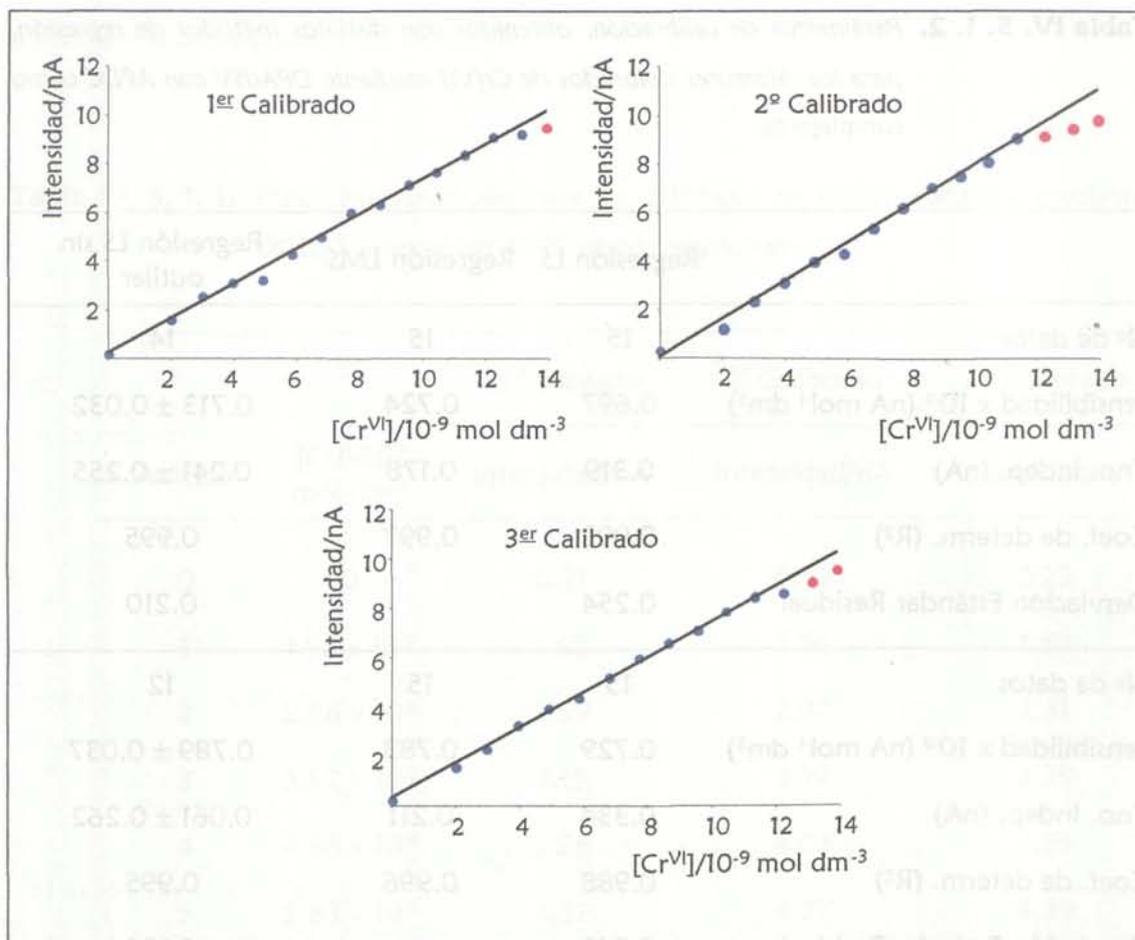


Figura IV. 5. 1.1. Puntos experimentales y regresiones lineales para los distintos calibrados de Cr(VI) con APDC como complejante. ● Puntos Experimentales. ● Puntos "outlier" — Regresión lineal de los datos una vez eliminados los puntos "outlier".

IV. 5. 2. Límite de detección. Curva característica de detección.

Límite de detección.

Con la finalidad de caracterizar un procedimiento analítico y asegurar su calidad [163], es importante establecer su límite de detección; de hecho, una de las ventajas de utilizar métodos instrumentales de análisis, es su capacidad de determinar cantidades de analito mucho menores que los métodos clásicos.

La importancia que actualmente tiene el análisis de trazas hace que uno de los aspectos más interesantes de un método analítico sea establecer su límite de detección [164, 165].

Un punto de partida para este análisis suele ser la definición de la IUPAC [166]: “El límite de detección, expresado en concentración, c_L , o la cantidad, q_L , que se obtiene de la menor medida, x_L , que puede detectarse con certidumbre razonable para un procedimiento analítico”. Algunos autores, p. e. [167] afirman “Límite de detección es la menor concentración de analito que realmente puede detectarse, mediante un proceso analítico”. Para clarificar términos tales como “certidumbre razonable” o “realmente detectarse” otros autores [168] matizan esta cuestión afirmando: “Límite de detección es la menor concentración que puede determinarse, estadísticamente diferente de un blanco analítico” con ello se introduce un criterio objetivo y una metodología bien definida para evaluar la “certidumbre razonable”.

La limitación más importante de la definición de la IUPAC es que sólo evalúa la posibilidad de falso positivo en el análisis del problema, pero no cuantifica explícitamente la posibilidad de falso negativo. Esta probabilidad de falso negativo puede llegar a ser del 50% [164]. Algunos autores, llaman límite de detección al valor de la concentración que se corresponde con la señal $x + k_d s$, siendo x la media de la señal obtenida en el blanco y s la desviación típica. No obstante, calcular el límite de detección conlleva realizar un calibrado ya que hay que relacionar la señal medida con la concentración de analito. La recta de calibrado va a introducir una nueva incertidumbre que ha de tenerse en cuenta.

Estas limitaciones han llevado a Clayton y Hines [165] a plantear el problema como un test de hipótesis teniendo en cuenta la relación lineal señal-concentración sin necesidad de disponer de señal en el blanco. De esta forma se puede evaluar no sólo la probabilidad de falso positivo, sino también la probabilidad de falso negativo [169]. con este propósito, el test de hipótesis planteado en este caso se puede esquematizar de la siguiente manera:

Hipótesis nula, H_0 : En la muestra no hay analito, es decir, $c = 0$.

Hipótesis alternativa, H_a : En la muestra hay analito, es decir, $c > 0$.

Nivel de significación, α , probabilidad de rechazar H_0 , cuando esta es cierta.

$$\alpha = \text{pr} \{ \text{falso positivo} \}$$

Error de II especie, β , es la probabilidad de aceptar H_0 , cuando esta es falsa.

$$\beta = \text{pr} \{ \text{falso negativo} \}$$

el procedimiento consta de dos etapas, en la primera mediante el modelo de mínimos cuadrados obtenemos la relación lineal entre la concentración y la señal. Las estimaciones de la sensibilidad, término independiente y desviación típica residual encierran la información analítica sobre el comportamiento del procedimiento en las proximidades de la concentración cero. A continuación se fija la probabilidad de falso positivo, α , con ella y con los datos estimados se calcula la señal de detección, x_L . De modo que se concluirá que existe analito en la muestra si la señal analítica es mayor que x_L , esto constituye la región crítica del test de hipótesis.

En términos de las señales tenemos

$$\alpha = \text{pr} \{ \text{señales} > x_L/x = 0 \}$$

$$\beta = \text{pr} \{ \text{señales} \geq x_L/x > 0 \}$$

Imponiendo la probabilidad de falso negativo, β , y el número de determinaciones futuras en la muestra problema se obtiene mediante la distribución t-descentrada el valor de c_L .

Curva Característica de detección.

Es claro que el límite de detección c_L depende de la probabilidad de falso negativo que se esté dispuesto a asumir. De hecho, la representación de los valores de β frente a los correspondientes límites de detección es una descripción detallada del procedimiento analítico en términos de su "capacidad de detección". Esta curva de detección fue propuesta por Liteau [170] como la información necesaria para establecer las características de detección de un procedimiento de análisis.

En este trabajo se han construido las curvas de detección para el método de Clayton [165] usando el programa de cómputo Detarchi [171, 172].

Las curvas características de detección permiten leer fácilmente, fijada la probabilidad de falso positivo, el límite de detección alcanzable con nuestro procedimiento analítico sin más que elegir el nivel de error para un falso negativo, además permite tener en cuenta el número de réplicas que se deseen utilizar. Una simple inspección visual de estas curvas características de detección serviría para, en función de su forma, elegir un determinado procedimiento analítico u otro.

En la tabla IV. 5. 2.1 aparecen los datos relativos al límite de detección y señal de detección asociados a diferentes niveles de error, para cada uno de los tres calibrados de Cr(VI) realizados en presencia de APDC.

De la tabla anterior se deduce que para este complejo se alcanza un límite de detección medio de 1.09×10^{-9} mol dm^{-3} para una probabilidad de falso positivo y falso negativo iguales a 0.05 y una réplica. Por lo tanto el método es adecuado para determinar Cr(VI) a nivel de trazas.

Tabla IV. 5. 2. 1. Límite de detección y señal de detección obtenidos a partir de los calibrados de Cr(VI) en presencia de APDC.

1 ^{er} Calibrado						
N ^o de réplicas	Falso positivo $\alpha = 0.05$			Falso positivo $\alpha = 0.01$		
	Señal de detección x_i/nA	Límite de detección $c_i/$ mol dm^{-3}		Señal de detección x_i/nA	Límite de detección $c_i/$ mol dm^{-3}	
		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$
1	0.67	1.18×10^{-9}	1.42×10^{-9}	0.89	1.52×10^{-9}	1.78×10^{-9}
2	0.58	9.28×10^{-9}	1.12×10^{-9}	0.75	1.19×10^{-9}	1.40×10^{-9}
3	0.54	8.27×10^{-9}	9.91×10^{-9}	0.69	1.06×10^{-9}	1.25×10^{-9}

2 ^o Calibrado						
N ^o de réplicas	Falso positivo $\alpha = 0.05$			Falso positivo $\alpha = 0.01$		
	Señal de detección x_i/nA	Límite de detección $c_i/$ mol dm^{-3}		Señal de detección x_i/nA	Límite de detección $c_i/$ mol dm^{-3}	
		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$
1	0.47	1.03×10^{-9}	1.24×10^{-9}	0.69	1.34×10^{-9}	1.58×10^{-9}
2	0.39	8.16×10^{-8}	9.86×10^{-8}	0.56	1.07×10^{-9}	1.25×10^{-9}
3	0.36	7.33×10^{-8}	8.86×10^{-8}	0.52	9.58×10^{-8}	1.13×10^{-9}

3 ^{er} Calibrado						
N ^o de réplicas	Falso positivo $\alpha = 0.05$			Falso positivo $\alpha = 0.01$		
	Señal de detección x_i/nA	Límite de detección $c_i/$ mol dm^{-3}		Señal de detección x_i/nA	Límite de detección $c_i/$ mol dm^{-3}	
		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$
1	0.71	1.05×10^{-9}	1.27×10^{-9}	0.91	1.36×10^{-9}	1.60×10^{-9}
2	0.63	8.30×10^{-8}	1.00×10^{-9}	0.79	1.08×10^{-9}	1.26×10^{-9}
3	0.60	7.42×10^{-8}	8.97×10^{-8}	0.74	9.63×10^{-8}	1.13×10^{-9}

V. 1. INTRODUCCIÓN.

Según se deduce de la sección anterior el problema de la especiación en una sola etapa mediante DPAdSV no se resuelve empleando APDC como complejante a pesar de que este forme complejos diferentes según se tenga Cr(VI) o Cr(III) en la muestra.

El tema de la especiación de cromo mediante técnicas electroquímicas se debe abordar por otro camino.

Vukomanovic y col. [51] describen la forma de determinar Cr(VI) mediante DPAdSV empleando PCV como agente complejante. La adición de Cr(VI) en medio acético-acetato que contenga PCV da lugar a un pico de reducción a un potencial de -0.73 V; a medida que se añade Cr(VI), el pico de reducción del complejante libre, que aparece a -0.53 V, decrece mientras que el nuevo pico de reducción aumenta. Cuando se añade Cr(III) no se observa ningún pico nuevo de reducción y el pico de reducción del PCV libre no disminuye. Esto puede explicarse por el siguiente hecho: el complejo Cr(III)-PCV formado a partir del Cr(III) libre originalmente presente en la disolución no se forma o si se forma no es electroactivo, mientras que si lo es el complejo formado a partir del Cr(III), que proviene de la reducción electroquímica del Cr(VI).

En este trabajo se llevaron a cabo una serie de pruebas con disoluciones de PCV en tampón Britton-Robinson ($\text{pH}=6$), se encontró que bajo estas condiciones experimentales se obtenía un voltamperograma formado por dos picos bien definidos a -0.18 V y a -0.65 V, debidos a la reducción del agente complejante. La adición de Cr(VI) sobre disoluciones de PCV da lugar a la disminución de los dos picos descritos anteriormente, así como, a la aparición de un tercer pico a -0.85 V debido a la reducción del complejo Cr(III)-PCV formado por el Cr(III) obtenido por reducción electroquímica del Cr(VI) añadido (figura V. 1. 1).

La adición de pequeñas concentraciones de Cr(III) (menores de 10^{-6} mol dm^{-3}) sobre disoluciones de PCV no modifica el aspecto del voltamperograma, manteniéndose inalterados los dos picos de reducción del agente complejante.

En ausencia de agentes complejantes, la reducción de Cr(III) a Cr(II) en una disolución tampón Britton-Robinson (pH=6) es observable ya que, da lugar a un pico a -0.85 V para concentraciones de Cr(III) superiores a 10^{-6} mol dm^{-3} (Figura V. 1. 2). Este proceso de reducción también es observable en presencia de PCV, si bien, en estas condiciones el pico de reducción de Cr(III) a Cr(II) aparece solapado con el del complejo Cr(III)-PCV descrito anteriormente. Los picos de reducción del agente complejante no se modifican con concentraciones elevadas de Cr(III) (Figura V. 1. 3).

Nos encontramos entonces ante un sistema con varias señales solapadas. La calibración univariante no será entonces la adecuada para la especiación de cromo. Las técnicas de regresión multivariante como la regresión por mínimos parciales (PLSC) han dado buen resultado en problemas similares al que se nos plantea [107, 122].

Se trata por lo tanto, de probar la efectividad de la calibración PLSC para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV. Así como, analizar las posibles interferencias debido a la presencia de otros iones metálicos que pudieran afectar a nuestro método de análisis y la aplicabilidad en la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) en una muestra real como puede ser el agua residual proveniente de una empresa peletera.

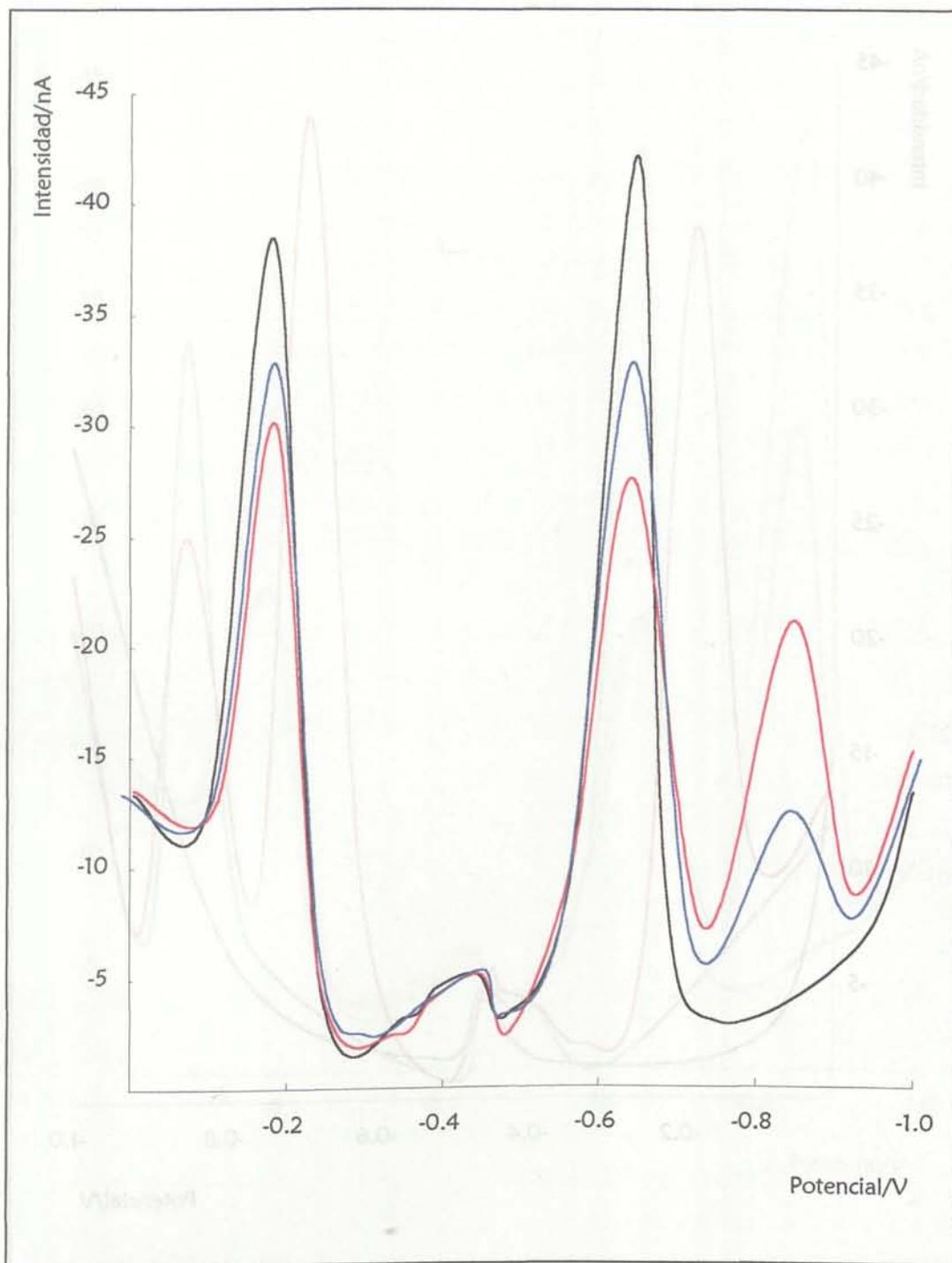


Figura V. 1. 1. Voltamperogramas del complejo Cr(III)-PCV obtenidos mediante DPAdSV.

$[PCV] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $[Cr(III)] = [Cr(VI)] = 0$, $[Cr(III)] = 10^{-5}$,

$[Cr(VI)] = 10^{-7}$, $[Cr(III)] = 10^{-5}$, $[Cr(VI)] = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

$E_{dep} = 0 \text{ V}$, $pH = 6$, $t_{dep} = 100 \text{ s}$

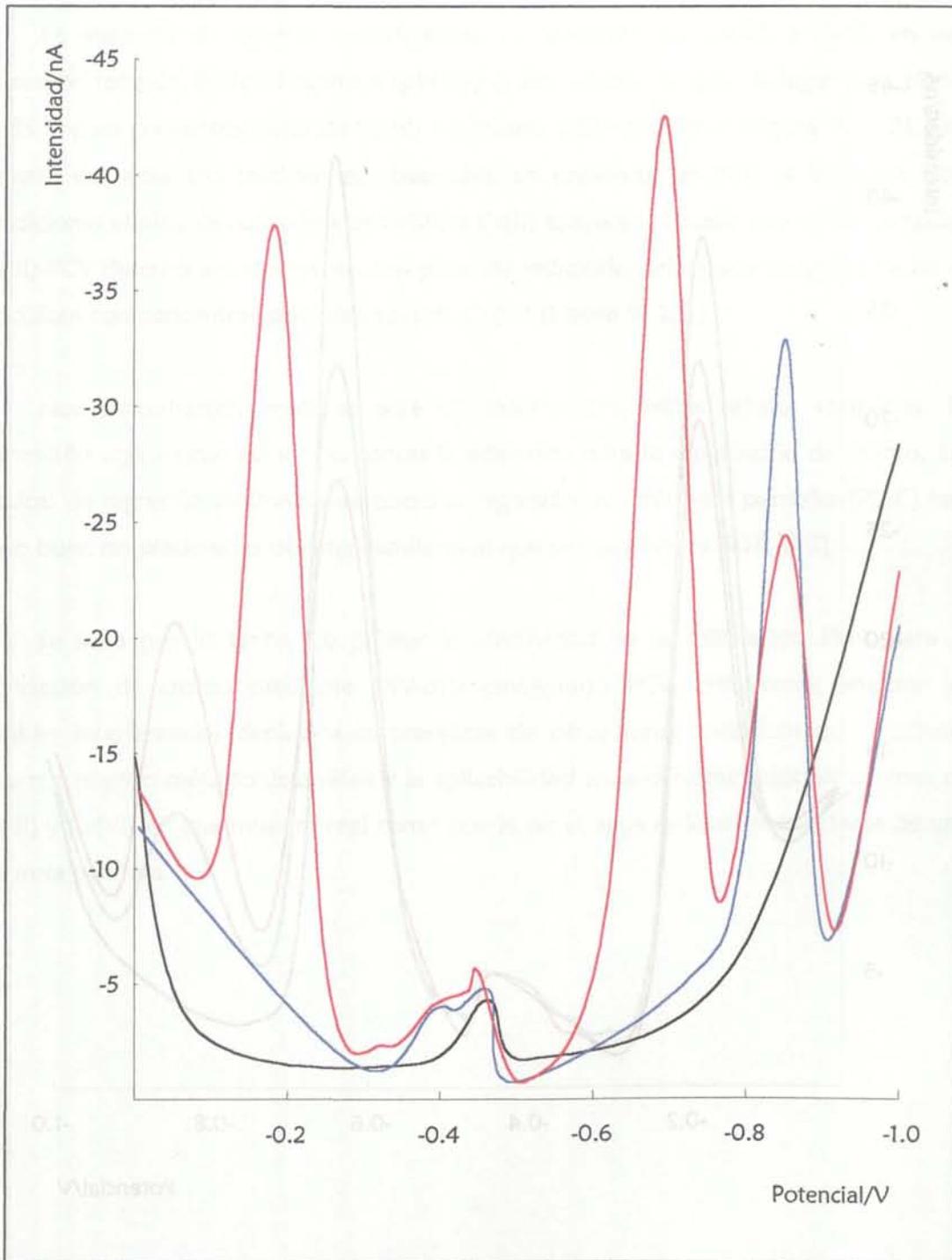


Figura V. 1. 2. Voltamperogramas del complejo Cr(III)-PCV obtenidos mediante DPAdSV :

— [Cr(III)] = [PCV] = 0 mol dm⁻³; — [Cr(III)] = 10⁻⁵; [PCV] = 0

— [Cr(III)] = 10⁻⁵; [PCV] = 5 × 10⁻⁶ mol dm⁻³.

$E_{dep} = 0$ V, pH = 6, $t_{dep} = 100$ s

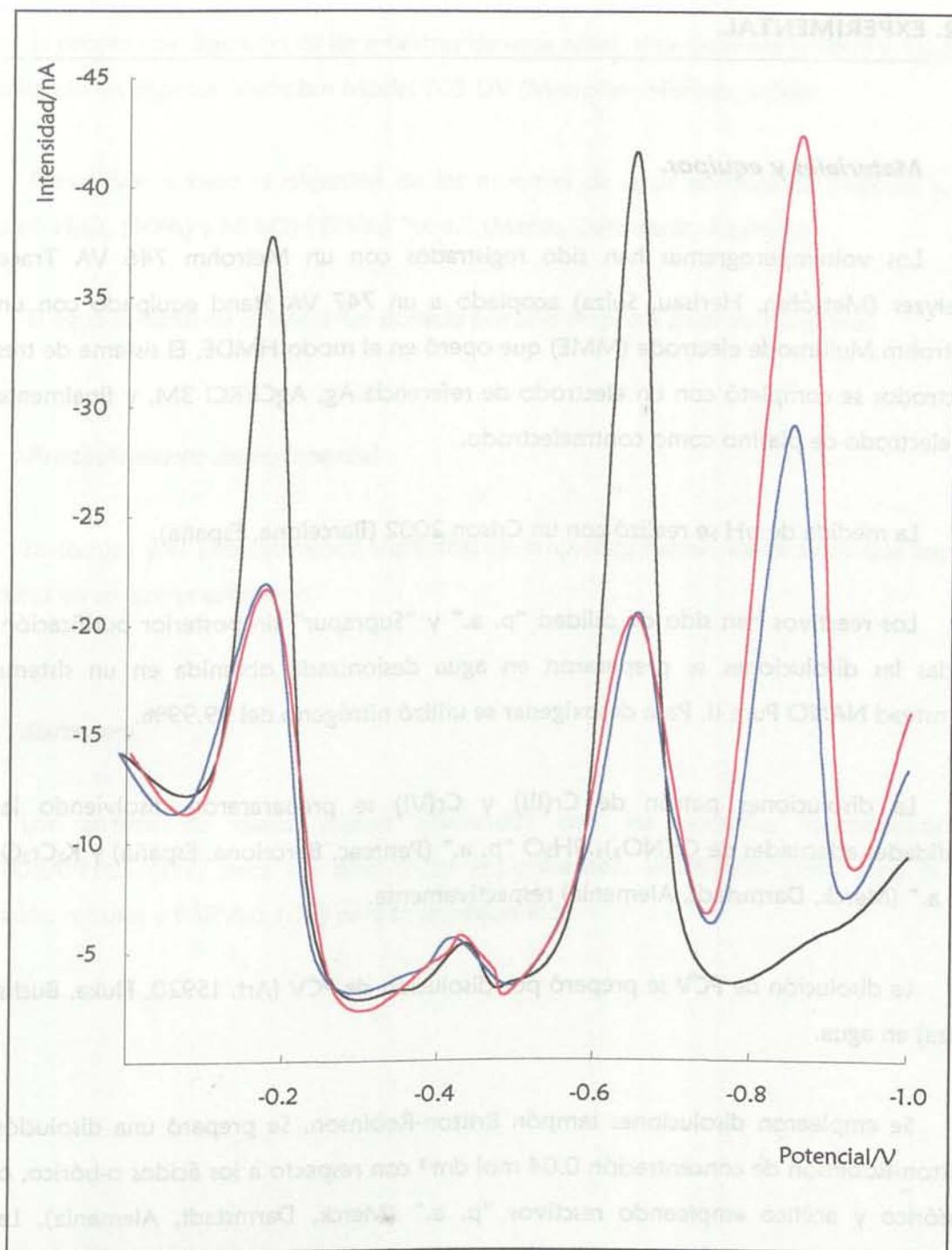


Figura V. 1. 3. Voltamperogramas del complejo Cr(III)-PCV obtenidos mediante DPAdSV, $[PCV] = 5 \times 10^6 \text{ mol dm}^{-3}$; ____ $[Cr(III)] = [Cr(VI)] = 0$; ____ $[Cr(VI)] = 10^7$, $[Cr(III)] = 10^5$; ____ $[Cr(VI)] = 10^7$, $[Cr(III)] = 1.5 \times 10^5 \text{ mol dm}^{-3}$.
 $E_{dep} = 0V$, $pH = 6$, $t_{dep} = 100 \text{ s}$.

V. 2. EXPERIMENTAL.

Materiales y equipos.

Los voltamperogramas han sido registrados con un Metrohm 746 VA Trace Analyzer (Metrohm, Herisau, Suiza) acoplado a un 747 VA Stand equipado con un Metrohm Multimode electrode (MME) que operó en el modo HMDE. El sistema de tres electrodos se completó con un electrodo de referencia Ag, AgCl/KCl 3M, y finalmente un electrodo de platino como contraelectrodo.

La medida de pH se realizó con un Crison 2002 (Barcelona, España).

Los reactivos han sido de calidad "p. a." y "Suprapur" sin posterior purificación. Todas las disoluciones se prepararon en agua desionizada obtenida en un sistema Barnstead NANO Pure II. Para desoxigenar se utilizó nitrógeno del 99.99%.

Las disoluciones patrón de Cr(III) y Cr(VI) se prepararon disolviendo las cantidades adecuadas de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ "p. a." (Panreac, Barcelona, España) y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania) respectivamente.

La disolución de PCV se preparó por disolución de PCV (Art. 15920, Fluka, Buchs, Suiza) en agua.

Se emplearon disoluciones tampón Britton-Robinson. Se preparó una disolución Britton-Robinson de concentración 0.04 mol dm^{-3} con respecto a los ácidos o-bórico, o-fosfórico y acético empleando reactivos "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania). Las disoluciones de diferentes valores de pH se prepararon a partir de la disolución anterior y adiciones de una disolución 0.2 mol dm^{-3} de NaOH "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania).

La disolución de DTPA se preparó disolviendo la cantidad adecuada de agente complejante "p. a." (Fluka, Buchs, Suiza).

El proceso de digestión de las muestras de agua residual de peletera se llevó a cabo empleando un digestor Metrohm Model 705 UV (Metrohm, Herisau, Suiza).

Para llevar a cabo la digestión de las muestras de agua residual de peletera se empleó H_2O_2 (30%) y NH_4OH (25%) "p. a." (Merck, Darmstadt, Alemania).

El agua residual de peletera fue donada por una empresa peletera burgalesa.

Procedimiento Experimental.

La técnica y el procedimiento experimental empleados fueron los mismos que los descritos en secciones anteriores

Software.

Los análisis de datos fueron efectuados con los paquetes informáticos STATGRAPHICS [157] para los diseños de experimentos, PROGRESS [158] para la regresión robusta y PARVUS [171] para la regresión PLS.

V. 3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES.

Como se ha descrito anteriormente, en presencia de PCV, adiciones de Cr(VI) dan lugar a la formación del complejo Cr(III)-PCV susceptible de ser adsorbido en un electrodo de gota de mercurio, siendo por tanto, adecuado para su determinación analítica mediante DPAdSV.

La DPAdSV es una técnica muy sensible, estando la respuesta, intensidad de pico, i_p , notablemente influenciada por variables como el tiempo (t_{dep}) y el potencial (E_{dep}) de acumulación, la concentración del agente complejante (C_{PCV}) y el valor del pH. Por lo tanto, es necesario optimizar todos aquellos parámetros que puedan tener alguna influencia en la medida de la intensidad con el objetivo de asegurar la calidad de los resultados. El diseño de experimentos ha sido empleado como herramienta para la optimización. En este caso se utilizaron diseños centrales compuestos 2^k (k = número de variables) con réplicas en el punto central para estimar el error residual

Experiencias previas al diseño de experimentos mostraron que para valores de E_{dep} diferentes de 0 V no se obtenía ninguna respuesta electroquímica. Por eso se decidió fijar dicho factor y llevar a cabo la optimización de los tres factores restantes. Asimismo, experiencias previas pusieron de manifiesto que la formación del complejo Cr(III)-PCV tiene lugar en el rango de pH comprendido entre 5 y 7, por eso se tomaron estos valores como límites para el diseño.

Para realizar los diseños se han seleccionado dos niveles, alto y bajo, para cada uno de los factores a optimizar y a continuación, se han realizado experimentos con todas las combinaciones posibles para una disolución de concentración de Cr(VI) 10^{-7} mol dm^{-3} para asegurarnos obtener respuesta voltamperométrica en todos los casos. Los valores de intensidad se tomaron a un potencial de -0.85 V.

En los apartados siguientes se recogen las sucesivas etapas que se llevaron a cabo para la optimización de las variables instrumentales influyentes.

Primera Etapa: Diseño Central Compuesto 2³.

La primera etapa del proceso de optimización de las variables experimentales para la determinación de cromo mediante voltamperometría de redisolución adsortiva con PCV fue un diseño central compuesto 2³. El diseño constó de catorce experiencias individuales además de tres réplicas en el punto central para estimar el error residual.

Los valores tomados para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) de las variables influyentes, fueron:

$$t_{\text{dep}} (+) = 100 \text{ s} \quad t_{\text{dep}} (-) = 60 \text{ s} \quad t_{\text{dep}} (0) = 80 \text{ s}$$

$$C_{\text{PCV}} (+) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{PCV}} (-) = 5 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{PCV}} (0) = 7.5 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} (+) = 7 \quad \text{pH} (-) = 5 \quad \text{pH} (0) = 6$$

Se tomaron valores de concentración de complejante tan bajos porque eran los recomendados en un anterior trabajo [51], ya que concentraciones de complejante similares a las de cromo parecían conducir a mejores resultados. En este mismo trabajo consideraban un valor de pH en torno a 6 como el más idóneo para la determinación de cromo mediante DPAdSV con PCV, por ello se tomo un intervalo con valores próximos a éste. En cuanto al tiempo de acumulación, experiencias previas demostraron que no se requerían tiempos de deposición muy elevados.

Los resultados obtenidos para este primer diseño son los mostrados en la tabla V. 3. 1.

A partir del análisis de la varianza (ANOVA), que se muestra en la tabla V. 3. 2, y del diagrama de Pareto (Figura V. 3. 1) puede deducirse que tanto C_{PCV} como t_{dep} influyen considerablemente en el valor de la respuesta. Además el valor del pH no es un factor significativo, ya que su valor correspondiente de P_{ACTUAL} es menor de 0.05.

El estudio de las curvas de nivel y de las superficies de respuesta (Figura V. 3. 2) indica que la señal puede mejorarse si el tiempo de acumulación y la concentración de complejante son modificados hacia valores mayores. El valor del pH puede ser fijado,

ya que el ANOVA muestra que además de no ser un factor influyente, ninguna de las interacciones en las que interviene influye en la respuesta. Se tomó un valor de pH de 5.5.

En la Figura V. 3. 3 se muestra el diagrama de las interacciones entre los factores que intervienen en el diseño. Puede verse como prácticamente no existe interacción entre los factores (las líneas no se cortan). Se observa también, como en todos los casos, se obtiene mayor respuesta para las concentraciones de PCV mayores, y la respuesta apenas varía con el pH. En cuanto al tiempo de acumulación, los resultados son mejores para un valor alto de éste.

Tabla V. 3. 1. Resultados del diseño central compuesto 2^3 utilizando PCV como complejante. $[Cr(VI)] = 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$.

$C_{PCV}/\text{mol dm}^{-3}$ (A)	pH (B)	t_{dep}/s (C)	i_p/nA
5.00×10^{-8}	5.0	60	0.24
1.00×10^{-7}	5.0	60	1.27
5.00×10^{-8}	7.0	60	0.12
1.00×10^{-7}	7.0	60	2.30
5.00×10^{-8}	5.0	100	0.44
1.00×10^{-7}	5.0	100	3.94
5.00×10^{-8}	7.0	100	0.10
1.00×10^{-7}	7.0	100	2.73
3.30×10^{-8}	6.0	80	0.16
1.17×10^{-7}	6.0	80	3.75
7.50×10^{-8}	4.3	80	0.19
7.50×10^{-8}	7.7	80	1.17
7.50×10^{-8}	6.0	46	0.14
7.50×10^{-8}	6.0	113	2.53
7.50×10^{-8}	6.0	80	1.41
7.50×10^{-8}	6.0	80	0.93
7.50×10^{-8}	6.0	80	1.69

Tabla V. 3. 2. Análisis de la varianza de los datos de la tabla V. 3. 1.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	F _{EXP.}	P _{ACTUAL}
A: C _{PCV}	17.3152	1	17.3152	117.21	0.0084*
B: pH	0.0744	1	0.0744	0.50	0.5514
C: t _{dep}	3.9015	1	3.9015	26.41	0.0358*
AA	0.6061	1	0.6061	4.10	0.1801
AB	0.0098	1	0.0098	0.07	0.8208
AC	1.0658	1	1.0658	7.21	0.1152
BB	0.5402	1	0.5402	3.66	0.1960
BC	0.7564	1	0.7564	5.12	0.1520
CC	0.0018	1	0.0018	0.01	0.9219
Fallo de ajuste	1.3154	5	0.2631	1.78	0.3974
Error Puro	0.2955	2	0.1477		
Total (corr.)	26.3617	16			
	R ² = 0.9389			R ² (adj.) = 0.8603	

S. C., suma de cuadrados; G. L., grados de libertad; M. C., media de cuadrados;

F_{EXP.}: M. C._{factor}/M. C._{error}; P_{ACTUAL}, nivel de probabilidad.

*Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

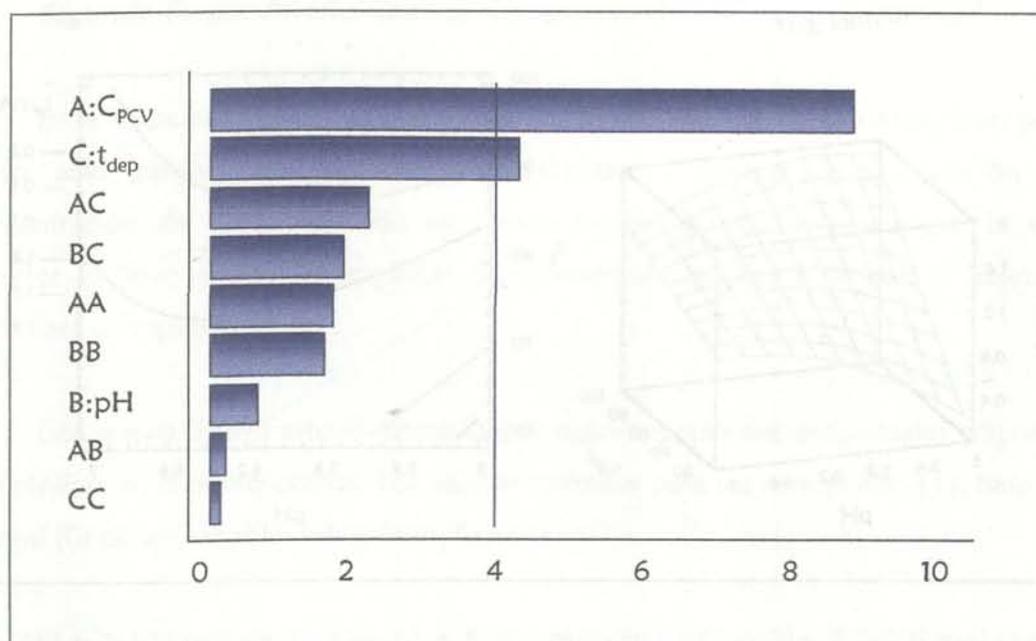


Figura V. 3. 1. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenido con los datos de la tabla V. 3. 1.

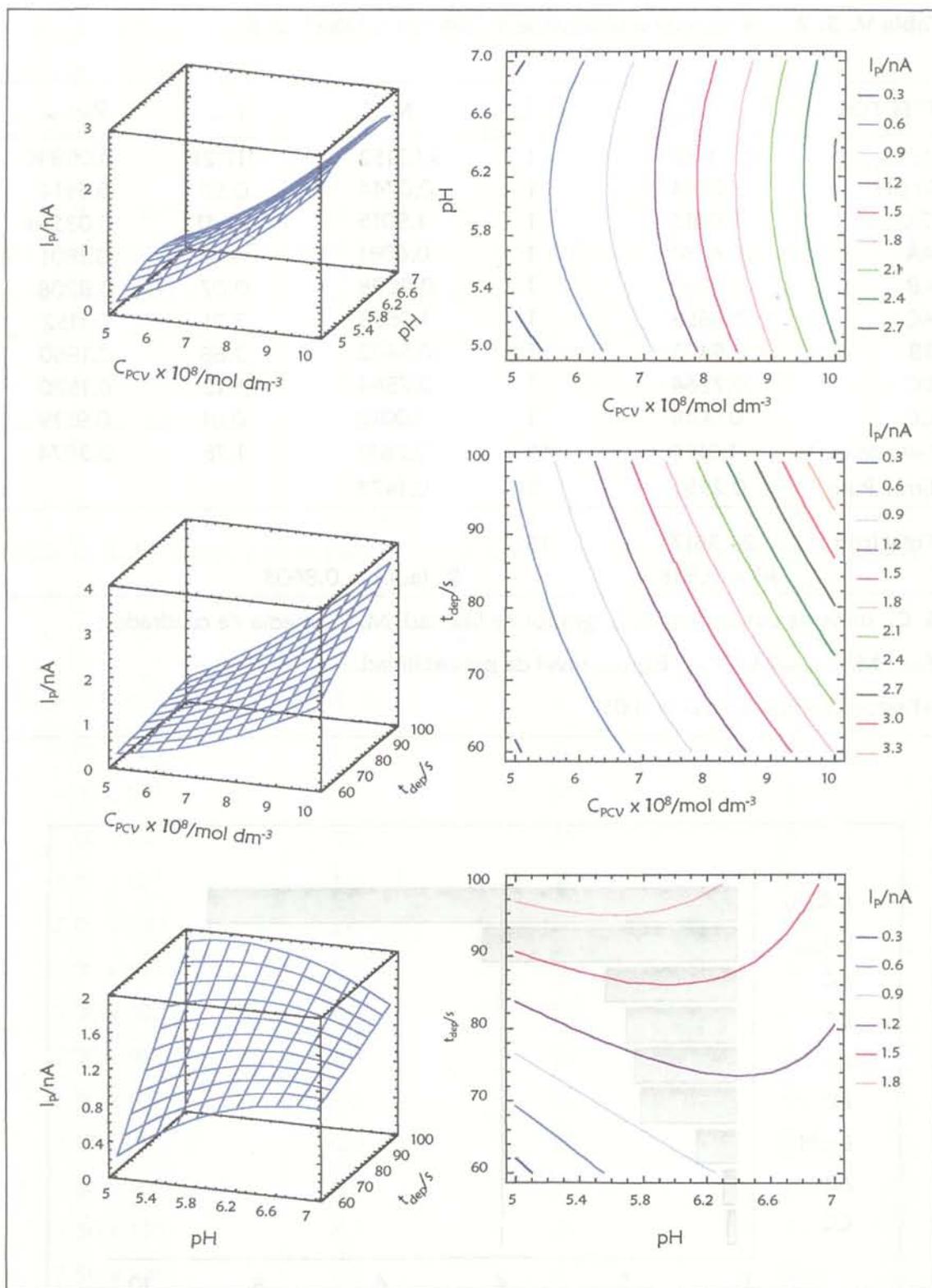


Figura V. 3.2. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla V. 3. 1.

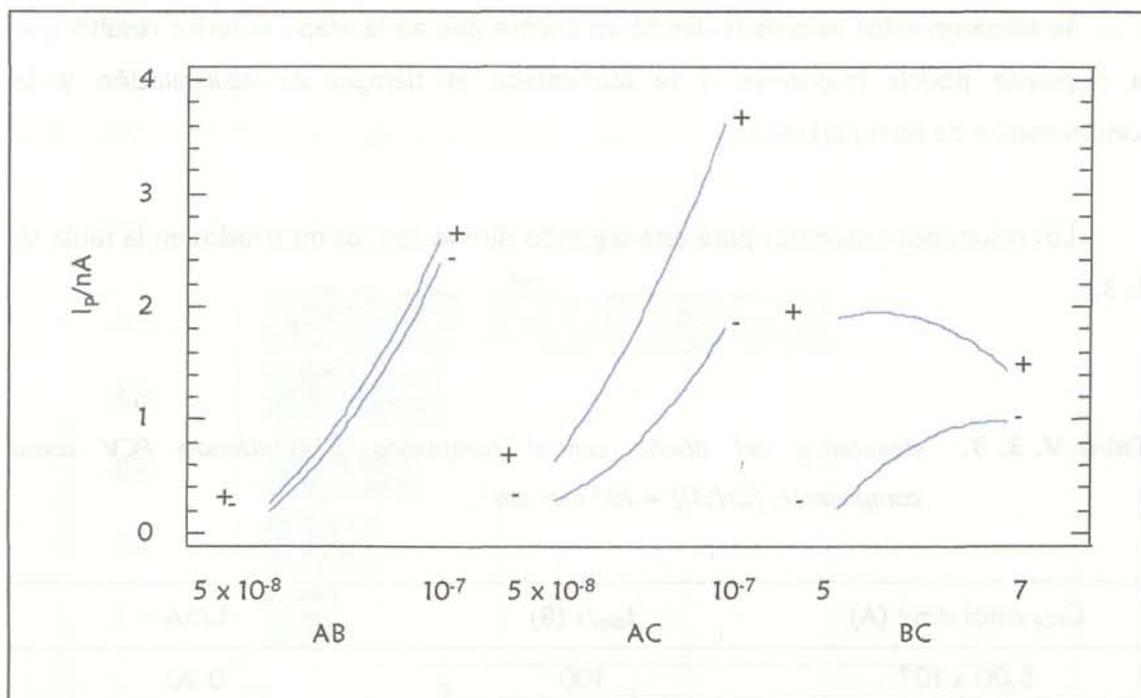


Figura V. 3. 3. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el diseño central compuesto 2^3 , empleando PCV como complejante.

Segunda Etapa: Diseño Central Compuesto 2^2 .

En la etapa anterior se consiguió fijar el valor del pH del medio a emplear, por lo tanto, sólo quedan dos factores para optimizar, el tiempo de acumulación y la concentración de PCV. Teniendo en cuenta la información aportada por la etapa anterior se llevó a cabo un segundo diseño central compuesto 2^2 con el objeto de optimizar la respuesta.

Este nuevo diseño estuvo formado por ocho experiencias individuales además de tres réplicas en el punto central. Los valores tomados para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) de las variables influyentes, fueron:

$$C_{\text{PCV}} (+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{PCV}} (-) = 5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad C_{\text{PCV}} (0) = 7.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$t_{\text{dep}} (+) = 200 \text{ s} \quad t_{\text{dep}} (-) = 100 \text{ s} \quad t_{\text{dep}} (0) = 150 \text{ s}$$

Se tomaron estos valores teniendo en cuenta que en la etapa anterior resultó que la respuesta podría mejorarse si se aumentaba el tiempo de acumulación y la concentración de complejante.

Los resultados obtenidos para este segundo diseño son los mostrados en la tabla V.

3. 3.

Tabla V. 3. 3. Resultados del diseño central compuesto 2^2 utilizando PCV como complejante. $[Cr(VI)] = 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$.

$C_{PCV} / \text{mol dm}^{-3}$ (A)	t_{dep}/s (B)	I_p/nA
5.00×10^{-7}	100	0.90
1.00×10^{-6}	100	2.94
5.00×10^{-7}	200	1.39
1.00×10^{-6}	200	2.51
3.96×10^{-7}	150	0.92
1.10×10^{-6}	150	3.05
7.50×10^{-7}	79	0.59
7.50×10^{-7}	220	1.17
7.50×10^{-7}	150	1.49
7.50×10^{-7}	150	1.87
7.50×10^{-7}	150	1.60

El correspondiente diagrama de Pareto para este diseño, aparece en la Figura V. 3. 4, en él se refleja que el tiempo de acumulación no es un factor influyente y que, ninguna de las interacciones en que dicho factor interviene presentan influencia en la respuesta, por lo tanto es posible fijar dicho factor. A las mismas conclusiones se llega a partir del análisis de la varianza que se muestra en la tabla V. 3. 4. Seleccionando un nivel de confianza del 95% puede deducirse gracias al ANOVA que no existe fallo de ajuste, pudiendo entonces considerar que el modelo matemático ajustado es correcto.

La Figura V. 3. 5 muestra las curvas de nivel y superficie de respuesta para este diseño. En ellas puede verse como un aumento en el valor de la concentración de agente complejante daría lugar a una mejora de la respuesta.

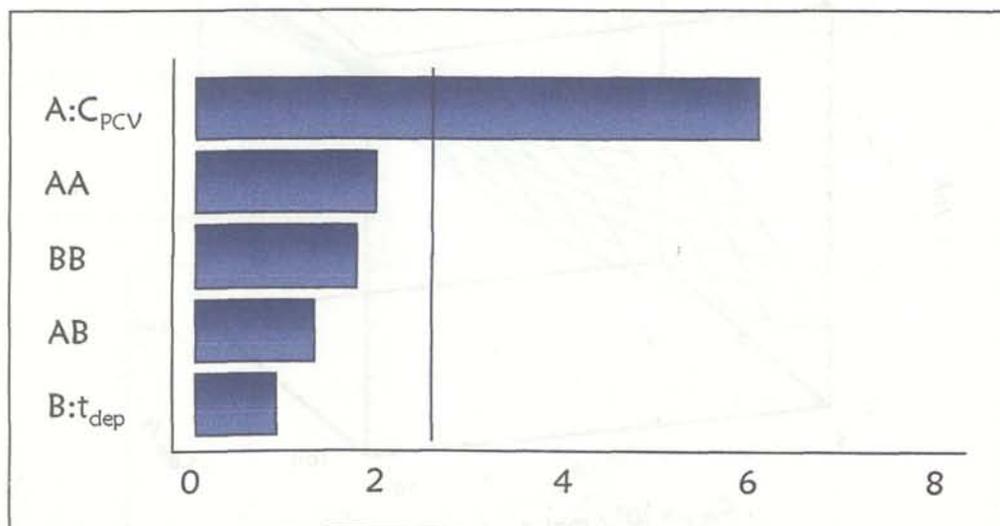


Figura V. 3. 4. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenido con los datos de la tabla V. 3. 3.

Tabla V. 3. 4. Análisis de la varianza de los datos de la tabla V. 3. 3.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	F _{EXP.}	P _{ACTUAL}
A: C _{PCV}	4.7570	1	4.7570	124.42	0.0079 *
B: t _{dep}	0.0969	1	0.0969	2.54	0.2522
AA	0.4812	1	0.4812	12.59	0.0711
AB	0.2114	1	0.2114	5.53	0.1431
BB	0.3855	1	0.3855	10.08	0.0865
Fallo de ajuste	0.5800	1	0.1933	5.06	0.1695
Error Puro	0.0765	3	0.0382		
Total(corr.)	6.9480	10			
	R ² = 0.9055			R ² (adj.) = 0.8110	

S.C., suma de cuadrados; G.L., grados de libertad; M.C., media de cuadrados;

F_{EXP.}: M.C._{factor}/M.C._{error}; P_{ACTUAL}, nivel de probabilidad.

*Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

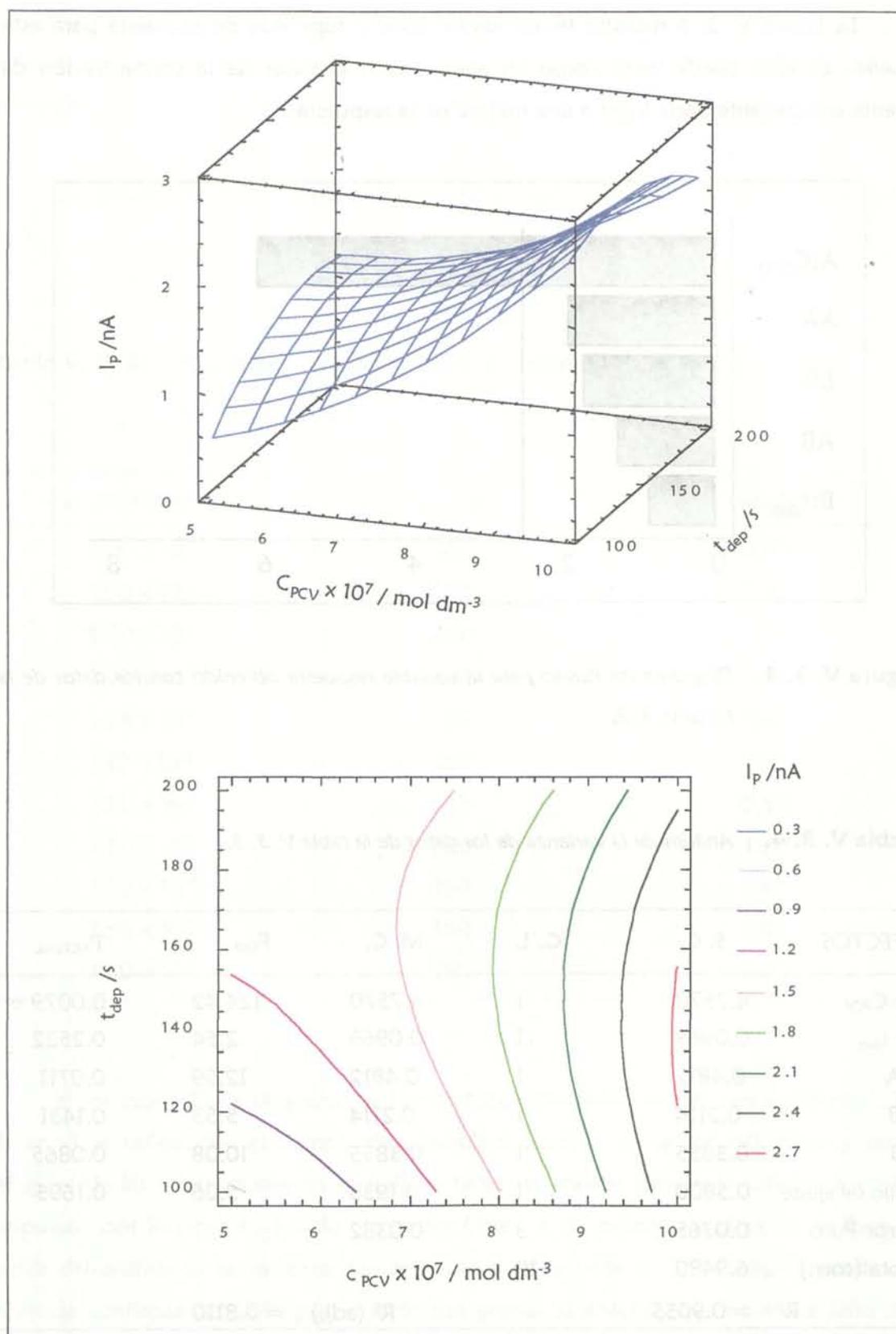


Figura V. 3. 5. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla V. 3. 3.

La Figura V. 3. 6 muestra el diagrama de la interacción entre los factores que intervienen en el diseño. Las líneas se cruzan en un punto, por tanto existe interacción entre dichos factores. La respuesta electroquímica es mayor cuando el tiempo de acumulación es de 200 s siempre y cuando la concentración de complejante sea baja, porque si ésta toma valores próximos a 10^{-6} mol dm^{-3} , la intensidad de pico es mayor para un tiempo de acumulación de 100 s.

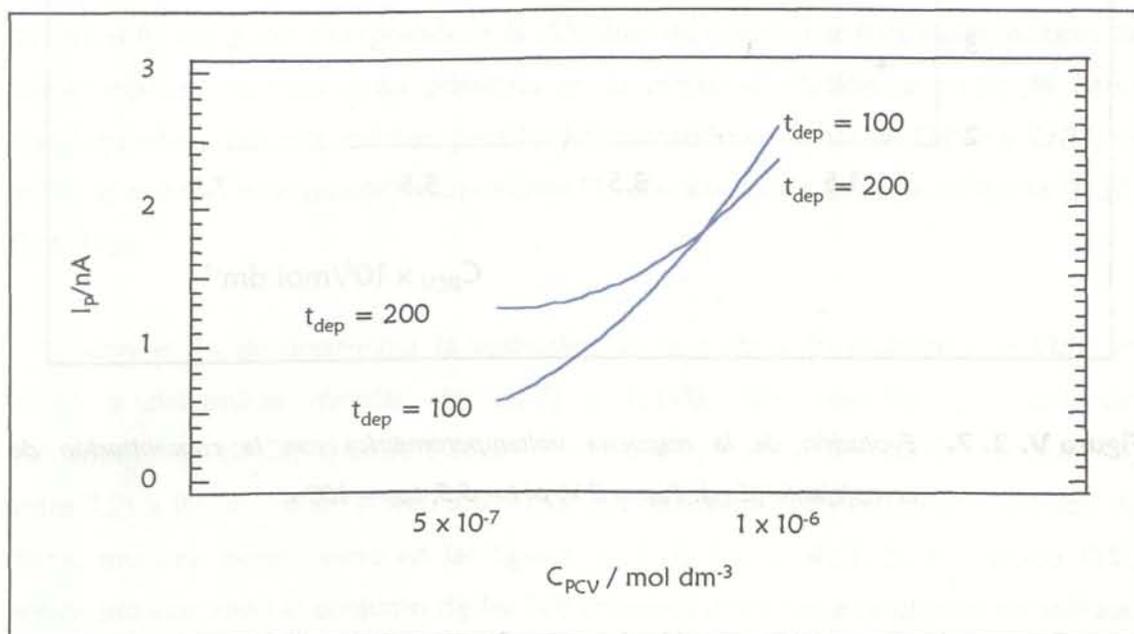


Figura V. 3. 6. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el diseño central compuesto 2^2 , empleando PCV como complejante.

Optimización de la concentración de agente complejante.

El siguiente paso es optimizar la concentración de PCV, para ello se llevan a cabo experiencias en las que la concentración de complejante se aumenta y el resto de los factores se mantienen constantes en su valor óptimo ya determinado. La Figura V. 3. 7 muestra que un valor máximo de intensidad se obtiene para una concentración de complejante aproximadamente igual a 5×10^{-6} mol dm^{-3} .

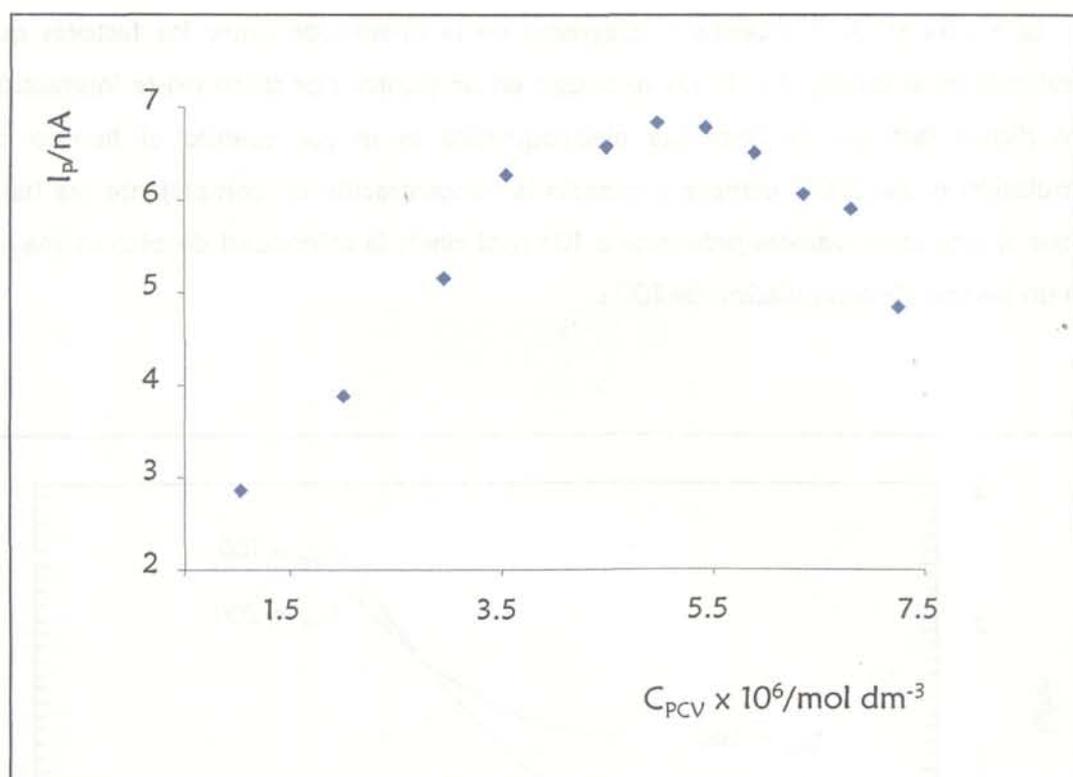


Figura V. 3. 7. Evolución de la respuesta voltamperométrica con la concentración de complejante (C_{PCV}). $E_{dep} = 0\ V$, $pH = 5.5$, $t_{dep} = 100\ s$.

De acuerdo con todo lo descrito anteriormente, se eligieron las siguientes condiciones experimentales como las óptimas para la determinación de Cr(VI) mediante voltamperometría diferencial de impulsos de redisolución adsortiva empleando PCV como agente complejante:

$$E_{dep}=0\ V \quad pH=5.5 \quad t_{dep}=100\ s \quad C_{PCV} = 5 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$$

Empleando la metodología del diseño de experimentos la intensidad del pico voltamperométrico consiguió aumentarse 70 veces.

V. 4. ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO PCV COMO AGENTE COMPLEJANTE.

V. 4. 1. Análisis Multivariante.

En las figuras V. 1. 1 y V. 1. 3 puede verse que existe un elevado solapamiento de las señales cuando tenemos en el medio Cr(VI) y Cr(III) en presencia de PCV. A la vista de dichas figuras puede comprenderse la dificultad de determinar las concentraciones de ambas especies, cuando están presentes en la misma disolución, a partir de datos electroquímicos. Por este motivo, para la determinación conjunta de Cr(VI) y Cr(III) se utilizó el método de regresión multivariante PLS con validación cruzada completa (PLSC) [174, 175].

Con el fin de determinar la viabilidad de la calibración multivariante PLSC en orden a determinar mezclas de Cr(III) y Cr(VI), 108 muestras que contenían concentraciones de Cr(VI) entre $9.13 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ y $7.83 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ y de Cr(III) entre $9.21 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ y $9.86 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ fueron analizadas. La composición de dichas muestras puede verse en las figuras V. 4. 1. 1 y V. 4. 1. 2. El modelo PLSC construido con todo el conjunto de las 108 muestras dio lugar a resultados no válidos. Por este motivo diferentes modelos PLSC fueron construidos con distintos subconjuntos de todo el sistema de muestras, estos subconjuntos están detallados en las figuras V. 4. 1. 1 y V. 4. 1. 2. por rectángulos. Para mejor entendimiento de la composición de cada una de las muestras, que forman los distintos calibrados, ésta se ha reflejado en las tablas V. 4. 1. 1-12.

Se construyeron modelos PLS para cada uno de los analitos, tomándose como variables predictoras las intensidades mediadas a 84 valores de potencial entre 0 y -1 V y como variables respuesta las concentraciones de las muestras en cada uno de los calibrados. El número de variables respuesta que hacen máximo el valor de la varianza en predicción se determinó por la técnica de validación cruzada total [174].

En las figuras V. 4. 1. 3-14 se representan los voltamperogramas obtenidos para las distintas muestras del calibrado A.

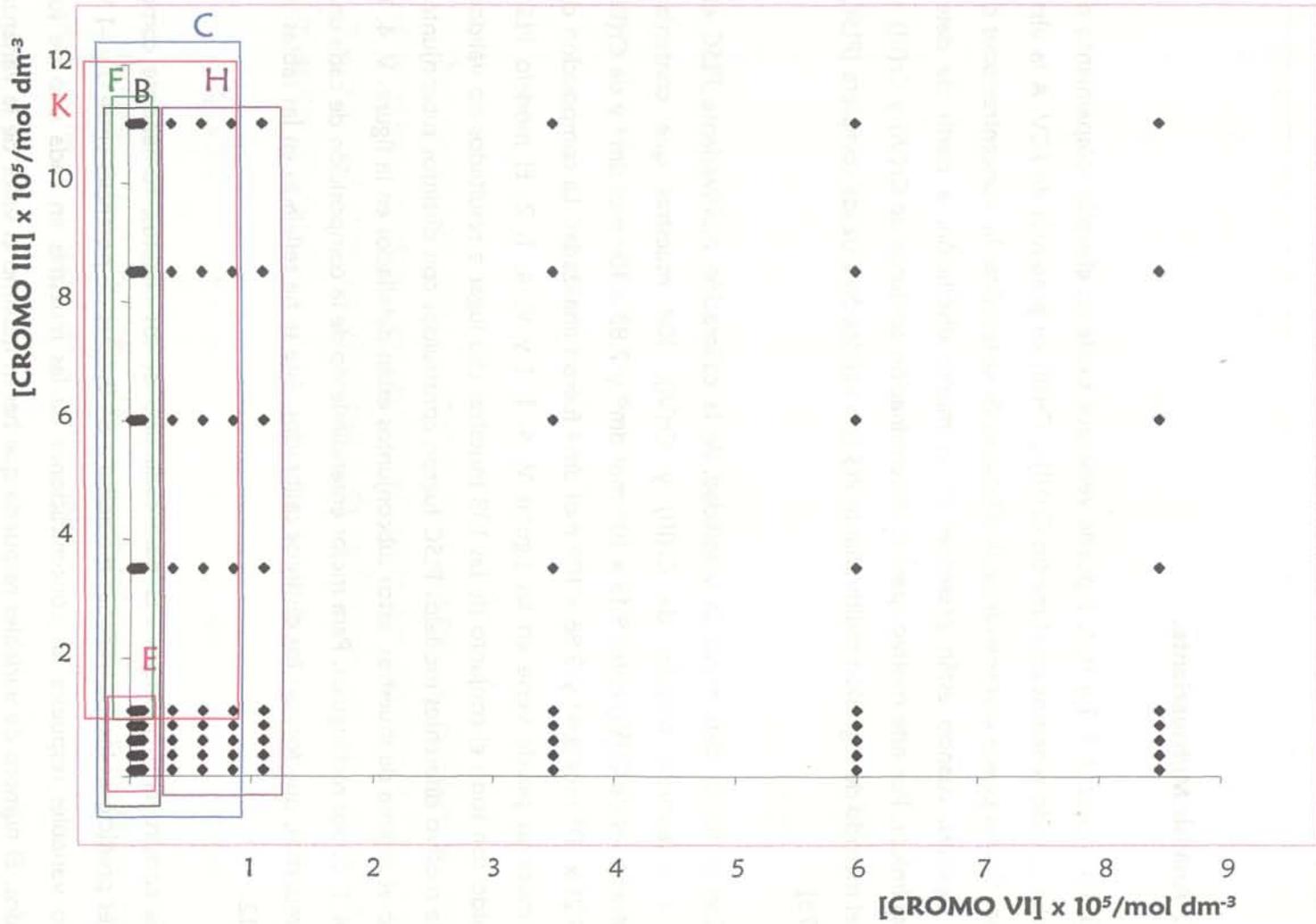


Figura V. 4. 1. 1. Composición de las muestras para el calibrado conjunto de Cr(III) y Cr(VI). (Calibrados A, B, C, E, F, H y K)

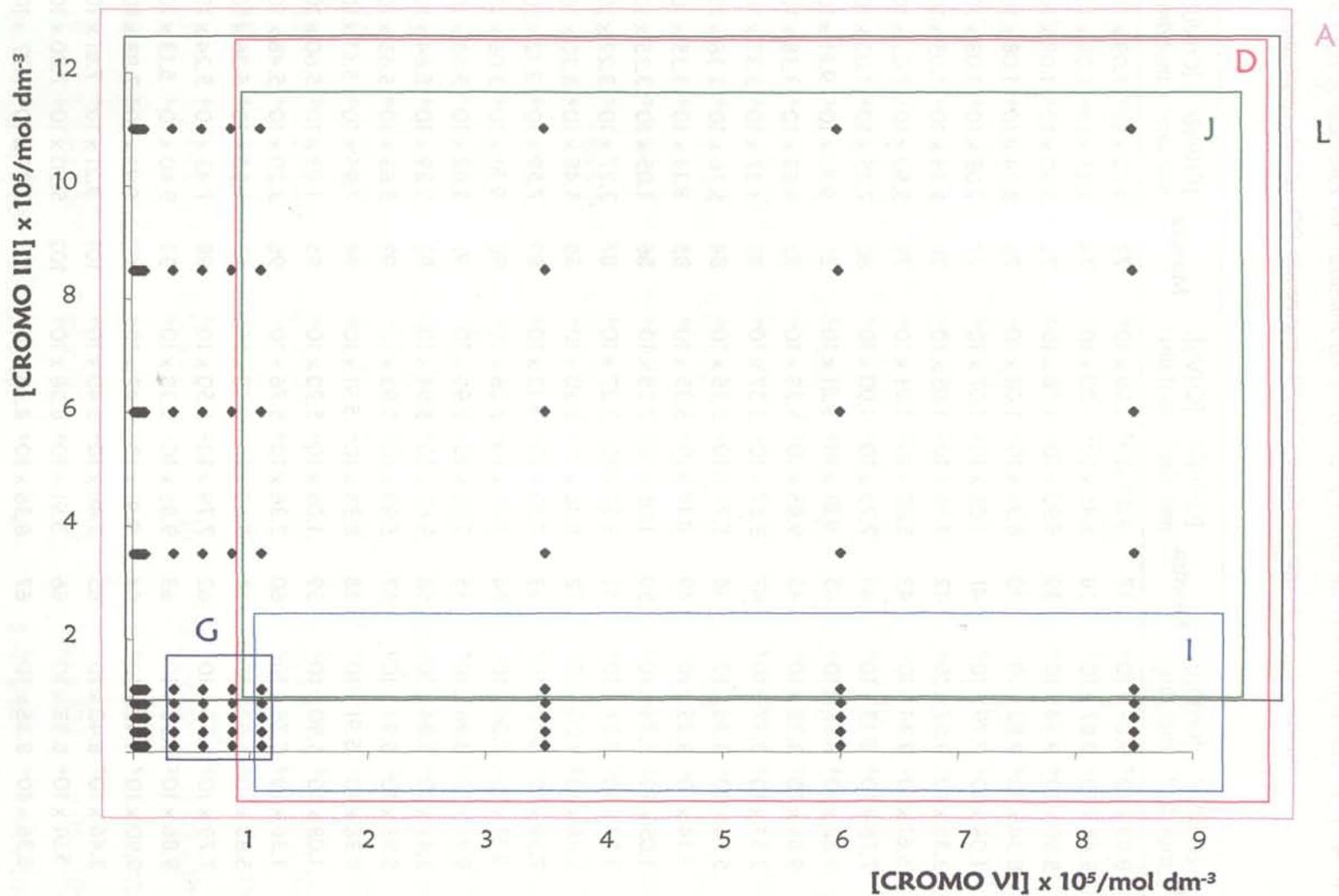


Figura V. 4. 1. 2. Composición de las muestras para el calibrado conjunto de Cr(III) y Cr(VI). (Calibrados A, D, G, I, J y L)

Tabla V. 4. 1. 1. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado A para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.89 × 10 ⁻⁷	9.89 × 10 ⁻⁸	37	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁶	73	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁵
2	3.45 × 10 ⁻⁶	9.87 × 10 ⁻⁸	38	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶	74	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
3	5.90 × 10 ⁻⁶	9.84 × 10 ⁻⁸	39	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶	75	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
4	8.34 × 10 ⁻⁶	9.82 × 10 ⁻⁸	40	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶	76	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
5	1.08 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁸	41	1.08 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶	77	1.08 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵
6	3.35 × 10 ⁻⁵	9.57 × 10 ⁻⁸	42	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶	78	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁵
7	5.61 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁸	43	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁶	79	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁵
8	7.76 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁸	44	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶	80	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁵
9	9.82 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁸	45	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁷	81	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁶
10	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁷	46	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁶	82	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁵
11	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁷	47	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁶	83	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁵
12	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁷	48	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁶	84	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁵
13	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁷	49	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁶	85	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁵
14	1.05 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁷	50	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁶	86	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁵
15	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁷	51	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁶	87	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁵
16	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁷	52	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁶	88	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁵
17	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁷	53	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁶	89	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁵
18	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁷	54	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁶	90	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁵
19	9.93 × 10 ⁻⁷	8.96 × 10 ⁻⁷	55	9.93 × 10 ⁻⁷	5.96 × 10 ⁻⁶	91	9.42 × 10 ⁻⁷	5.65 × 10 ⁻⁵
20	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁷	56	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁶	92	3.29 × 10 ⁻⁶	5.64 × 10 ⁻⁵
21	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁷	57	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁶	93	5.63 × 10 ⁻⁶	5.63 × 10 ⁻⁵
22	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁷	58	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁶	94	7.95 × 10 ⁻⁶	5.61 × 10 ⁻⁵
23	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁷	59	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁶	95	1.03 × 10 ⁻⁵	5.60 × 10 ⁻⁵
24	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁷	60	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁶	96	3.20 × 10 ⁻⁵	5.48 × 10 ⁻⁵
25	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁷	61	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁶	97	5.36 × 10 ⁻⁵	5.36 × 10 ⁻⁵
26	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁷	62	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁶	98	7.42 × 10 ⁻⁵	5.24 × 10 ⁻⁵
27	9.86 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁷	63	9.85 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁶	99	9.40 × 10 ⁻⁵	5.13 × 10 ⁻⁵
28	9.90 × 10 ⁻⁷	8.42 × 10 ⁻⁷	64	9.91 × 10 ⁻⁷	8.42 × 10 ⁻⁶	100	9.21 × 10 ⁻⁷	7.83 × 10 ⁻⁵
29	3.46 × 10 ⁻⁷	8.40 × 10 ⁻⁷	65	3.46 × 10 ⁻⁶	8.40 × 10 ⁻⁶	101	3.21 × 10 ⁻⁶	7.81 × 10 ⁻⁵
30	5.91 × 10 ⁻⁶	8.38 × 10 ⁻⁷	66	5.91 × 10 ⁻⁶	8.38 × 10 ⁻⁶	102	5.50 × 10 ⁻⁶	7.80 × 10 ⁻⁵
31	8.36 × 10 ⁻⁶	8.36 × 10 ⁻⁷	67	8.36 × 10 ⁻⁶	8.36 × 10 ⁻⁶	103	7.77 × 10 ⁻⁶	7.77 × 10 ⁻⁵
32	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁷	68	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁶	104	1.00 × 10 ⁻⁵	7.75 × 10 ⁻⁵
33	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁷	69	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁶	105	3.12 × 10 ⁻⁵	7.59 × 10 ⁻⁵
34	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁷	70	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁶	106	5.24 × 10 ⁻⁵	7.42 × 10 ⁻⁵
35	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁷	71	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁶	107	7.26 × 10 ⁻⁵	7.26 × 10 ⁻⁵
36	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁷	72	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁶	108	9.20 × 10 ⁻⁵	7.11 × 10 ⁻⁵

Tabla V. 4. 1. 2. *Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado B para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.*

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.89 × 10 ⁻⁷	9.89 × 10 ⁻⁸	24	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁷
2	3.45 × 10 ⁻⁶	9.87 × 10 ⁻⁸	25	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁷
3	5.90 × 10 ⁻⁶	9.84 × 10 ⁻⁸	26	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁷
4	8.34 × 10 ⁻⁶	9.82 × 10 ⁻⁸	27	9.86 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁷
5	1.08 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁸	28	9.90 × 10 ⁻⁷	8.42 × 10 ⁻⁷
6	3.35 × 10 ⁻⁵	9.57 × 10 ⁻⁸	29	3.46 × 10 ⁻⁷	8.40 × 10 ⁻⁷
7	5.61 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁸	30	5.91 × 10 ⁻⁶	8.38 × 10 ⁻⁷
8	7.76 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁸	31	8.36 × 10 ⁻⁶	8.36 × 10 ⁻⁷
9	9.82 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁸	32	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁷
10	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁷	33	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁷
11	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁷	34	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁷
12	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁷	35	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁷
13	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁷	36	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁷
14	1.05 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁷	37	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁶
15	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁷	38	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶
16	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁷	39	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶
17	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁷	40	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶
18	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁷	41	1.08 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶
19	9.93 × 10 ⁻⁷	8.96 × 10 ⁻⁷	42	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
20	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁷	43	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁶
21	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁷	44	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶
22	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁷	45	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁷
23	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁷			

Tabla V. 4. 1. 3. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado C para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.89 × 10 ⁻⁷	9.89 × 10 ⁻⁸	37	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁶
2	3.45 × 10 ⁻⁶	9.87 × 10 ⁻⁸	38	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶
3	5.90 × 10 ⁻⁶	9.84 × 10 ⁻⁸	39	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶
4	8.34 × 10 ⁻⁶	9.82 × 10 ⁻⁸	40	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶
5	1.08 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁸	41	1.08 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶
6	3.35 × 10 ⁻⁵	9.57 × 10 ⁻⁸	42	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
7	5.61 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁸	43	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁶
8	7.76 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁸	44	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶
9	9.82 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁸	45	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁷
10	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁷	46	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁶
11	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁷	47	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁶
12	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁷	48	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁶
13	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁷	49	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁶
14	1.05 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁷	50	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁶
15	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁷	51	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁶
16	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁷	52	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁶
17	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁷	53	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁶
18	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁷	54	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁶
19	9.93 × 10 ⁻⁷	8.96 × 10 ⁻⁷	55	9.93 × 10 ⁻⁷	5.96 × 10 ⁻⁶
20	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁷	56	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁶
21	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁷	57	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁶
22	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁷	58	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁶
23	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁷	59	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁶
24	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁷	60	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁶
25	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁷	61	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁶
26	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁷	62	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁶
27	9.86 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁷	63	9.85 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁶
28	9.90 × 10 ⁻⁷	8.42 × 10 ⁻⁷	64	9.91 × 10 ⁻⁷	8.42 × 10 ⁻⁶
29	3.46 × 10 ⁻⁷	8.40 × 10 ⁻⁷	65	3.46 × 10 ⁻⁶	8.40 × 10 ⁻⁶
30	5.91 × 10 ⁻⁶	8.38 × 10 ⁻⁷	66	5.91 × 10 ⁻⁶	8.38 × 10 ⁻⁶
31	8.36 × 10 ⁻⁶	8.36 × 10 ⁻⁷	67	8.36 × 10 ⁻⁶	8.36 × 10 ⁻⁶
32	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁷	68	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁶
33	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁷	69	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁶
34	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁷	70	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁶
35	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁷	71	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁶
36	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁷	72	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁶

Tabla V. 4. 1. 4. *Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado D para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.*

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁵	19	9.42 × 10 ⁻⁷	5.65 × 10 ⁻⁵
2	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵	20	3.29 × 10 ⁻⁶	5.64 × 10 ⁻⁵
3	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵	21	5.63 × 10 ⁻⁶	5.63 × 10 ⁻⁵
4	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵	22	7.95 × 10 ⁻⁶	5.61 × 10 ⁻⁵
5	1.08 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵	23	1.03 × 10 ⁻⁵	5.60 × 10 ⁻⁵
6	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁵	24	3.20 × 10 ⁻⁵	5.48 × 10 ⁻⁵
7	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁵	25	5.36 × 10 ⁻⁵	5.36 × 10 ⁻⁵
8	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁵	26	7.42 × 10 ⁻⁵	5.24 × 10 ⁻⁵
9	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁶	27	9.40 × 10 ⁻⁵	5.13 × 10 ⁻⁵
10	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁵	28	9.21 × 10 ⁻⁷	7.83 × 10 ⁻⁵
11	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁵	29	3.21 × 10 ⁻⁶	7.81 × 10 ⁻⁵
12	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁵	30	5.50 × 10 ⁻⁶	7.80 × 10 ⁻⁵
13	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁵	31	7.77 × 10 ⁻⁶	7.77 × 10 ⁻⁵
14	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁵	32	1.00 × 10 ⁻⁵	7.75 × 10 ⁻⁵
15	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁵	33	3.12 × 10 ⁻⁵	7.59 × 10 ⁻⁵
16	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁵	34	5.24 × 10 ⁻⁵	7.42 × 10 ⁻⁵
17	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁵	35	7.26 × 10 ⁻⁵	7.26 × 10 ⁻⁵
18	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁵	36	9.20 × 10 ⁻⁵	7.11 × 10 ⁻⁵

Tabla V. 4. 1. 5. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado E para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.89 × 10 ⁻⁷	9.89 × 10 ⁻⁸
2	3.45 × 10 ⁻⁶	9.87 × 10 ⁻⁸
3	5.90 × 10 ⁻⁶	9.84 × 10 ⁻⁸
4	8.34 × 10 ⁻⁶	9.82 × 10 ⁻⁸
5	1.08 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁸
6	3.35 × 10 ⁻⁵	9.57 × 10 ⁻⁸
7	5.61 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁸
8	7.76 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁸
9	9.82 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁸
10	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁷
11	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁷
12	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁷
13	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁷
14	1.05 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁷
15	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁷
16	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁷
17	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁷
18	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁷
19	9.93 × 10 ⁻⁷	8.96 × 10 ⁻⁷
20	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁷
21	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁷
22	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁷
23	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁷
24	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁷
25	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁷

Tabla V. 4. 1. 6. *Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado F para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.*

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	1.08 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁸
2	3.35 × 10 ⁻⁵	9.57 × 10 ⁻⁸
3	5.61 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁸
4	7.76 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁸
5	9.82 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁸
6	1.05 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁷
7	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁷
8	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁷
9	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁷
10	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁷
11	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁷
12	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁷
13	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁷
14	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁷
15	9.86 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁷
16	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁷
17	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁷
18	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁷
19	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁷
20	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁷
21	1.08 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶
22	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
23	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁶
24	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶
25	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁷

Tabla V. 4. 1. 7. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado G para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁶
2	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁶
3	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁶
4	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁶
5	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁶
6	9.93 × 10 ⁻⁷	5.96 × 10 ⁻⁶
7	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁶
8	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁶
9	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁶
10	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁶
11	9.91 × 10 ⁻⁷	8.42 × 10 ⁻⁶
12	3.46 × 10 ⁻⁶	8.40 × 10 ⁻⁶
13	5.91 × 10 ⁻⁶	8.38 × 10 ⁻⁶
14	8.36 × 10 ⁻⁶	8.36 × 10 ⁻⁶
15	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁶
16	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁵
17	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
18	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
19	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
20	1.08 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵

Tabla V. 4. 1. 8. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado H para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁶	19	9.91 × 10 ⁻⁷	8.42 × 10 ⁻⁶
2	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁶	20	3.46 × 10 ⁻⁶	8.40 × 10 ⁻⁶
3	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁶	21	5.91 × 10 ⁻⁶	8.38 × 10 ⁻⁶
4	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁶	22	8.36 × 10 ⁻⁶	8.36 × 10 ⁻⁶
5	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁶	23	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁶
6	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁶	24	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁶
7	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁶	25	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁶
8	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁶	26	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁶
9	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁶	27	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁶
10	9.93 × 10 ⁻⁷	5.96 × 10 ⁻⁶	28	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁵
11	3.47 × 10 ⁻⁶	5.94 × 10 ⁻⁶	29	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
12	5.93 × 10 ⁻⁶	5.93 × 10 ⁻⁶	30	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
13	8.38 × 10 ⁻⁶	5.91 × 10 ⁻⁶	31	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
14	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁶	32	1.08 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵
15	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁶	33	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁵
16	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁶	34	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁵
17	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁶	35	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁵
18	9.85 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁶	36	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁶

Tabla V. 4. 1. 9. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado I para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	9.88 × 10 ⁻⁷	1.09 × 10 ⁻⁵
2	3.45 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
3	5.90 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
4	8.34 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁵
5	1.08 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵
6	9.65 × 10 ⁻⁷	3.38 × 10 ⁻⁵
7	3.37 × 10 ⁻⁶	3.37 × 10 ⁻⁵
8	5.76 × 10 ⁻⁶	3.36 × 10 ⁻⁵
9	8.14 × 10 ⁻⁶	3.35 × 10 ⁻⁵
10	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁵
11	9.42 × 10 ⁻⁷	5.65 × 10 ⁻⁵
12	3.29 × 10 ⁻⁶	5.64 × 10 ⁻⁵
13	5.63 × 10 ⁻⁶	5.63 × 10 ⁻⁵
14	7.95 × 10 ⁻⁶	5.61 × 10 ⁻⁵
15	1.03 × 10 ⁻⁵	5.60 × 10 ⁻⁵
16	9.21 × 10 ⁻⁷	7.83 × 10 ⁻⁵
17	3.21 × 10 ⁻⁶	7.81 × 10 ⁻⁵
18	5.50 × 10 ⁻⁶	7.80 × 10 ⁻⁵
19	7.77 × 10 ⁻⁶	7.77 × 10 ⁻⁵
20	1.00 × 10 ⁻⁵	7.75 × 10 ⁻⁵

Tabla V. 4. 1. 10. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado J para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	1.08 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵
2	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁵
3	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁵
4	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁵
5	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁶
6	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁵
7	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁵
8	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁵
9	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁵
10	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁵
11	1.03 × 10 ⁻⁵	5.60 × 10 ⁻⁵
12	3.20 × 10 ⁻⁵	5.48 × 10 ⁻⁵
13	5.36 × 10 ⁻⁵	5.36 × 10 ⁻⁵
14	7.42 × 10 ⁻⁵	5.24 × 10 ⁻⁵
15	9.40 × 10 ⁻⁵	5.13 × 10 ⁻⁵
16	1.00 × 10 ⁻⁵	7.75 × 10 ⁻⁵
17	3.12 × 10 ⁻⁵	7.59 × 10 ⁻⁵
18	5.24 × 10 ⁻⁵	7.42 × 10 ⁻⁵
19	7.26 × 10 ⁻⁵	7.26 × 10 ⁻⁵
20	9.20 × 10 ⁻⁵	7.11 × 10 ⁻⁵

Tabla V. 4. 1. 11. *Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado K para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.*

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	1.08 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁸	21	1.08 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶
2	3.35 × 10 ⁻⁵	9.57 × 10 ⁻⁸	22	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
3	5.61 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁸	23	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁶
4	7.76 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁸	24	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶
5	9.82 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁸	25	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁷
6	1.05 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁷	26	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁶
7	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁷	27	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁶
8	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁷	28	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁶
9	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁷	29	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁶
10	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁷	30	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁶
11	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁷	31	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁶
12	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁷	32	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁶
13	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁷	33	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁶
14	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁷	34	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁶
15	9.86 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁷	35	9.85 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁶
16	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁷	36	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁶
17	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁷	37	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁶
18	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁷	38	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁶
19	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁷	39	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁶
20	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁷	40	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁶

Tabla V. 4. 1. 12. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado L para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Muestra	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	1.08 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁸	31	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁶
2	3.35 × 10 ⁻⁵	9.57 × 10 ⁻⁸	32	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁶
3	5.61 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁸	33	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁶
4	7.76 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁸	34	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁶
5	9.82 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁸	35	9.85 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁶
6	1.05 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁷	36	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁶
7	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁷	37	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁶
8	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁷	38	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁶
9	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁷	39	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁶
10	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁷	40	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁶
11	1.08 × 10 ⁻⁵	5.90 × 10 ⁻⁷	41	1.08 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁵
12	3.36 × 10 ⁻⁵	5.76 × 10 ⁻⁷	42	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁵
13	5.63 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁷	43	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁵
14	7.79 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁷	44	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁵
15	9.86 × 10 ⁻⁵	5.38 × 10 ⁻⁷	45	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁶
16	1.08 × 10 ⁻⁵	8.34 × 10 ⁻⁷	46	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁵
17	3.35 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁷	47	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁵
18	5.61 × 10 ⁻⁵	7.95 × 10 ⁻⁷	48	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁵
19	7.77 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁷	49	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁵
20	9.83 × 10 ⁻⁵	7.60 × 10 ⁻⁷	50	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁵
21	1.08 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶	51	1.03 × 10 ⁻⁵	5.60 × 10 ⁻⁵
22	3.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶	52	3.20 × 10 ⁻⁵	5.48 × 10 ⁻⁵
23	5.60 × 10 ⁻⁵	1.03 × 10 ⁻⁶	53	5.36 × 10 ⁻⁵	5.36 × 10 ⁻⁵
24	7.75 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶	54	7.42 × 10 ⁻⁵	5.24 × 10 ⁻⁵
25	9.81 × 10 ⁻⁵	9.81 × 10 ⁻⁷	55	9.40 × 10 ⁻⁵	5.13 × 10 ⁻⁵
26	1.05 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻⁶	56	1.00 × 10 ⁻⁵	7.75 × 10 ⁻⁵
27	3.27 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁶	57	3.12 × 10 ⁻⁵	7.59 × 10 ⁻⁵
28	5.48 × 10 ⁻⁵	3.20 × 10 ⁻⁶	58	5.24 × 10 ⁻⁵	7.42 × 10 ⁻⁵
29	7.59 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁶	59	7.26 × 10 ⁻⁵	7.26 × 10 ⁻⁵
30	9.61 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻⁶	60	9.20 × 10 ⁻⁵	7.11 × 10 ⁻⁵

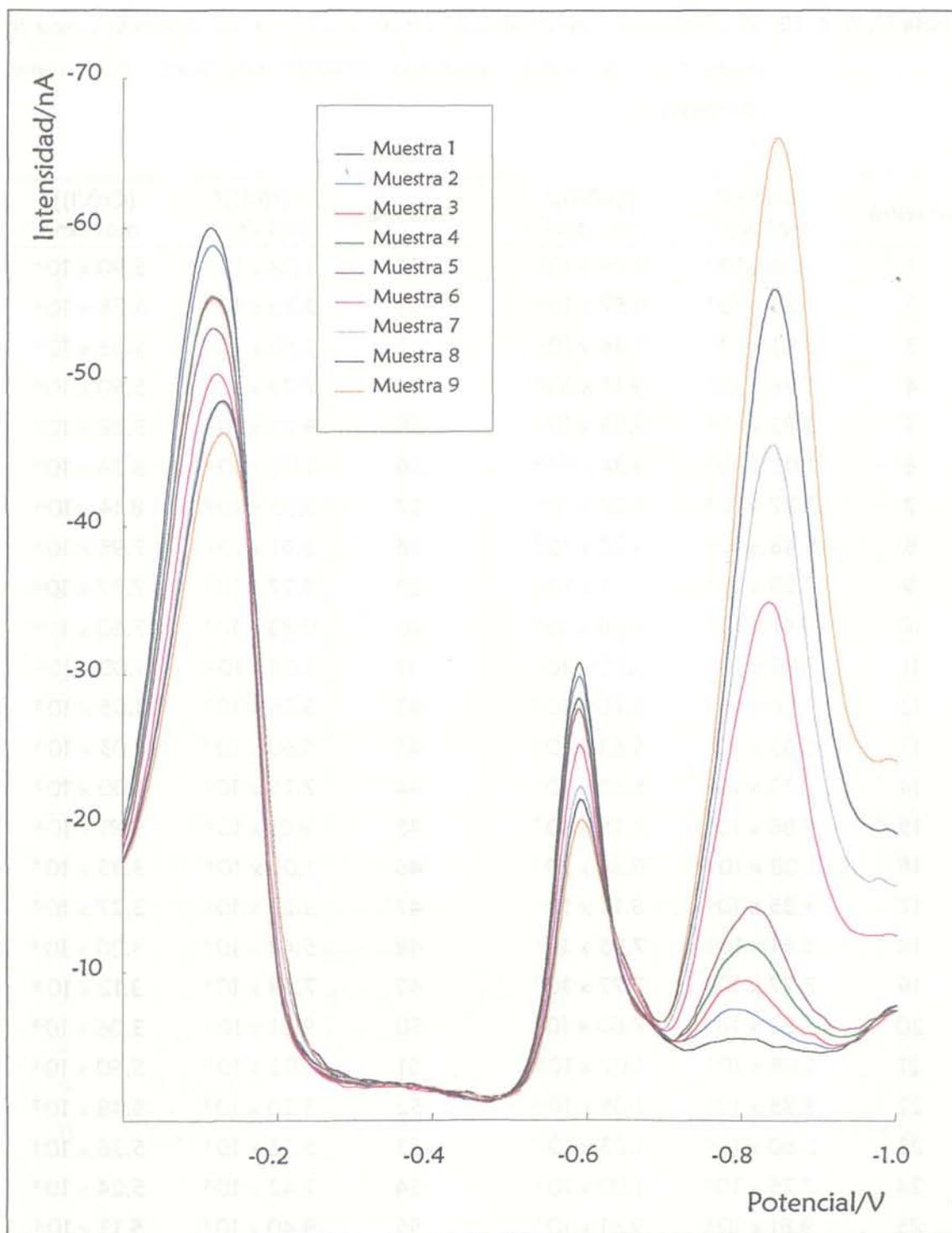


Figura V. 4. 1. 3. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

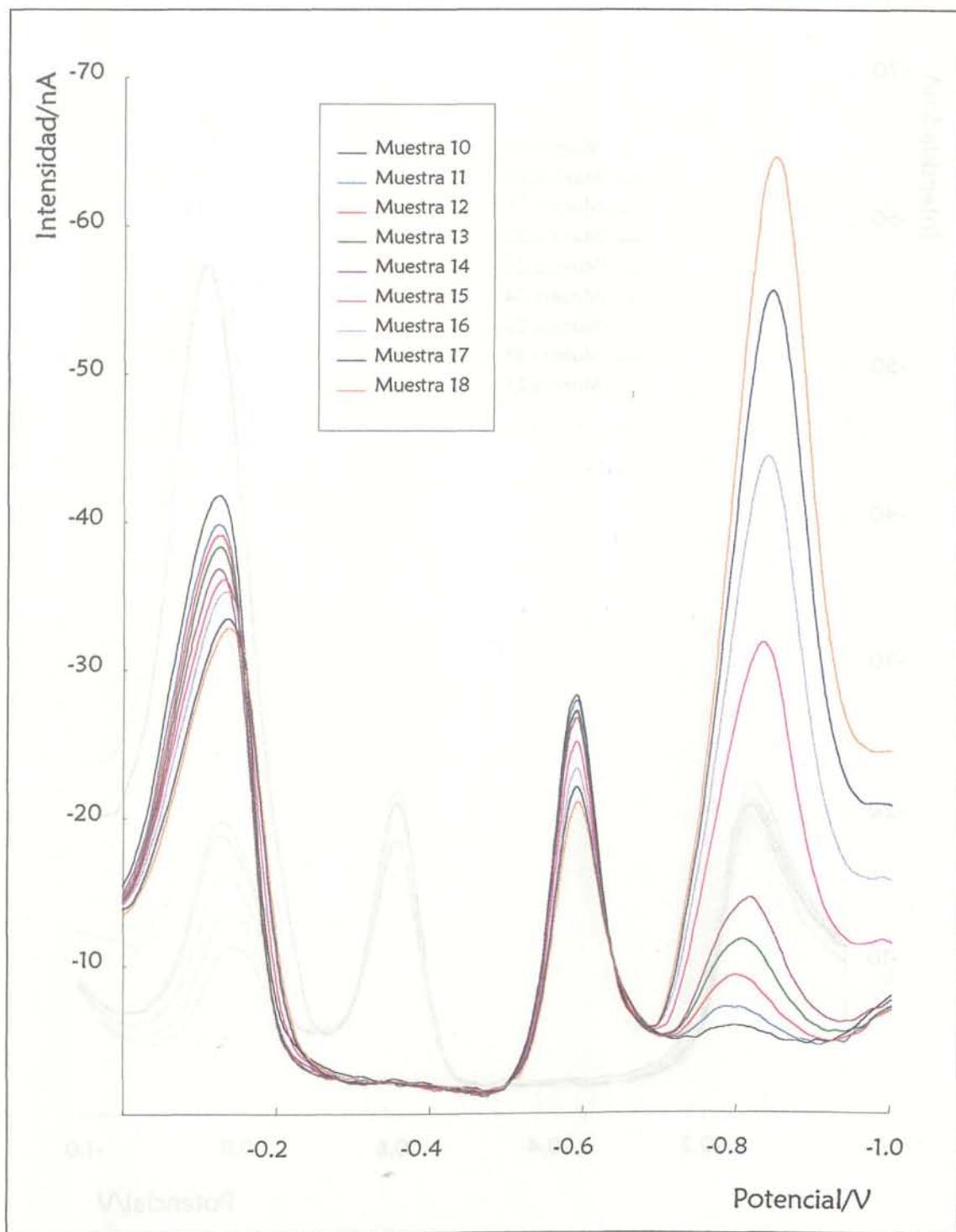


Figura V. 4. 1. 4. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

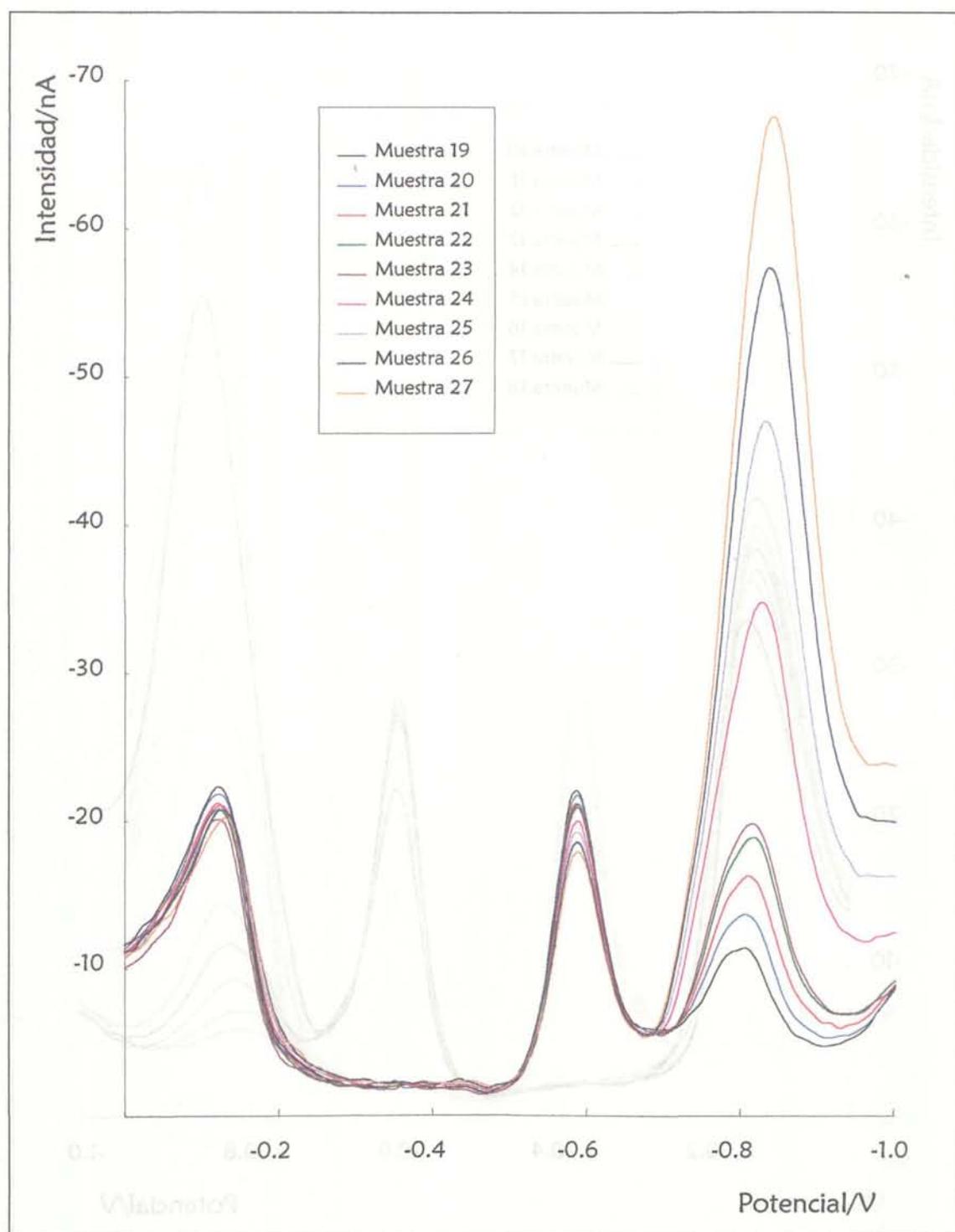


Figura V. 4. 1. 5. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

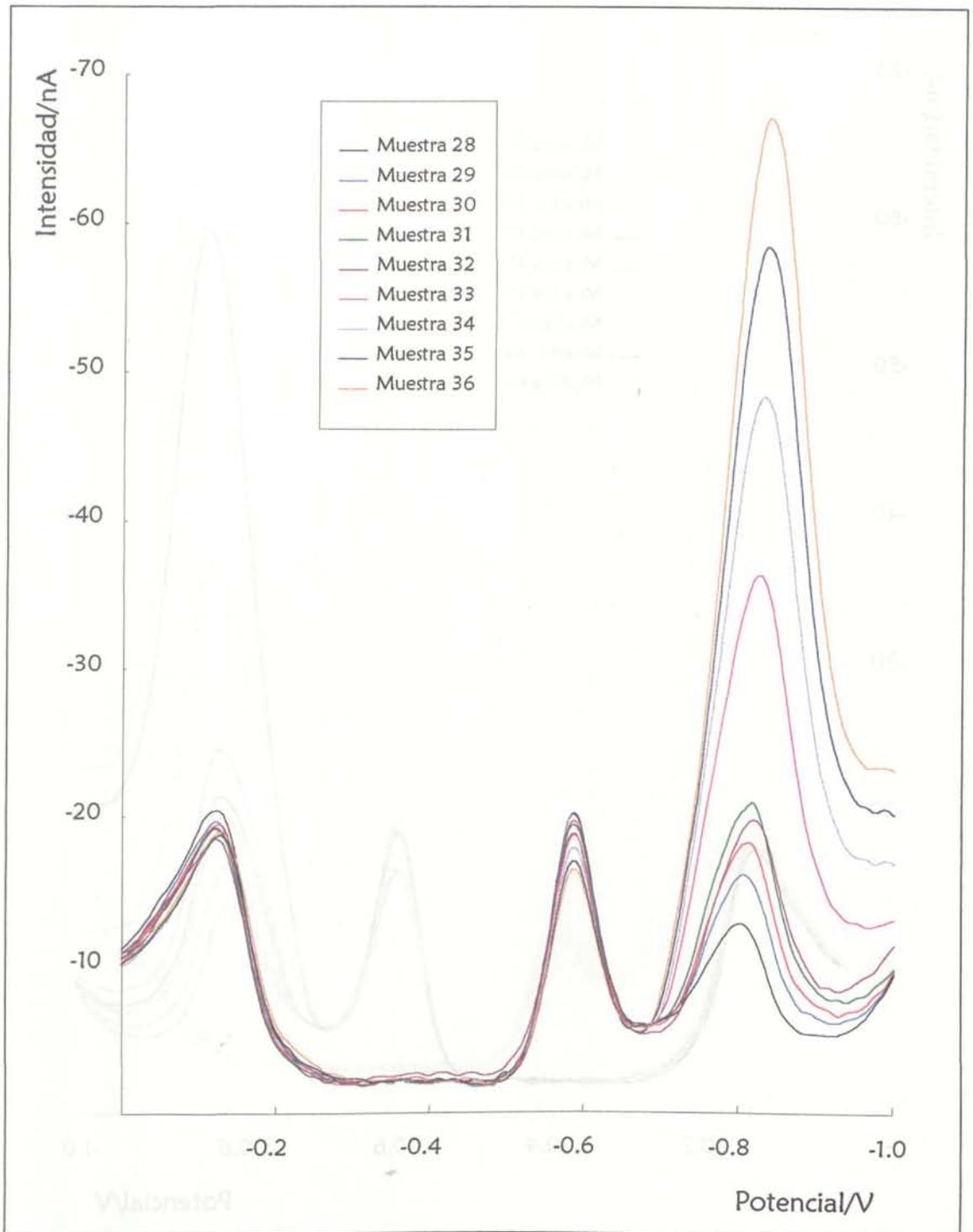


Figura V. 4. 1. 6. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

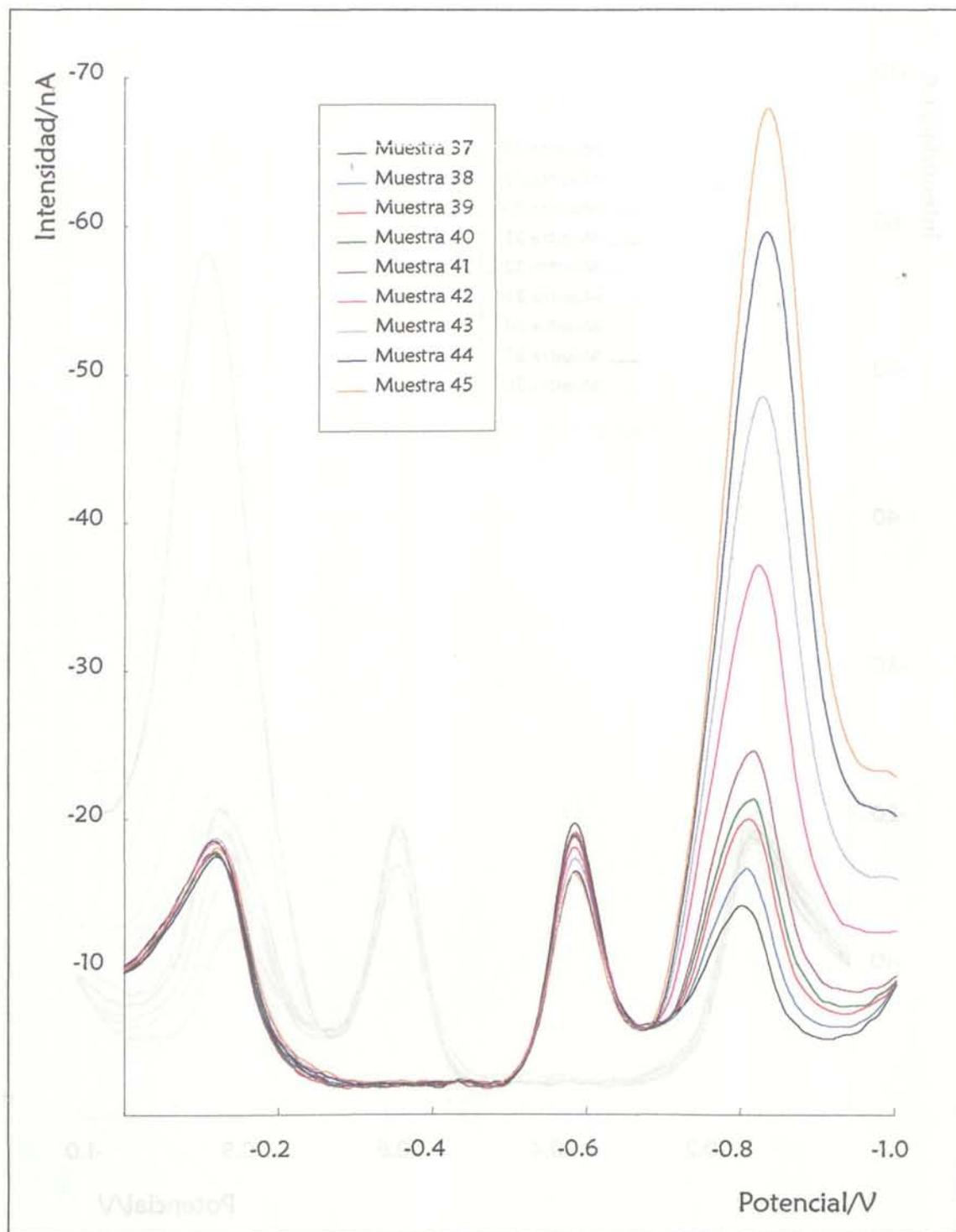


Figura V. 4. 1. 7. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

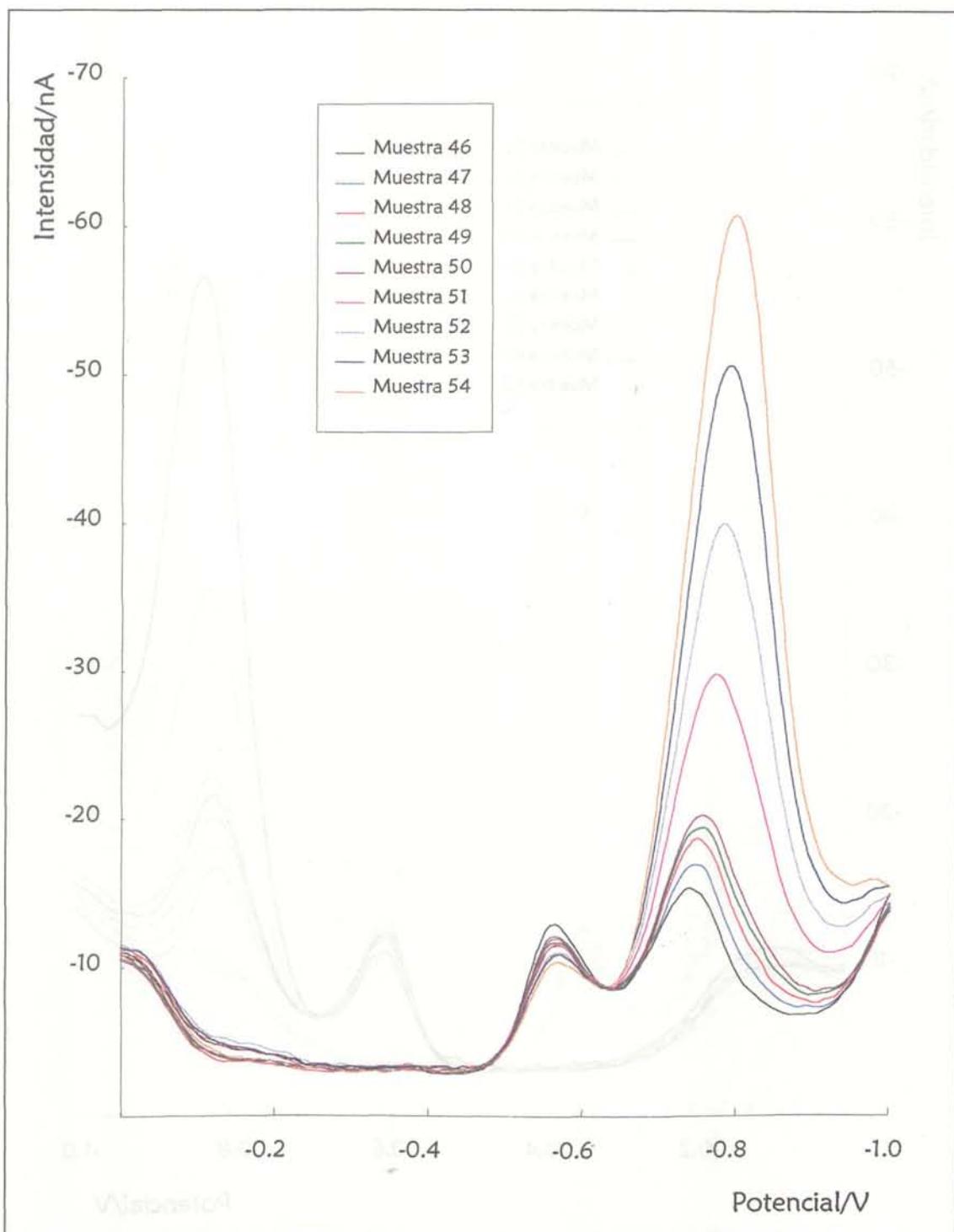


Figura V. 4. 1. 8. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

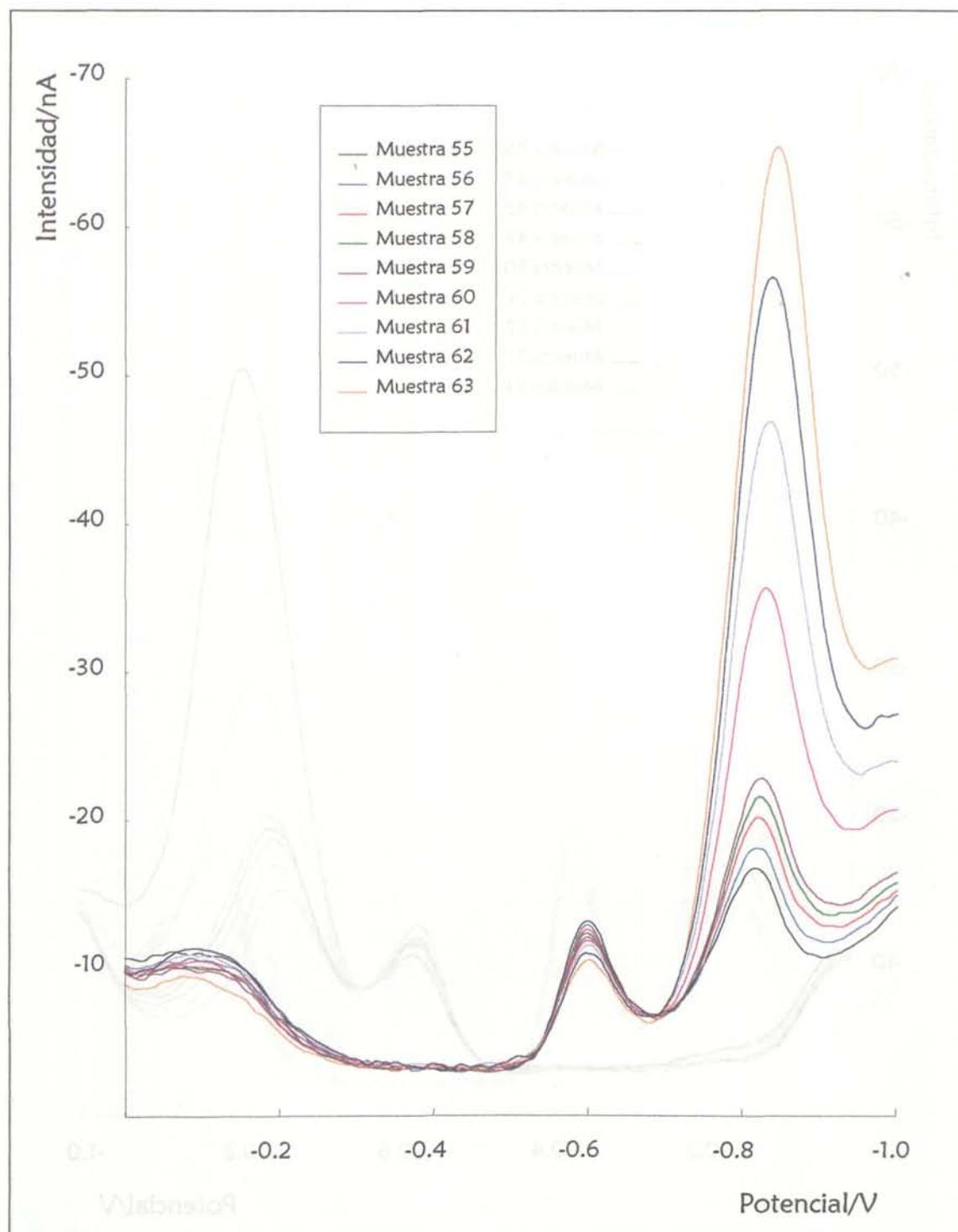


Figura V. 4. 1. 9. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

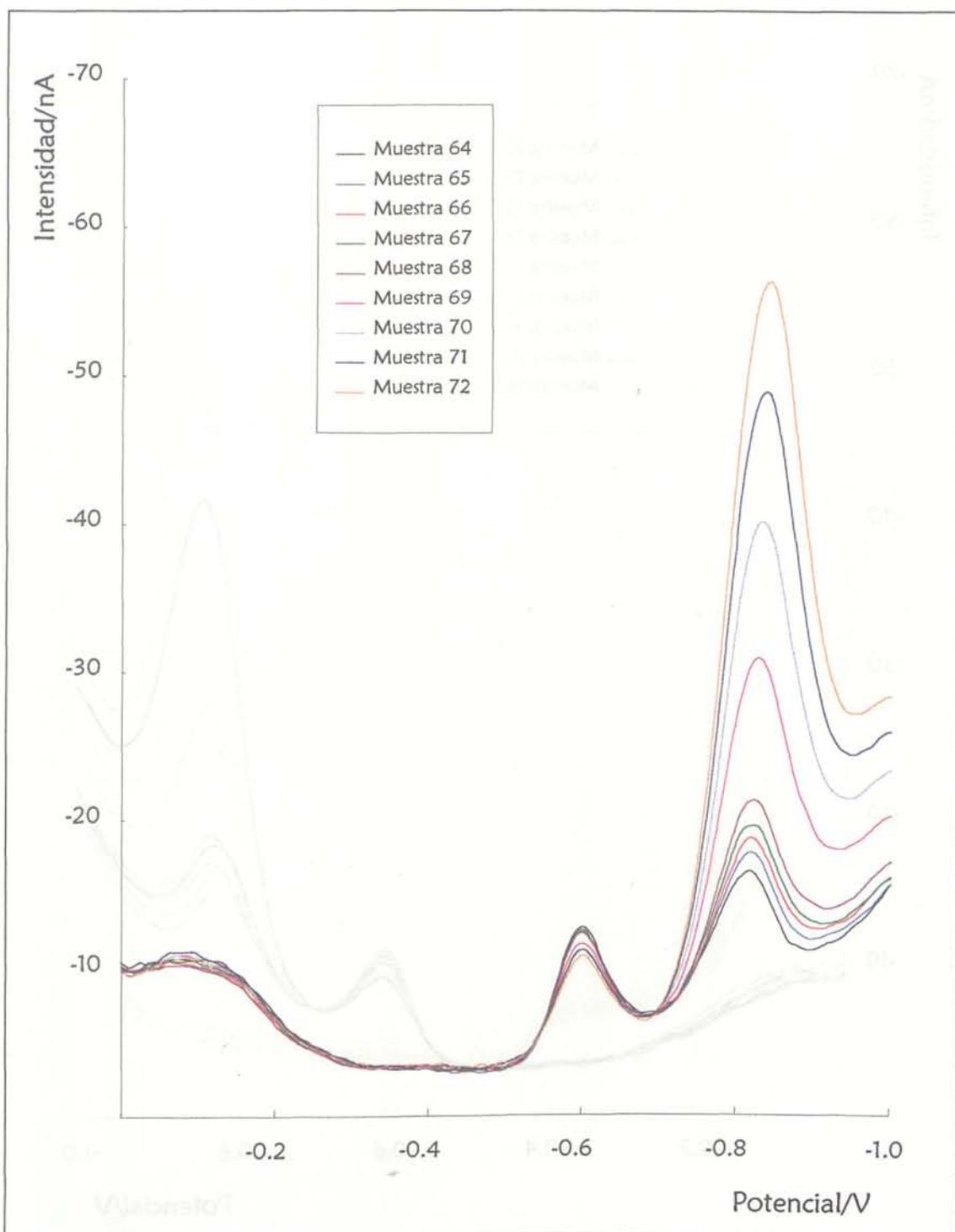


Figura V. 4. 1. 10. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

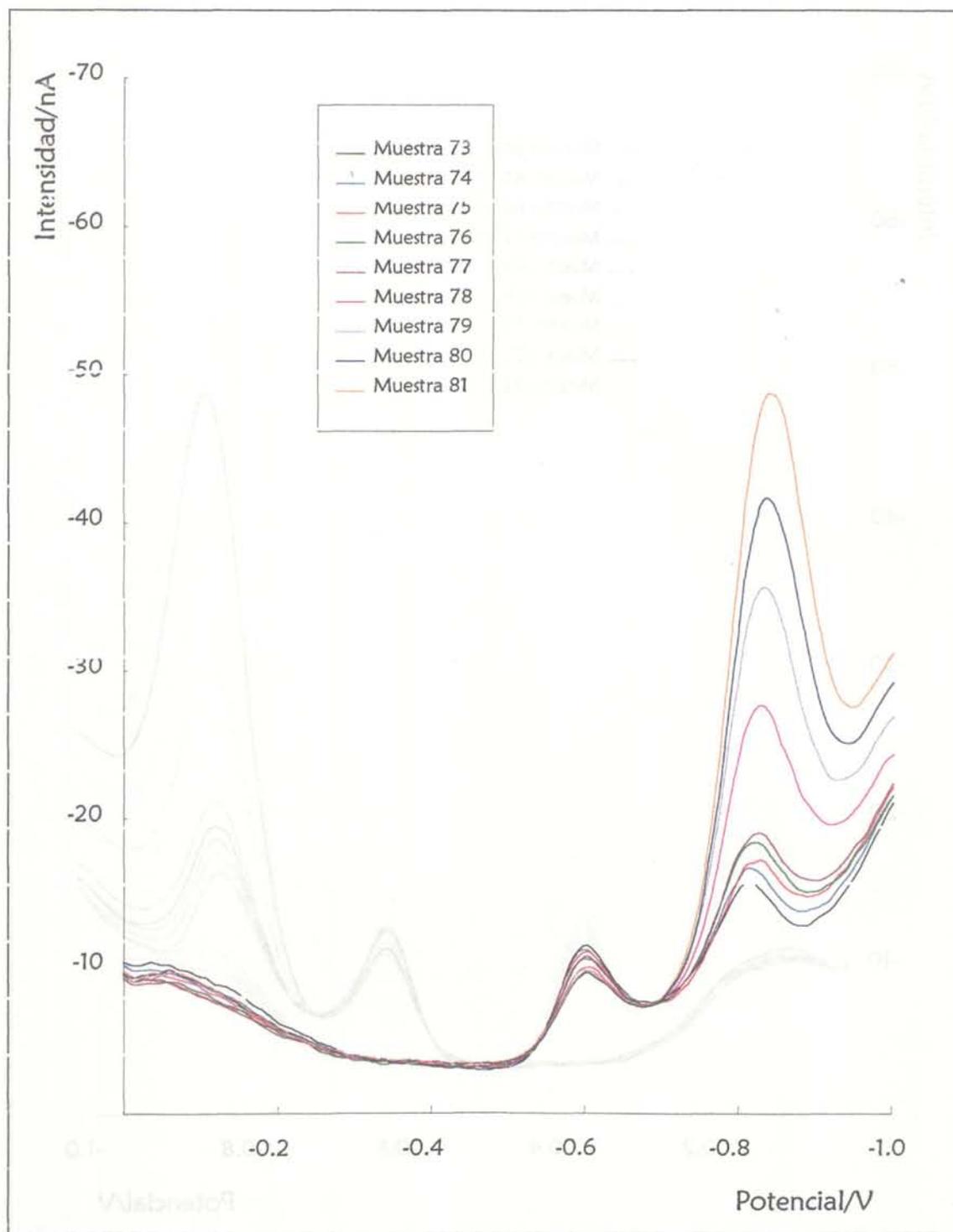


Figura V. 4. 1. 11. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

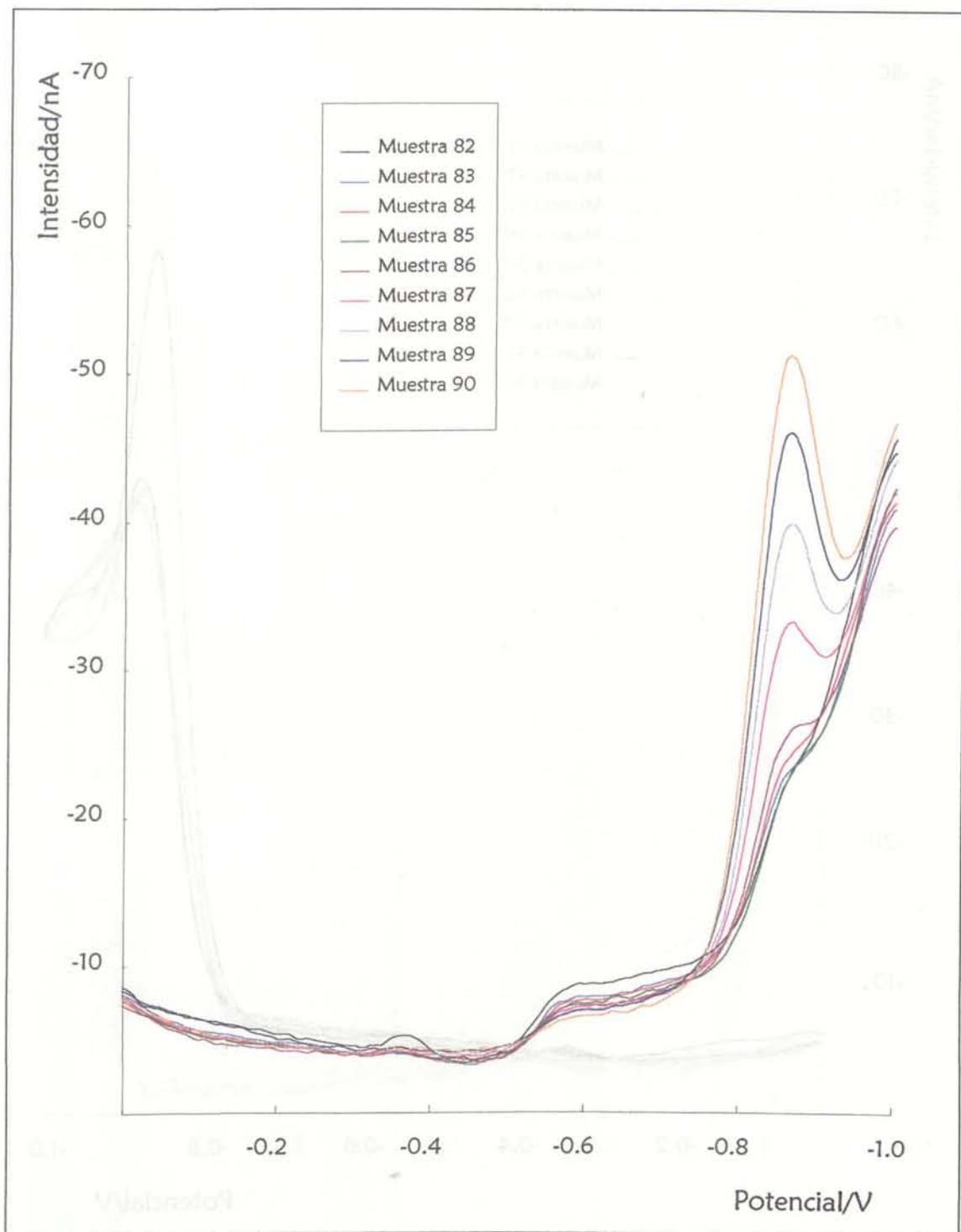


Figura V. 4. 1. 12. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

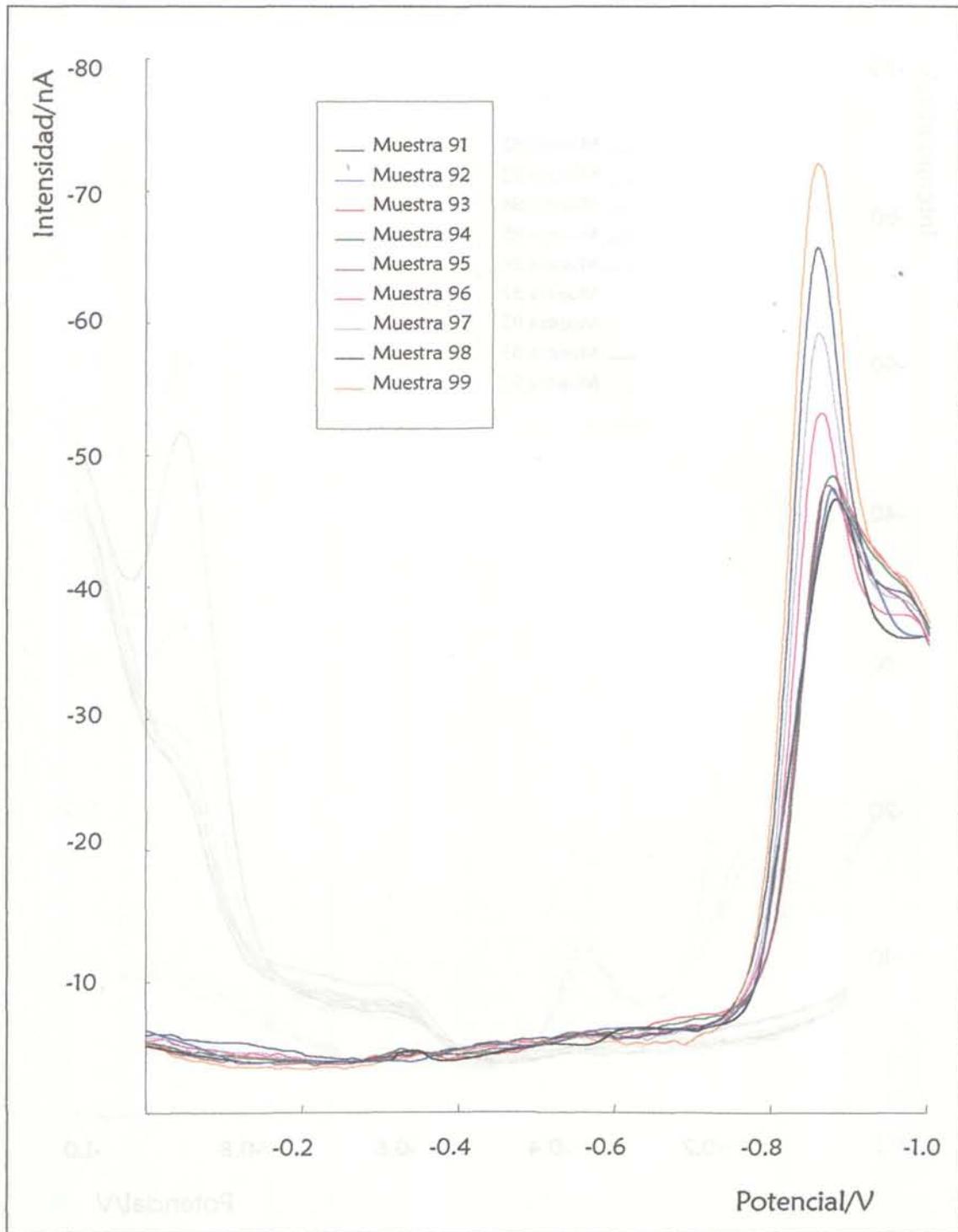


Figura V. 4. 1. 13. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

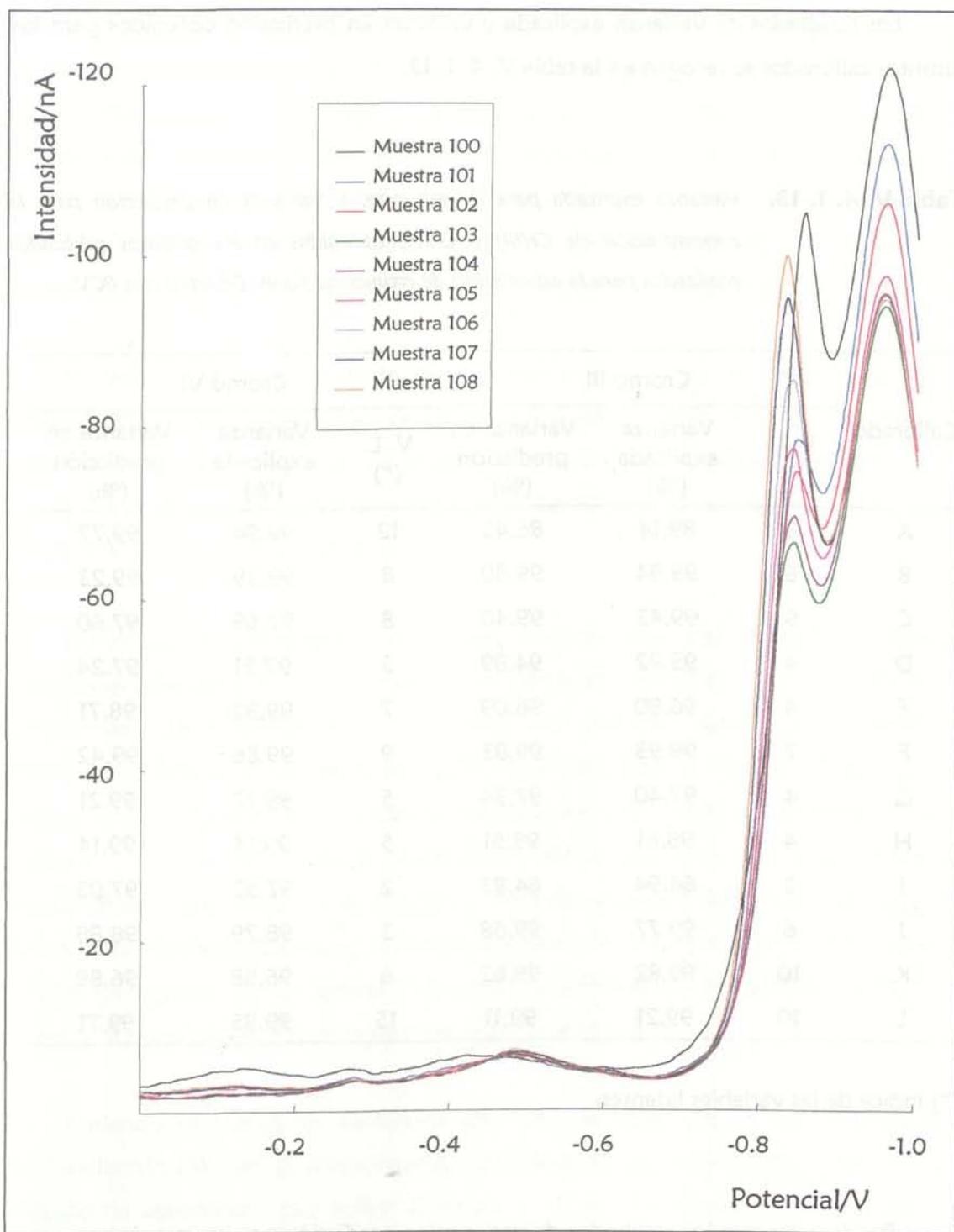


Figura V. 4. 1. 14. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV (calibrado A).

Los resultados de varianza explicada y varianza en predicción obtenidos para los distintos calibrados se recogen en la tabla V. 4. 1. 13.

Tabla V. 4. 1. 13. *Varianza explicada para la respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenidas en los distintos calibrados realizados para la especiación de cromo mediante DPAdSV con PCV.**

Calibrado	Cromo III			Cromo VI		
	V. L. (*)	Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	V. L. (*)	Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)
A	3	89.14	86.43	12	99.94	99.77
B	6	99.84	99.80	8	99.39	99.23
C	9	99.42	99.40	8	97.69	97.60
D	4	95.92	94.89	3	97.51	97.24
E	4	96.90	96.09	7	99.32	98.71
F	7	99.93	99.83	9	99.86	99.42
G	4	97.40	97.34	5	99.17	99.21
H	4	98.61	98.51	5	99.14	99.14
I	2	64.94	64.83	2	97.52	97.02
J	6	99.77	99.68	3	98.79	98.88
K	10	99.82	99.62	6	96.88	96.89
L	10	99.21	99.11	15	99.85	99.71

(*) Índice de las variables latentes.

Puede verse que los resultados de varianza en predicción no son muy buenos para el calibrado A en que todas las muestras forman parte del conjunto de aprendizaje.

Si bien para el calibrado B se obtienen buenos resultados en cuanto a varianza en predicción para ambos analitos, cuando se compara la concentración real de las muestras con la obtenida mediante el calibrado PLS-B, se obtienen para el caso del cromo III errores relativos superiores al 200% para alguna muestra, siendo el error

relativo medio en valor absoluto del 22.35 %, para el Cr(VI) los errores no son tan elevados para el Cr(III) y el error relativo medio en valor absoluto obtenido es del 4.33 %. Las muestras con mayor error relativo se corresponden con las de menor concentración de Cr(III). Efectivamente, cuando eliminamos del conjunto de aprendizaje las muestras de menor concentración de Cr(III) (calibrado F) se obtienen mejores resultados para el Cr(III) (error relativo medio en valor absoluto del 3.81 %) pero no para el Cr(VI) (4.87 %) y es que, algunos objetos presentan errores superiores al 20 %.

El calibrado L también da buenos resultados en lo que se refiere a varianza explicada y varianza en predicción, sin embargo, los objetos están afectados de un error relativo muy elevado sobre todo en el caso del calibrado PLS construido para el Cr(VI). El error relativo medio en valor absoluto fue del 93.85 % para el calibrado de Cr(VI) y del 12.13 % para el calibrado de Cr(III).

El método no da buenos resultados para concentraciones bajas de Cr(III) debido a limitaciones inherentes a la voltamperometría (límite de detección en torno a 10^{-6} mol dm^{-3}) y para las concentraciones de Cr(VI) más elevadas debido seguramente a problemas de saturación del electrodo que impiden la adsorción del complejo, además si observamos la figura V. 4. 1. 14 cuando tenemos una concentración elevada de Cr(VI) el pico a -0.85 V se desdobra y al añadir Cr(III) éste no crece. Por otro lado a medida que aumenta la concentración de Cr(VI) los picos de reducción debidos al complejante PCV decrecen hasta desaparecer por completo (figuras V. 4. 1. 13 y V. 4. 1. 14), es decir, el voltamperograma que se obtiene a elevadas concentraciones de Cr(VI) es totalmente diferente al obtenido para concentraciones bajas de este analito.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se construyó un nuevo calibrado PLSC (calibrado M) para la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) empleando el conjunto de aprendizaje que refleja la figura V. 4. 1. 15. Se partió entonces, de 47 muestras (la muestra 13 fue considerada anómala y eliminada del conjunto de aprendizaje), en las cuales se mezclaron cantidades conocidas de Cr(III) y Cr(VI).

El conjunto de muestras elegido para la calibración está constituido por 47 valores de datos Y (concentración de analito) para cada caso, con los cuales el algoritmo opera durante la calibración. Asimismo, las intensidades correspondientes a 84 valores de potencial igualmente espaciados entre 0 y -1 V constituyen los valores X, por tanto la

matriz de variables predictoras (X) tiene dimensión 47 x 84. El modelo PLSC constituye una función que relaciona las variables predictoras (voltamperograma) con las variables respuesta (concentraciones), para lo cual busca combinaciones lineales de las variables predictoras (variables latentes) que más correlacionadas estén con la concentración. El número de variables latentes necesarias en un modelo PLSC se determina con la técnica de la validación cruzada.

Se han incluido además 8 objetos (t1, t2, t3, t4, t5, t6, t7 y t8) que se han asignado al conjunto test, que será empleado para evaluar la capacidad real de predicción del modelo construido, el resto constituyen el conjunto de aprendizaje.

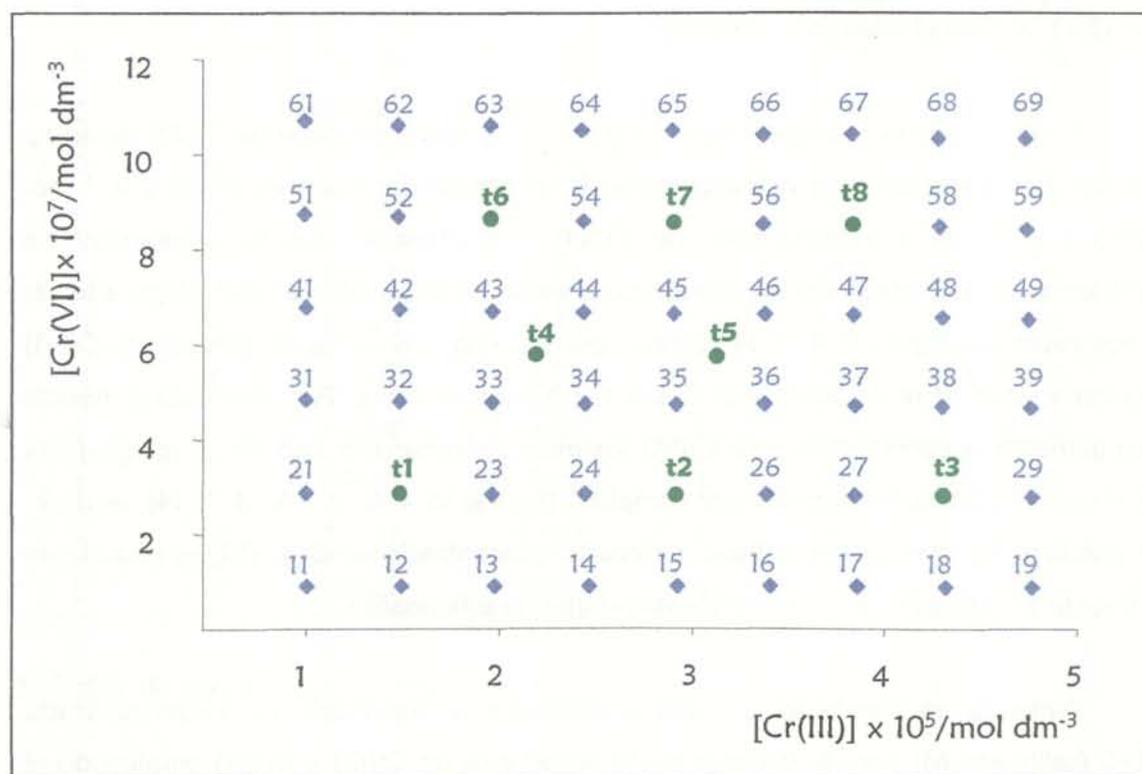


Figura V. 4. 1. 15. Composición de las muestras utilizadas para el calibrado conjunto de Cr(III) y Cr(VI): ♦muestras del conjunto de aprendizaje • muestras del conjunto test. (calibrado M).

Los datos del análisis no han sido sometidos a ninguna transformación previa. Las regresiones multivariantes se han realizado de manera independiente, es decir, se han construido dos modelos PLS, uno para cada una de las especies de cromo.

Las experiencias se llevaron a cabo bajo las condiciones experimentales que resultaron ser las mejores en la etapa de optimización ($E_{\text{dep}} = 0 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 100 \text{ s}$, $C_{\text{PCV}} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 5.5$). Se realizó un barrido de potencial sobre cada una de las muestras desde un valor inicial de 0 V hasta un potencial final de -1 V .

El modelo PLSC se aplicó para obtener la función de calibrado de Cr(III) y Cr(VI) por separado y la evolución de la varianza en predicción se siguió a partir de los valores de PRESS definido en la ecuación (7).

El cálculo de estos valores se hizo con tres grupos de cancelación (deletion groups), es decir, se construyó tres veces un modelo PLS para un número dado de variables latentes, eliminando en cada caso, 16, 16 y 17 objetos de los 47 iniciales.

Evolución de la varianza en predicción para el calibrado M.

La tabla V. 4. 1. 14 muestra los resultados en porcentaje de varianza explicada y varianza explicada en predicción para el Cr(III) y Cr(VI) como una función del número de variables latentes. Como la varianza en predicción es igual a 100 menos el valor del PRESS dividido por los grados de libertad, el mínimo de PRESS se alcanza para el número de variables latentes que dan la máxima varianza en predicción. De acuerdo con este criterio, debemos tomar 7 y 8 variables latentes para Cr(VI) y Cr(III) respectivamente. Puede verse como para ambos analitos la varianza en predicción excedió del 99.7 % y asociada con ella hay siempre más del 99.8 % de varianza explicada en el bloque de la Y. Este porcentaje indica que el modelo explica suficientemente la variabilidad de las concentraciones puestas en los estándares de calibrado. Además, la proximidad entre la varianza explicada y la varianza en predicción da idea de la estabilidad de los modelos construidos, así como, de su capacidad para predecir muestras ajenas a los mismos.

El error relativo medio en valor absoluto fue de 4.39 % y 4.25 % para Cr(III) y Cr(VI) respectivamente. La tabla V. 4. 1. 15 muestra la relación de concentraciones verdaderas y calculadas con un modelo PLSC. Como puede observarse, los errores relativos son aceptables teniendo en cuenta el elevado solapamiento de las señales voltamperométricas.

Tabla V. 4. 1. 14. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenidas con el modelo de calibración PLSC con 84 potenciales para la especiación de cromo mediante DPAdSV con PCV. (calibrado M)*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	93.93	93.38	82.14
	2	98.33	98.32	91.46
	3	99.24	99.22	96.77
	4	99.55	99.46	97.06
	5	99.60	99.52	98.09
	6	99.72	99.61	98.59
	7	99.87	99.70	98.76
	8	99.91	99.75	98.87
	9	99.93	99.67	98.97
Cromo VI	1	76.11	76.22	82.15
	2	97.95	96.63	84.15
	3	99.31	99.24	96.77
	4	99.67	99.40	97.02
	5	99.74	99.74	97.99
	6	99.81	99.76	98.60
	7	99.89	99.84	98.82
	8	99.93	99.80	98.91

(*) índice de las variables latentes.

Tabla V. 4. 1. 15. Concentraciones reales y calculadas con el modelo PLSC construido con 84 potenciales para la determinación simultánea de Cr(VI) y Cr(III) mediante DPAdSV con PCV. (calibrado M)

Objeto	Concentración real de Cr(III)/ mol dm ⁻³	Concentración real de Cr(VI)/ mol dm ⁻³	Concentración calculada de Cr(III)/ mol dm ⁻³	Concentración calculada de Cr(VI)/ mol dm ⁻³
11	9.89 × 10 ⁻⁶	9.89 × 10 ⁻⁸	1.13 × 10 ⁻⁵	8.85 × 10 ⁻⁸
12	1.48 × 10 ⁻⁵	9.84 × 10 ⁻⁸	1.41 × 10 ⁻⁵	9.35 × 10 ⁻⁸
14	2.45 × 10 ⁻⁵	9.75 × 10 ⁻⁸	2.32 × 10 ⁻⁵	8.37 × 10 ⁻⁸
15	2.91 × 10 ⁻⁵	9.70 × 10 ⁻⁸	2.87 × 10 ⁻⁵	1.14 × 10 ⁻⁷
16	4.39 × 10 ⁻⁵	9.65 × 10 ⁻⁸	4.38 × 10 ⁻⁵	1.10 × 10 ⁻⁷
17	4.84 × 10 ⁻⁵	9.61 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁵	9.64 × 10 ⁻⁸
18	4.30 × 10 ⁻⁵	9.56 × 10 ⁻⁸	4.12 × 10 ⁻⁵	1.31 × 10 ⁻⁷
19	4.75 × 10 ⁻⁵	9.51 × 10 ⁻⁸	4.83 × 10 ⁻⁵	8.40 × 10 ⁻⁸
21	9.87 × 10 ⁻⁶	2.96 × 10 ⁻⁷	1.06 × 10 ⁻⁵	2.83 × 10 ⁻⁷
23	1.95 × 10 ⁻⁵	2.93 × 10 ⁻⁷	2.08 × 10 ⁻⁵	2.67 × 10 ⁻⁷
24	2.43 × 10 ⁻⁵	2.92 × 10 ⁻⁷	2.64 × 10 ⁻⁵	2.66 × 10 ⁻⁷
26	4.37 × 10 ⁻⁵	2.89 × 10 ⁻⁷	4.29 × 10 ⁻⁵	4.04 × 10 ⁻⁷
27	4.83 × 10 ⁻⁵	2.88 × 10 ⁻⁷	4.88 × 10 ⁻⁵	2.91 × 10 ⁻⁷
29	4.75 × 10 ⁻⁵	2.85 × 10 ⁻⁷	4.78 × 10 ⁻⁵	2.81 × 10 ⁻⁷
31	9.85 × 10 ⁻⁶	4.93 × 10 ⁻⁷	8.24 × 10 ⁻⁶	5.18 × 10 ⁻⁷
32	1.47 × 10 ⁻⁵	4.90 × 10 ⁻⁷	1.42 × 10 ⁻⁵	4.82 × 10 ⁻⁷
33	1.95 × 10 ⁻⁵	4.88 × 10 ⁻⁷	1.92 × 10 ⁻⁵	5.02 × 10 ⁻⁷
34	2.43 × 10 ⁻⁵	4.85 × 10 ⁻⁷	2.50 × 10 ⁻⁵	4.94 × 10 ⁻⁷
35	2.90 × 10 ⁻⁵	4.83 × 10 ⁻⁷	2.82 × 10 ⁻⁵	4.76 × 10 ⁻⁷
36	4.36 × 10 ⁻⁵	4.81 × 10 ⁻⁷	4.36 × 10 ⁻⁵	4.75 × 10 ⁻⁷
37	4.83 × 10 ⁻⁵	4.78 × 10 ⁻⁷	4.86 × 10 ⁻⁵	4.73 × 10 ⁻⁷
38	4.28 × 10 ⁻⁵	4.76 × 10 ⁻⁷	4.26 × 10 ⁻⁵	4.71 × 10 ⁻⁷

Tabla V. 4. 1. 15. (cont.) *Concentraciones reales y calculadas con el modelo PLSC construido con 84 potenciales para la determinación simultánea de Cr(VI) y Cr(III) mediante DPAdSV con PCV. (calibrado M)*

Objeto	Concentración real de Cr(III)/ mol dm ⁻³	Concentración real de Cr(VI)/ mol dm ⁻³	Concentración calculada de Cr(III)/ mol dm ⁻³	Concentración calculada de Cr(VI)/ mol dm ⁻³
39	4.74 × 10 ⁻⁵	4.74 × 10 ⁻⁷	4.73 × 10 ⁻⁵	4.57 × 10 ⁻⁷
41	9.83 × 10 ⁻⁶	6.88 × 10 ⁻⁷	9.63 × 10 ⁻⁶	6.80 × 10 ⁻⁷
42	1.47 × 10 ⁻⁵	6.85 × 10 ⁻⁷	1.35 × 10 ⁻⁵	7.04 × 10 ⁻⁷
43	1.95 × 10 ⁻⁵	6.81 × 10 ⁻⁷	1.87 × 10 ⁻⁵	7.01 × 10 ⁻⁷
44	2.42 × 10 ⁻⁵	6.78 × 10 ⁻⁷	2.43 × 10 ⁻⁵	6.85 × 10 ⁻⁷
45	2.89 × 10 ⁻⁵	6.75 × 10 ⁻⁷	2.88 × 10 ⁻⁵	6.95 × 10 ⁻⁷
46	4.36 × 10 ⁻⁵	6.72 × 10 ⁻⁷	4.49 × 10 ⁻⁵	6.70 × 10 ⁻⁷
47	4.82 × 10 ⁻⁵	6.69 × 10 ⁻⁷	4.81 × 10 ⁻⁵	6.70 × 10 ⁻⁷
48	4.28 × 10 ⁻⁵	6.65 × 10 ⁻⁷	4.27 × 10 ⁻⁵	6.56 × 10 ⁻⁷
49	4.73 × 10 ⁻⁵	6.62 × 10 ⁻⁷	4.77 × 10 ⁻⁵	6.51 × 10 ⁻⁷
51	9.81 × 10 ⁻⁶	8.83 × 10 ⁻⁷	9.52 × 10 ⁻⁶	8.90 × 10 ⁻⁷
52	1.46 × 10 ⁻⁵	8.79 × 10 ⁻⁷	1.35 × 10 ⁻⁵	9.16 × 10 ⁻⁷
54	2.42 × 10 ⁻⁵	8.70 × 10 ⁻⁷	2.51 × 10 ⁻⁵	8.93 × 10 ⁻⁷
56	4.35 × 10 ⁻⁵	8.62 × 10 ⁻⁷	4.32 × 10 ⁻⁵	8.43 × 10 ⁻⁷
58	4.27 × 10 ⁻⁵	8.54 × 10 ⁻⁷	4.27 × 10 ⁻⁵	8.41 × 10 ⁻⁷
59	4.72 × 10 ⁻⁵	8.50 × 10 ⁻⁷	4.52 × 10 ⁻⁵	8.76 × 10 ⁻⁷
61	9.79 × 10 ⁻⁶	1.08 × 10 ⁻⁶	1.07 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
62	1.46 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶	1.58 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
63	1.94 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶	1.91 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ⁻⁶
64	2.41 × 10 ⁻⁵	1.06 × 10 ⁻⁶	2.56 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻⁶
65	2.88 × 10 ⁻⁵	1.06 × 10 ⁻⁶	2.82 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
66	4.35 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶	4.39 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻⁶
67	4.81 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶	4.86 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻⁶
68	4.26 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻⁶	4.28 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶
69	4.71 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻⁶	4.66 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻⁶

Análisis de las variables latentes del calibrado M.

Con el fin de dar una interpretación a estas variables latentes se analizaron los scores de las muestras en cada variable latente, así como los loadings de los potenciales para la formación de estas.

Calibrado de Cr(VI).

Para el caso del cromo VI, en la figura V. 4. 1. 16 puede verse el plano donde se representan las dos primeras variables latentes (la segunda variable latente frente a la primera). Los 47 objetos quedan prácticamente separados (salvo algún objeto) en grupos que van aumentando con el contenido total de las muestras según el eje X. Teniendo en cuenta que las variables iniciales no han sido autoescaladas esta primera variable latente está relacionada en gran medida con las direcciones de variabilidad de las propias variables predictoras, es decir, el denominado factor tamaño. La estructura de los loadings correspondiente a la primera variable, representados en la figura V. 4. 1. 17, confirma esta interpretación. Como puede observarse estos reproducen la forma de lo que sería un voltamperograma global medio. Los loadings toman valor negativo ya que las intensidades registradas también son negativas (el proceso electroquímico que se ha seguido ha sido una reducción). El eje X a su vez, separa los objetos en función del contenido en Cr(III), esta primera variable latente que representa un elevado porcentaje de varianza en predicción (76.22 %), también está relacionada con la concentración de Cr(III) que es la especie que está en mayor concentración y para la que mayor respuesta voltamperométrica se obtiene.

Respecto al eje de ordenadas, los objetos quedan agrupados en 6 bloques caracterizados por contener la misma cantidad de cromo VI y separados, dentro de un mismo bloque, en función de su contenido en cromo III. La segunda variable latente, cuya contribución a la varianza en predicción es del 20.41 %, está relacionada con la concentración de Cr(VI) y corrige de forma adecuada la interferencia debida al solapamiento de las señales en el modelo construido por la primera variable latente.

Los loadings para esta segunda variable se representan en la figura V. 4. 1. 19 (a), analizando dicha figura puede verse como de la zona de potenciales donde la intensidad aumenta con ambas especies los primeros están relacionados con el Cr(VI) y el resto, por lo tanto, con el Cr(III), lo que evidencia la presencia de dos picos solapados.

La tercera variable latente también implica una corrección del modelo PLS construido con las variables latentes anteriores. En la figura V. 4. 1. 17 se muestra el plano donde se representan la primera y tercera variables latentes, de nuevo los objetos quedan agrupados en orden creciente con la concentración global de ambas especies, respecto al eje de abscisas. Existe una relación lineal entre los scores de la primera y tercera variables latentes, esto indica que esta tercera variable latente está también relacionada con la concentración global de las especies de interés. Como se observa en la figura V. 4. 1. 18 los scores de esta tercera variable ordenan las muestras de calibrado según la concentración global de cromo de las mismas, al igual que la primera variable, aunque el valor de los scores es menor y estos decrecen con la concentración de cromo total.

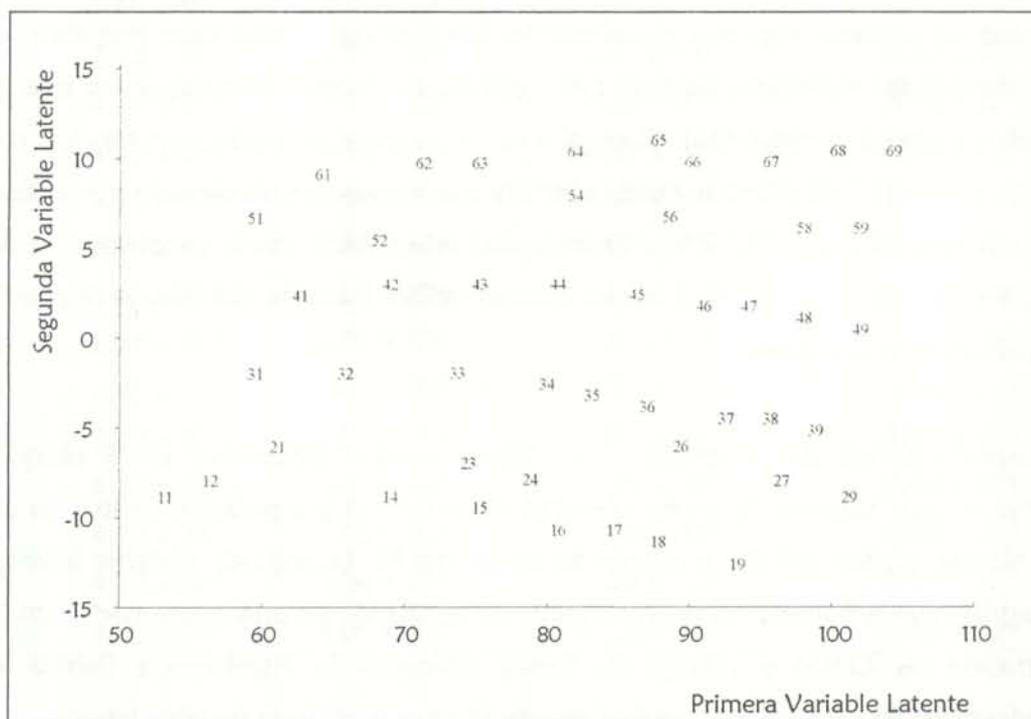


Figura V. 4. 1. 16. Scores de la primera y segunda variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de cromo VI mediante DPAdSV con PCV.

Los loadings asociados a esta tercera variable latente (figura V. 4. 1. 19 (b)) toman valores negativos para la zona de potenciales donde sólo el cromo VI influye y positivos en la zona del voltamperograma que se ve afectada cuando las dos especies de cromo están presentes. Es decir la tercera variable latente establece una oposición entre los potenciales donde la intensidad aumenta con ambos analitos y el resto del voltamperograma.

El resto de las variable latentes que forman parte del modelo construido parecen estar relacionadas con muestras u objetos concretos. Los scores y loadings para estas variables se reflejan en las figuras V. 4. 1. 20 (a, b, c y d) y V. 4. 1. 21 (a, b, c y d).

Calibrado de Cr(III).

Para el caso del cromo III, en la figura V. 4. 1. 22 se representan los loadings correspondientes a la primera variable latente. Se observa que estos reproducen la forma del voltamperograma, de nuevo esta primera variable como ocurría en el caso del cromo VI, representa el denominado factor tamaño. Efectivamente si observamos la figura V. 4. 1. 23 en la que puede verse el plano donde se representan las dos primeras variables latentes (la segunda variable latente frente a la primera). Los 47 objetos quedan prácticamente separados (salvo algún objeto) en grupos que van aumentando con el contenido en cromo total de las muestras a lo largo del eje X. Esta primera variable latente representa un 94.38 % de la varianza en predicción, mucho más que para el caso del cromo VI (76.22 %), lo cual es lógico si pensamos que dicha variable hace referencia también a la concentración de cromo III. El eje Y separa también las muestras en función del contenido en cromo total con menos efectividad. Si observamos la estructura de los loadings para la segunda variable latente (figura V. 4. 1. 25(a)), que supone sólo el 4.94% de la varianza en predicción, podemos ver como estos toman valores negativos en la zona del voltamperograma donde se solapan picos debidos a Cr(III) y Cr(VI) de ahí que esté relacionada con el contenido total de cromo. La tercera variable latente está únicamente relacionada con la concentración de Cr(VI). Cuando se representa el plano formado por la primera y tercera variables latentes (figura V. 4. 1. 24) se observa que los objetos siguen separándose en función de la concentración total según el eje X y aparecen separados totalmente en grupos de igual concentración de Cr(VI) según el eje Y. El resto de las variables latentes parecen representar objetos o

muestras concretas. Sus scores y loadings aparecen en las figuras V. 4. 1. 26 (a, b, c y d) y V. 4. 1. 27 (a, b, c y d).

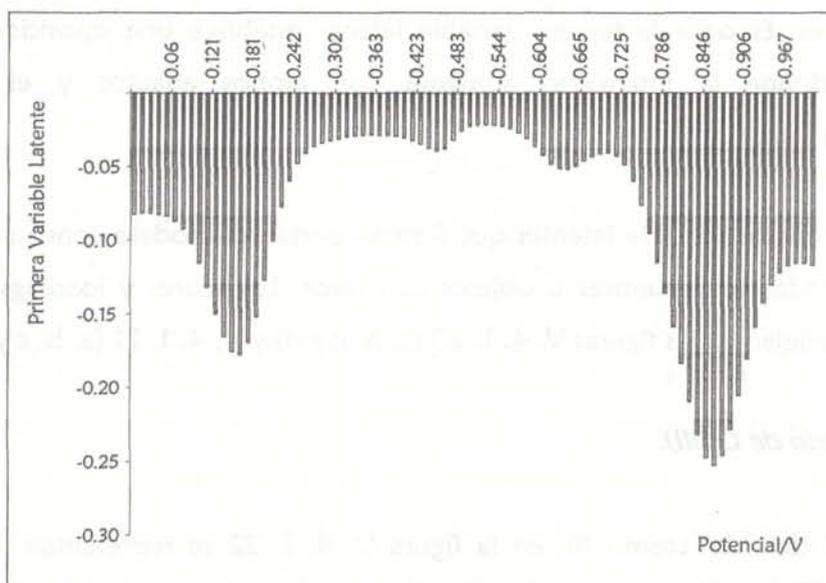


Figura V. 4. 1. 17. *Loadings de la primera variable latente del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV.*

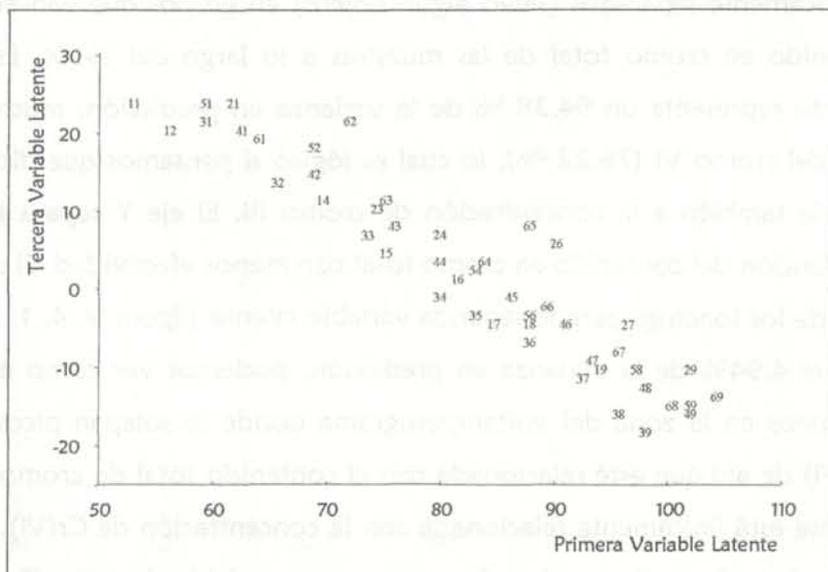


Figura V. 4. 1. 18. *Scores de la primera y tercera variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV.*

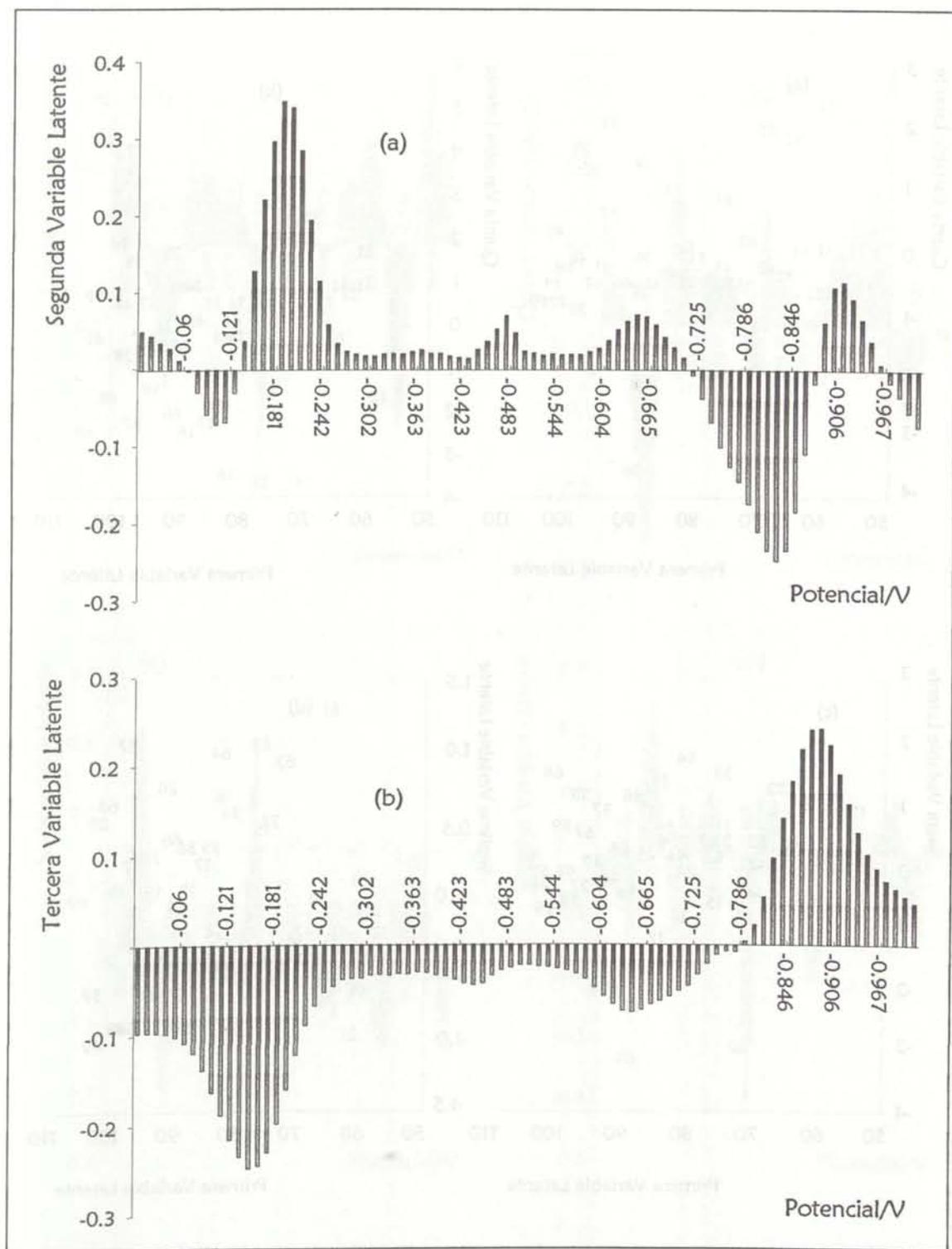


Figura V. 4. 1. 19. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV. (a) Segunda variable latente. (b) Tercera variable latente.

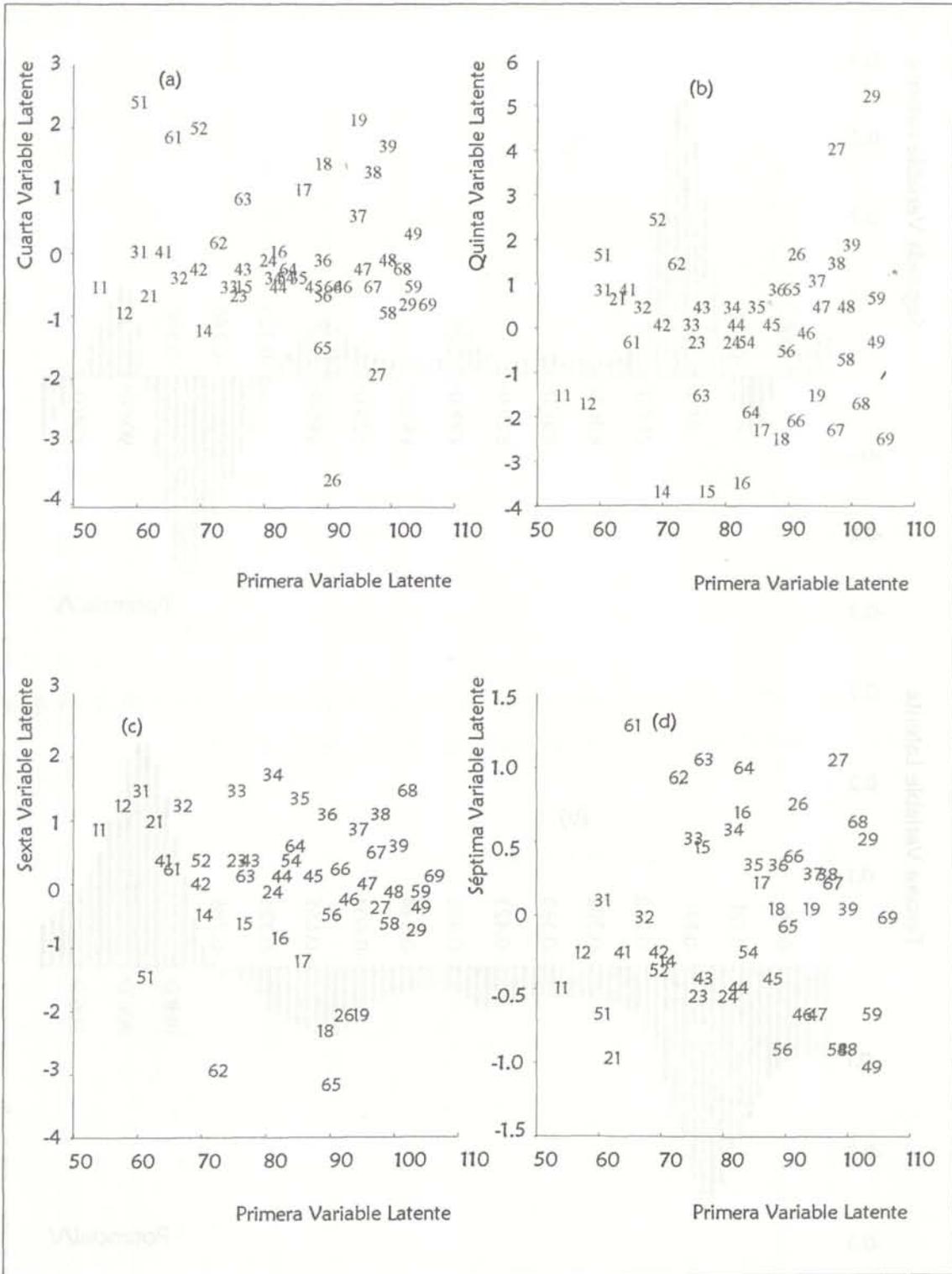


Figura V. 4. 1. 20. Scores de las variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV.

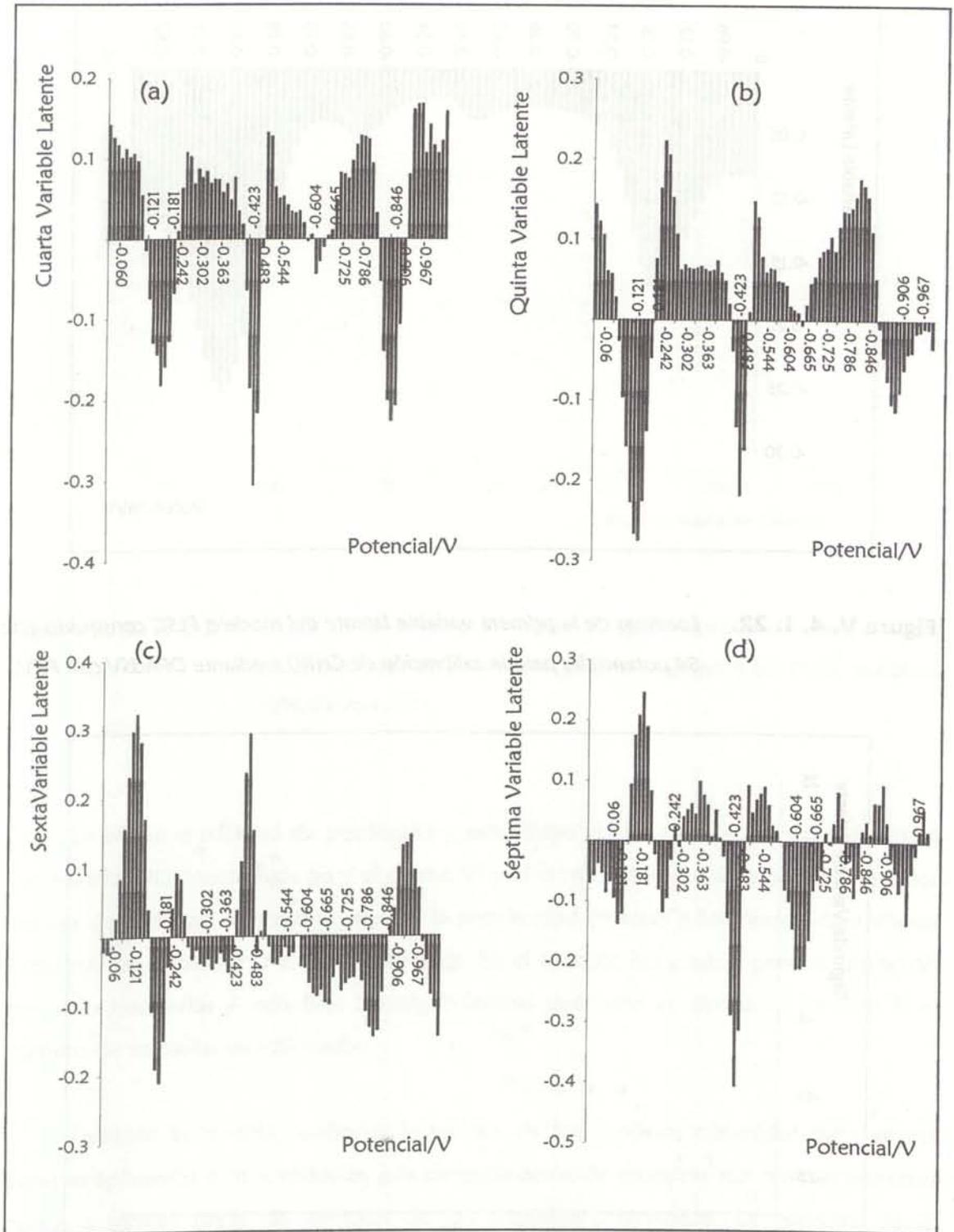


Figura V. 4. 1. 21. Scores de las variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV.

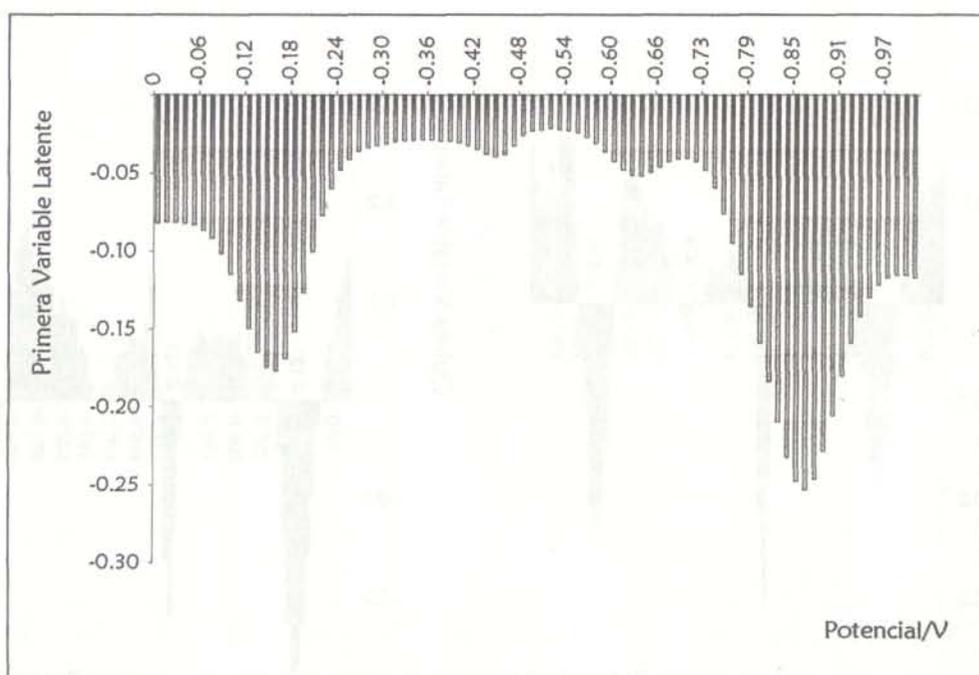


Figura V. 4. 1. 22. Loadings de la primera variable latente del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV con PCV.

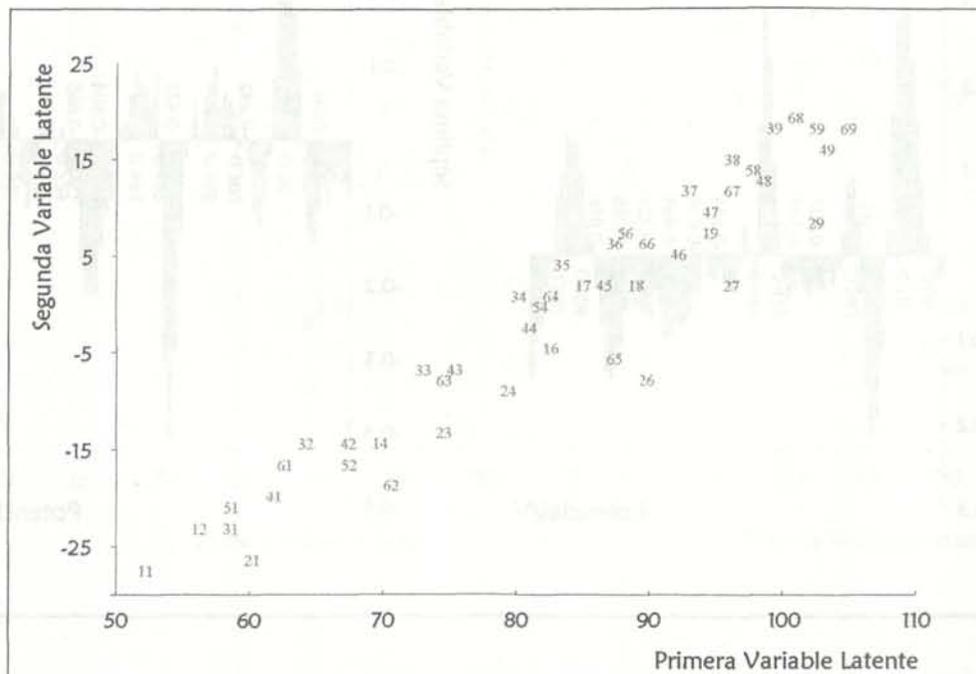


Figura V. 4. 1. 23. Scores de la primera y segunda variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV con PCV.

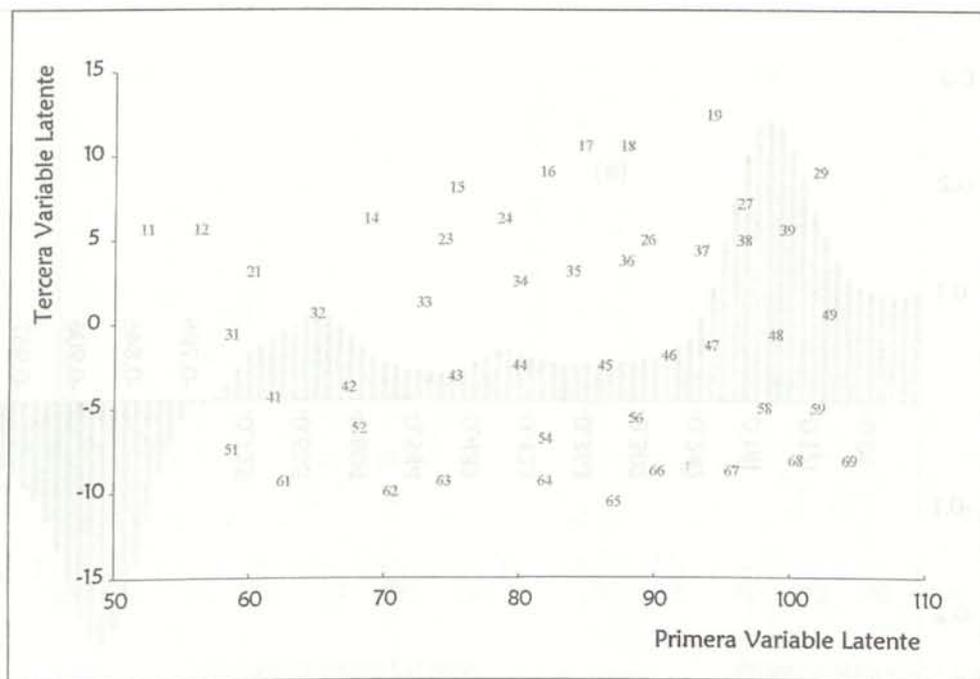


Figura V. 4. 1. 1. 24. Scores de la primera y tercera variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV con PCV.

La buena capacidad de predicción y estabilidad de los resultados obtenidos para los modelos PLS construidos para el cromo VI y el cromo III viene dada por los elevados valores de varianza en predicción y por la proximidad de estos a los valores de varianza explicada en el bloque Y correspondientes. En el modelo construido para el cromo VI han sido necesarias 7 variables latentes mientras que para el cromo III ha sido 8 el número de variables seleccionadas.

También es posible confirmar la validez de los modelos obtenidos para ambas especies aplicando dichos modelos a la determinación de muestras test que no entraron nunca a formar parte de ninguno de los modelos construidos. La varianza de la regresión para este conjunto de evaluación se evaluó a través del SEP (standard error of prediction) que se define en la ecuación (8) de la sección II. 4. 1.

En la tabla V. 4. 1. 16 se muestran los valores de las concentraciones reales y calculadas de Cr(III) y Cr(VI) para las 8 muestras test con sus respectivos valores del SEP.

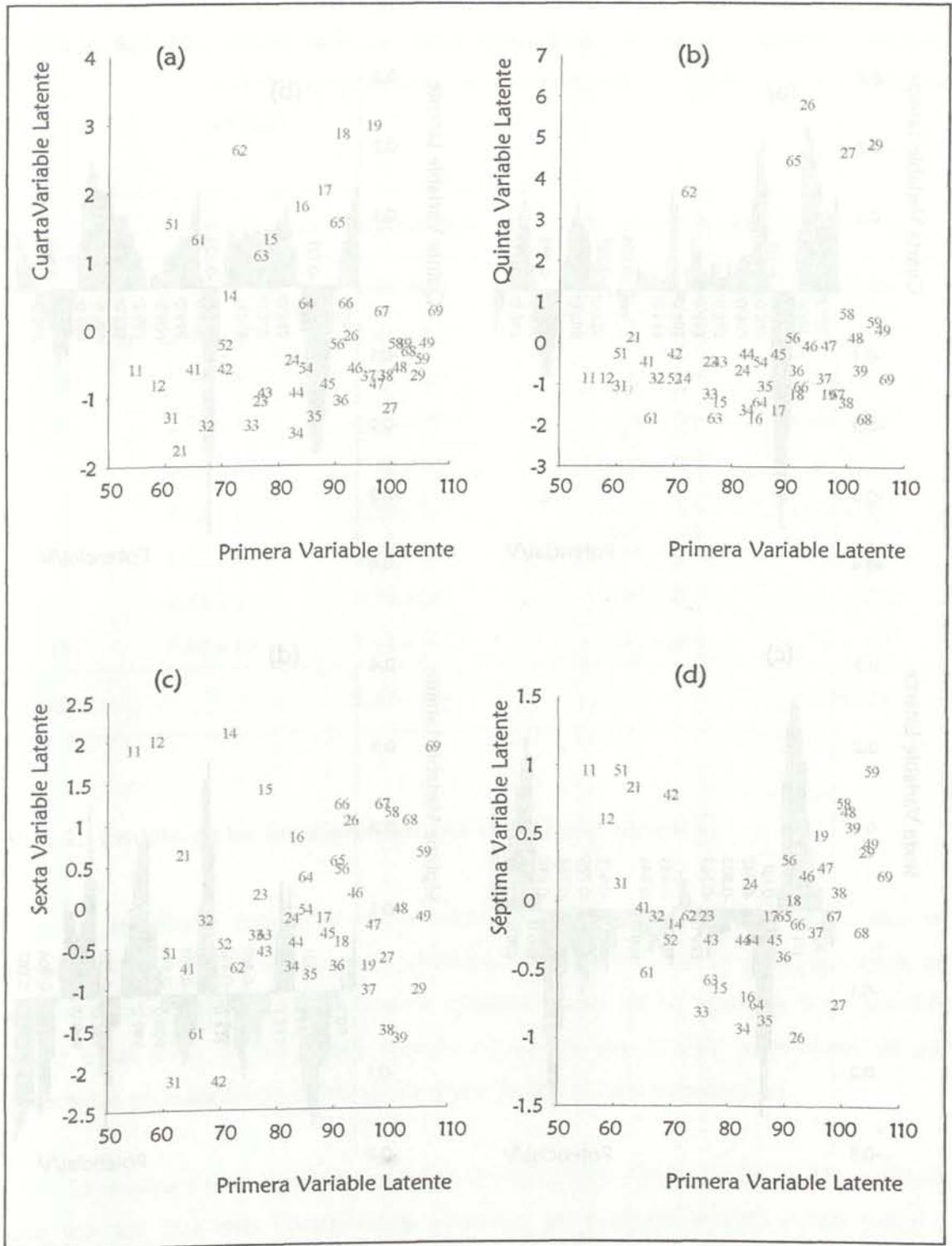


Figura V. 4. 1. 26. Scores de las variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV con PCV.

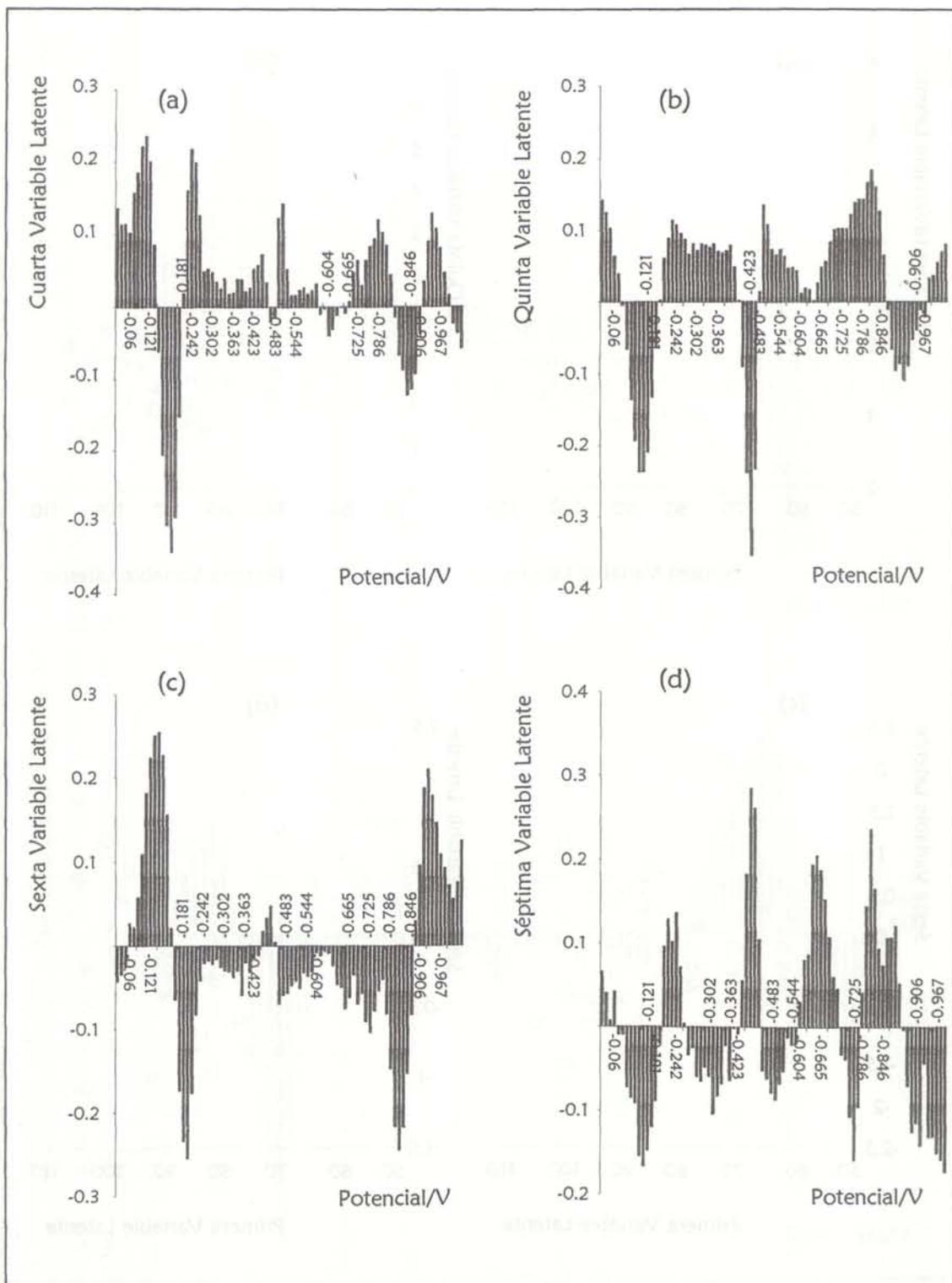


Figura V. 4. 1. 27. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC construido con 84 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV con PCV.

Tabla V. 4. 1. 16. Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLS construido con 84 variables para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV.

Objeto	Concentración de Cr(VI)/mol dm ⁻³		Concentración de Cr(III)/ mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
t1	2.95×10^{-7}	2.80×10^{-7}	1.47×10^{-5}	1.58×10^{-5}
t2	2.90×10^{-7}	2.55×10^{-7}	2.90×10^{-5}	3.23×10^{-5}
t3	2.86×10^{-7}	2.77×10^{-7}	4.29×10^{-5}	4.49×10^{-5}
t4	5.83×10^{-7}	5.98×10^{-7}	2.19×10^{-5}	2.13×10^{-5}
t5	5.78×10^{-7}	6.16×10^{-7}	3.13×10^{-5}	3.32×10^{-5}
t6	8.75×10^{-7}	8.54×10^{-7}	1.94×10^{-5}	2.00×10^{-5}
t7	8.66×10^{-7}	8.79×10^{-7}	2.89×10^{-5}	2.98×10^{-5}
t8	8.58×10^{-7}	8.35×10^{-7}	3.91×10^{-5}	3.76×10^{-5}
SEP		2.32×10^{-8}		1.71×10^{-6}

V.4. 2. Estudio de las interferencias por otros iones metálicos.

En las etapas anteriores se ha demostrado que es posible llevar a cabo la especiación de cromo en muestras sintéticas. El objetivo que se persigue ahora es encontrar la aplicabilidad del método a muestras reales. En las muestras reales pueden existir otros iones metálicos que formen complejos con el PCV susceptibles de ser adsorbidos en el electrodo de mercurio y por lo tanto, crear interferencia.

Se analizaron los siguientes metales: Zn(II), Cd(II), Al(III), Co(II), Fe(III) y Ni(II), que son los que más comúnmente aparecen en bibliografía [51] como posibles interferentes y que suelen estar presentes en la mayoría de las muestras reales. Se realizaron entonces, medidas en presencia de estos iones metálicos. En las figuras V. 4. 2. 1-6 se muestran los voltamperogramas obtenidos para una disolución que contiene Cr(VI) en presencia de cada uno de los distintos iones metálicos señalados anteriormente. La observación de estas figuras nos lleva a la conclusión de que los iones

metálicos que más modifican el voltamperograma son el Cd(II) y el Al(III), ya que dan señales voltamperométricas en la zona de potenciales estudiada.

El Zn(II), el Fe(III) y el Ni(II) presentan picos de reducción en zonas muy próximas a la estudiada pero su adición apenas afecta a los tres picos de reducción de interés, por eso, no fueron considerados como interferentes.

El modo habitual descrito en bibliografía [51] para eliminar la interferencia creada por el aluminio es la adición de agentes enmascarantes como el citrato. Aparentemente la complejación del Al(III) con el citrato evita la formación del complejo con el PCV. Sin embargo la adición de otro complejante puede repercutir en una pérdida de sensibilidad del método. Una de las ventajas de los métodos de calibración multivariante es precisamente la posibilidad de poder realizar determinaciones en presencia de interferentes sin tener que añadir ningún otro reactivo.

Una vez estudiado que iones pueden considerarse interferentes, el siguiente paso es realizar un calibrado multivariante PLSC en el que las muestras del conjunto de entrenamiento contengan una cantidad de interferente en este caso Cd(II) y Al(III).

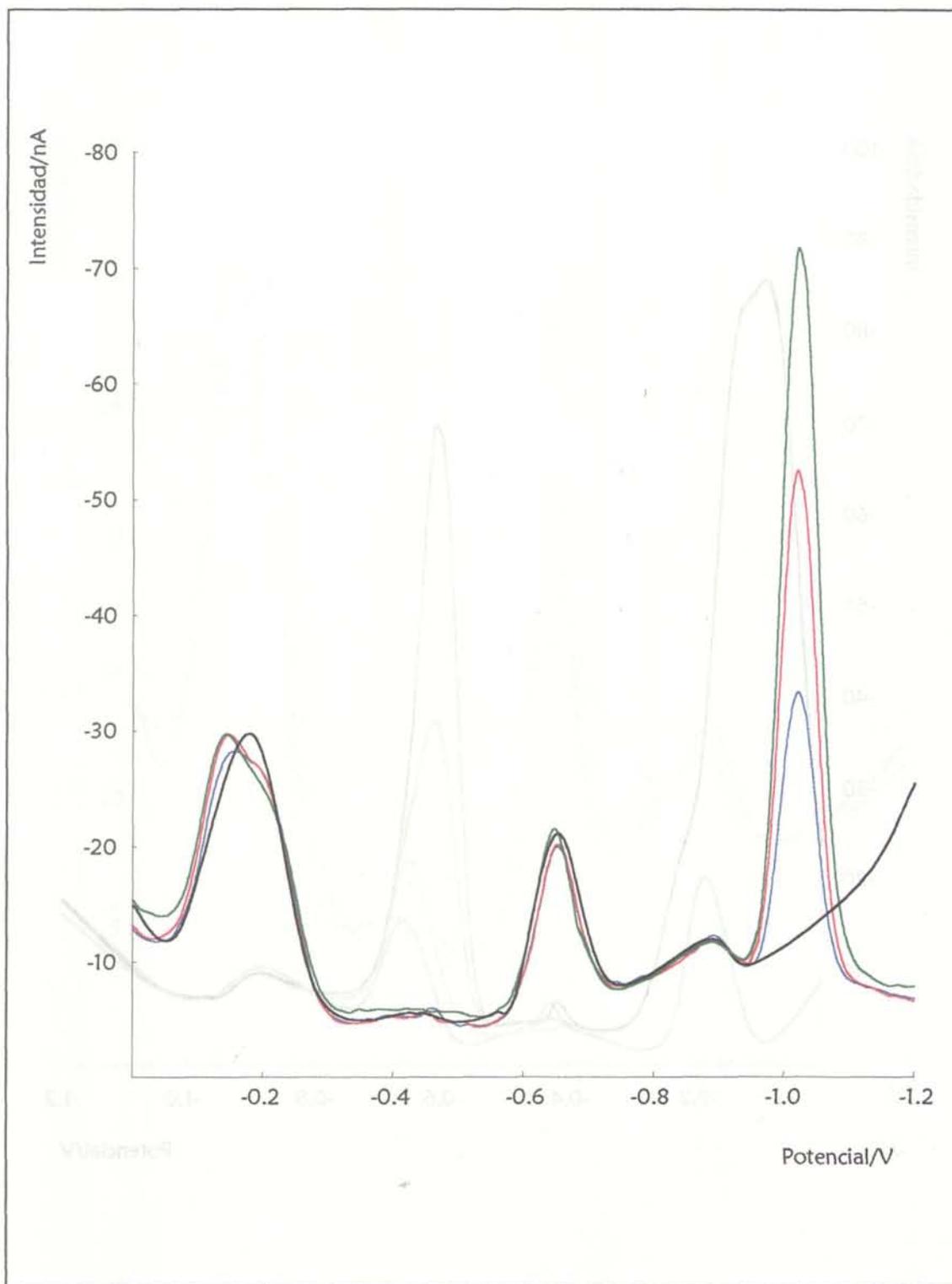


Figura V. 4. 2. 1. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Zn(II). $[Cr(VI)] = 10^7$; $[PCV] = 5 \times 10^6 \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 5.5$; $t_{dep} = 100 \text{ s}$; $E_{dep} = 0 \text{ V}$; $\text{---} [Zn(II)] = 0$ $\text{---} [Zn(II)] = 10^7$ $\text{---} [Zn(II)] = 10^6$ $\text{---} [Zn(II)] = 10^5 \text{ mol dm}^{-3}$

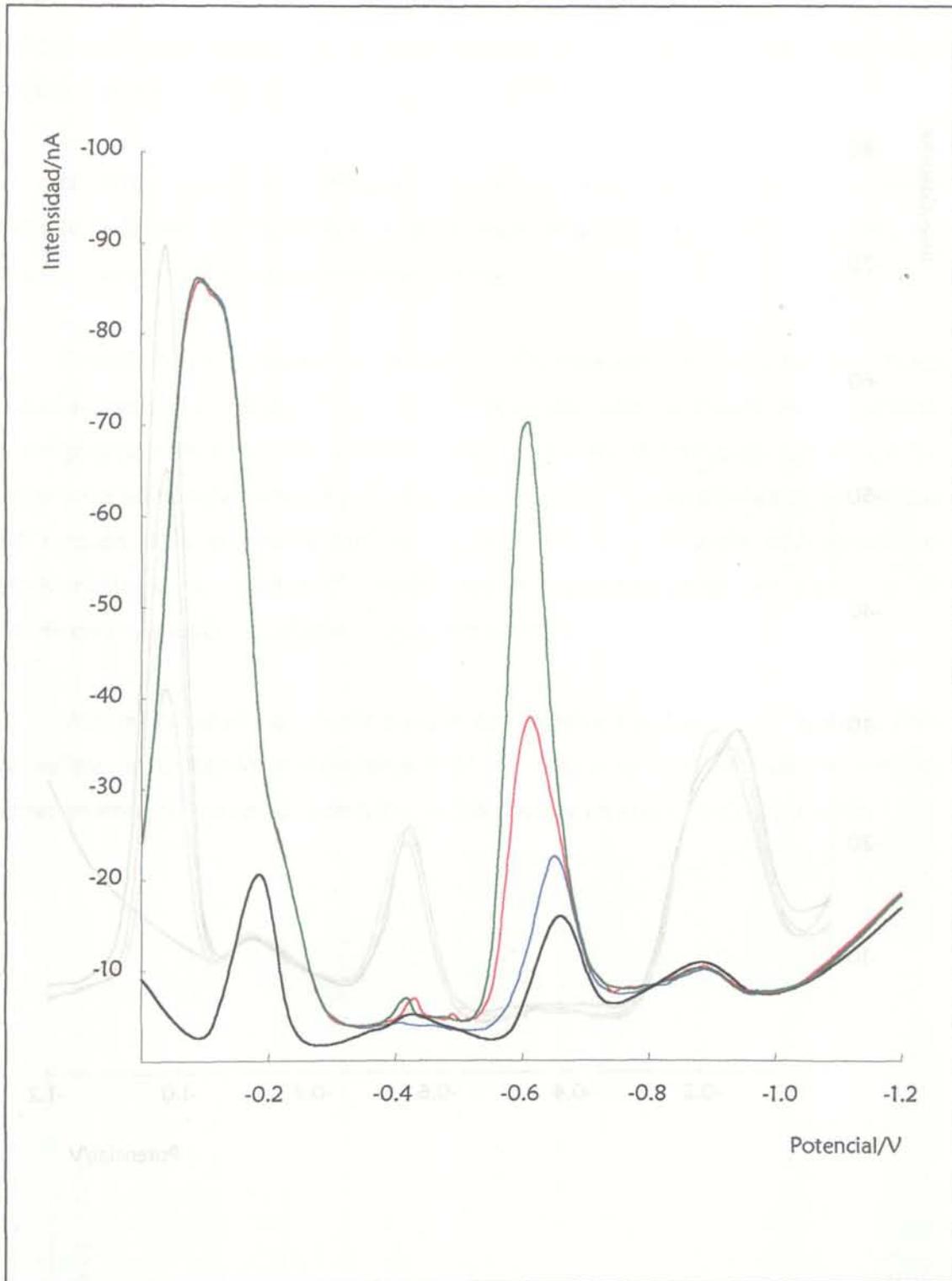


Figura V. 4. 2. 2. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Cd(II). $[Cr(VI)] = 10^7$; $[PCV] = 5 \times 10^6 \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 5.5$; $t_{dep} = 100 \text{ s}$; $E_{dep} = 0 \text{ V}$; $[\text{Cd(II)}] = 0$ $[\text{Cd(II)}] = 10^7$ $[\text{Cd(II)}] = 10^6$ $[\text{Cd(II)}] = 10^5 \text{ mol dm}^{-3}$

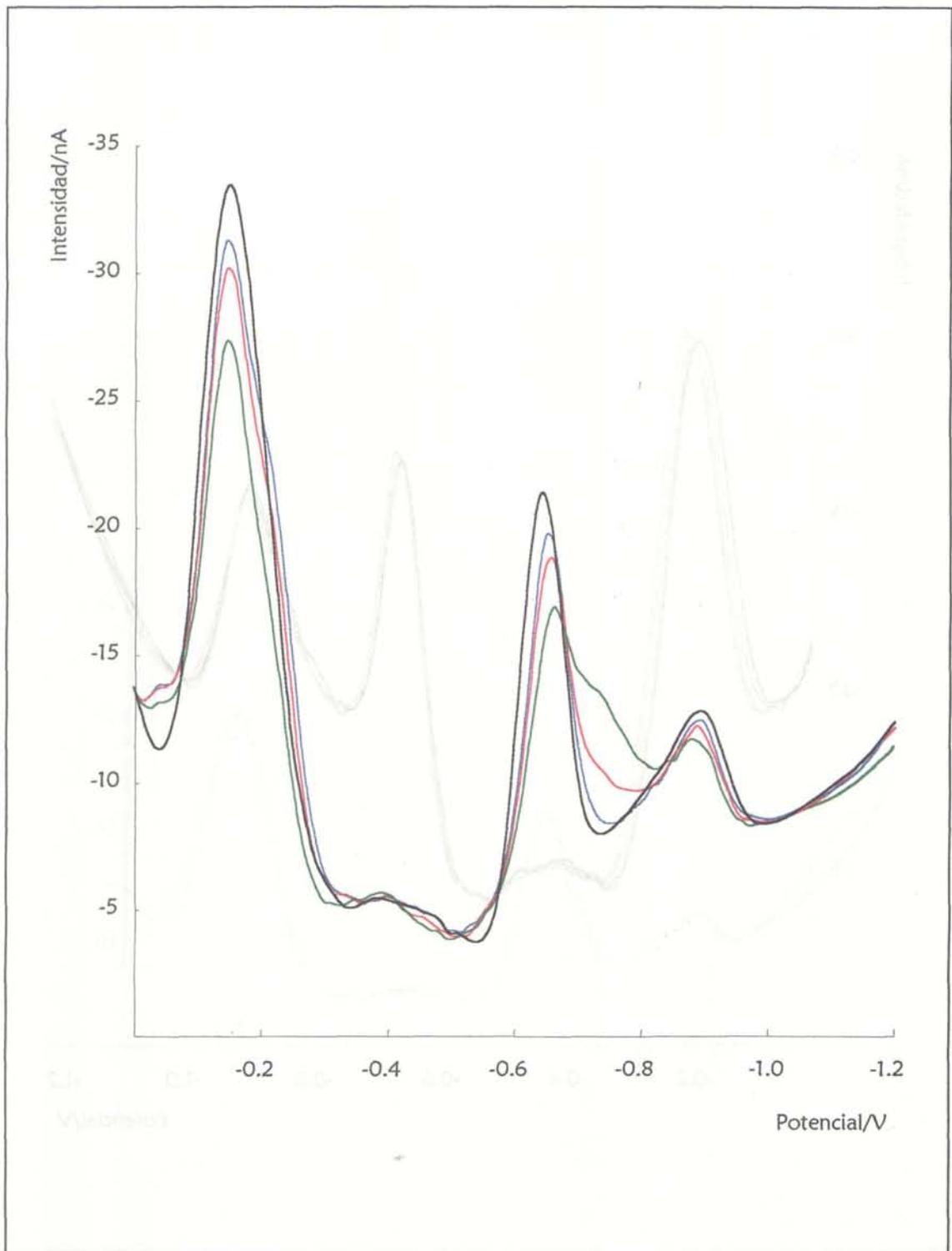


Figura V. 4. 2. 3. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Al(III). $[Cr(VI)] = 10^7$; $[PCV] = 5 \times 10^6 \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 5.5$; $t_{dep} = 100 \text{ s}$; $E_{dep} = 0 \text{ V}$; $\text{---} [Al(III)] = 0$ $\text{---} [Al(III)] = 10^7$ $\text{---} [Al(III)] = 10^6$ $\text{---} [Al(III)] = 10^5 \text{ mol dm}^{-3}$

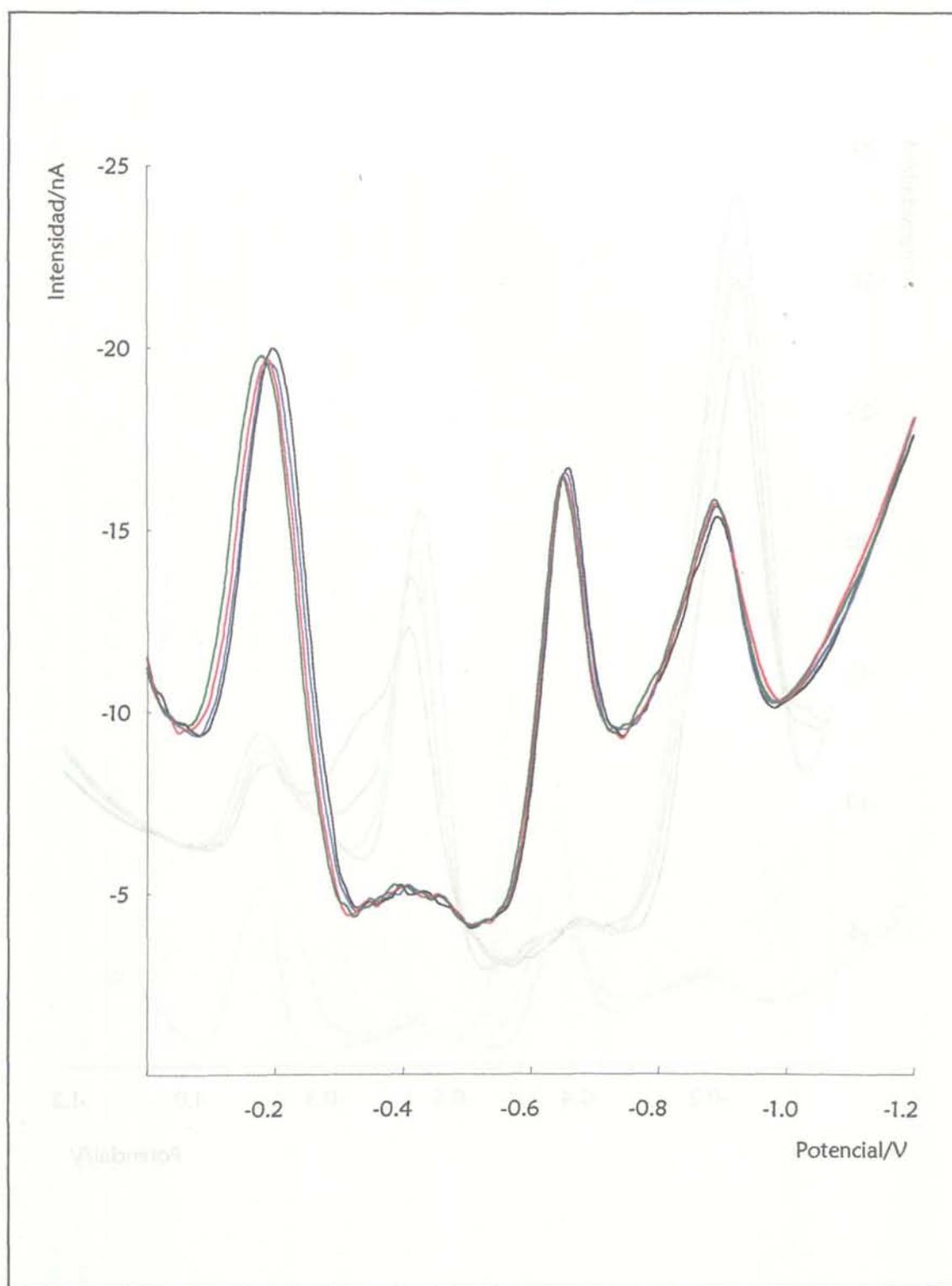


Figura V. 4. 2. 4. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Co(II) . $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-7}$; $[\text{PCV}] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 5.5$; $t_{\text{dep}} = 100 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = 0 \text{ V}$; $[\text{Co(II)}] = 0$ $[\text{Co(II)}] = 10^{-7}$ $[\text{Co(II)}] = 10^{-6}$ $[\text{Co(II)}] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

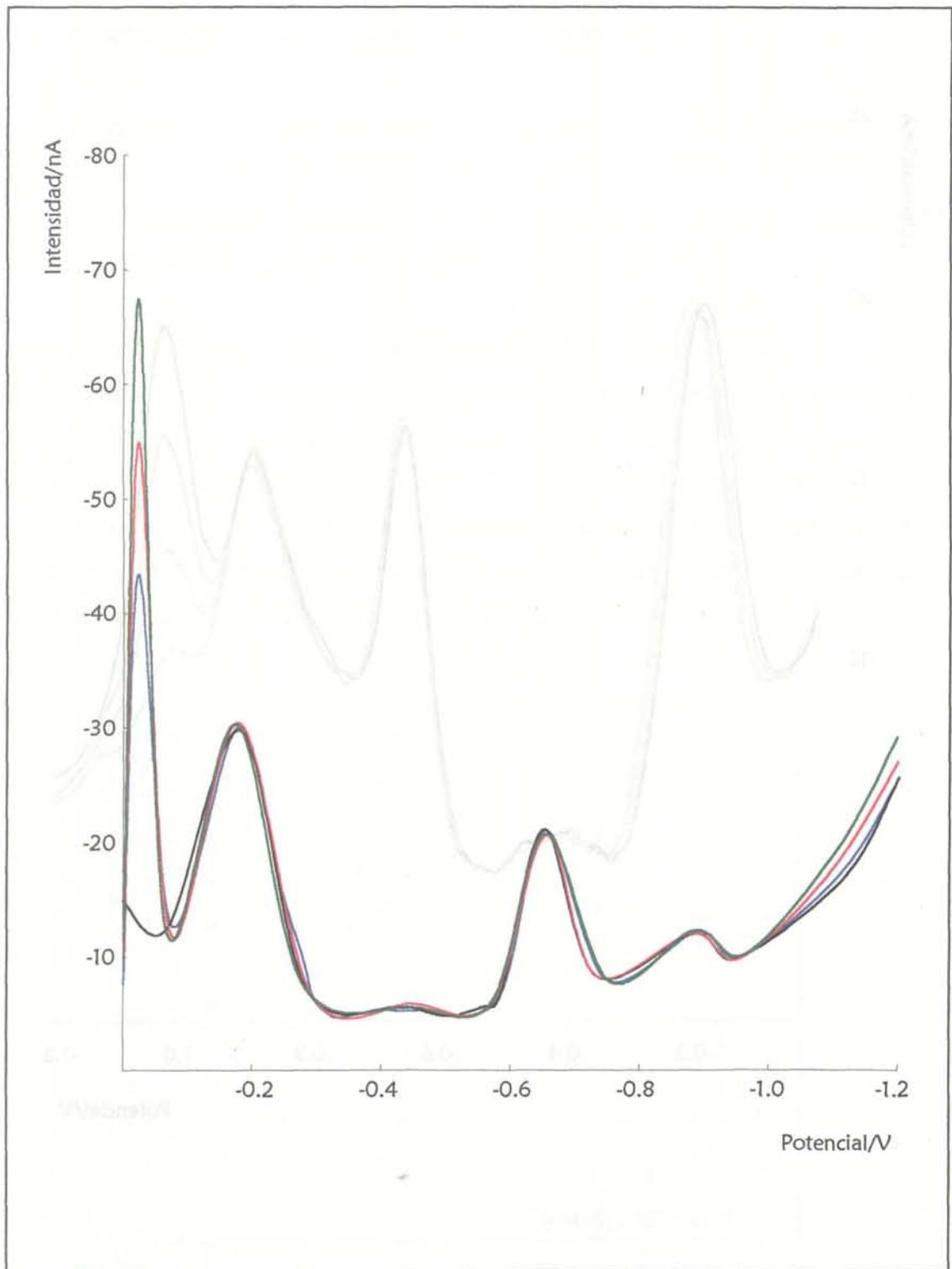


Figura V. 4. 2. 5. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Fe(III). $[Cr(VI)] = 10^{-7}$; $[PCV] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 5.5$; $t_{dep} = 100 \text{ s}$; $E_{dep} = 0 \text{ V}$; $\text{---} [Fe(III)] = 0$ $\text{---} [Fe(III)] = 10^{-7}$ $\text{---} [Fe(III)] = 10^{-6}$ $\text{---} [Fe(III)] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

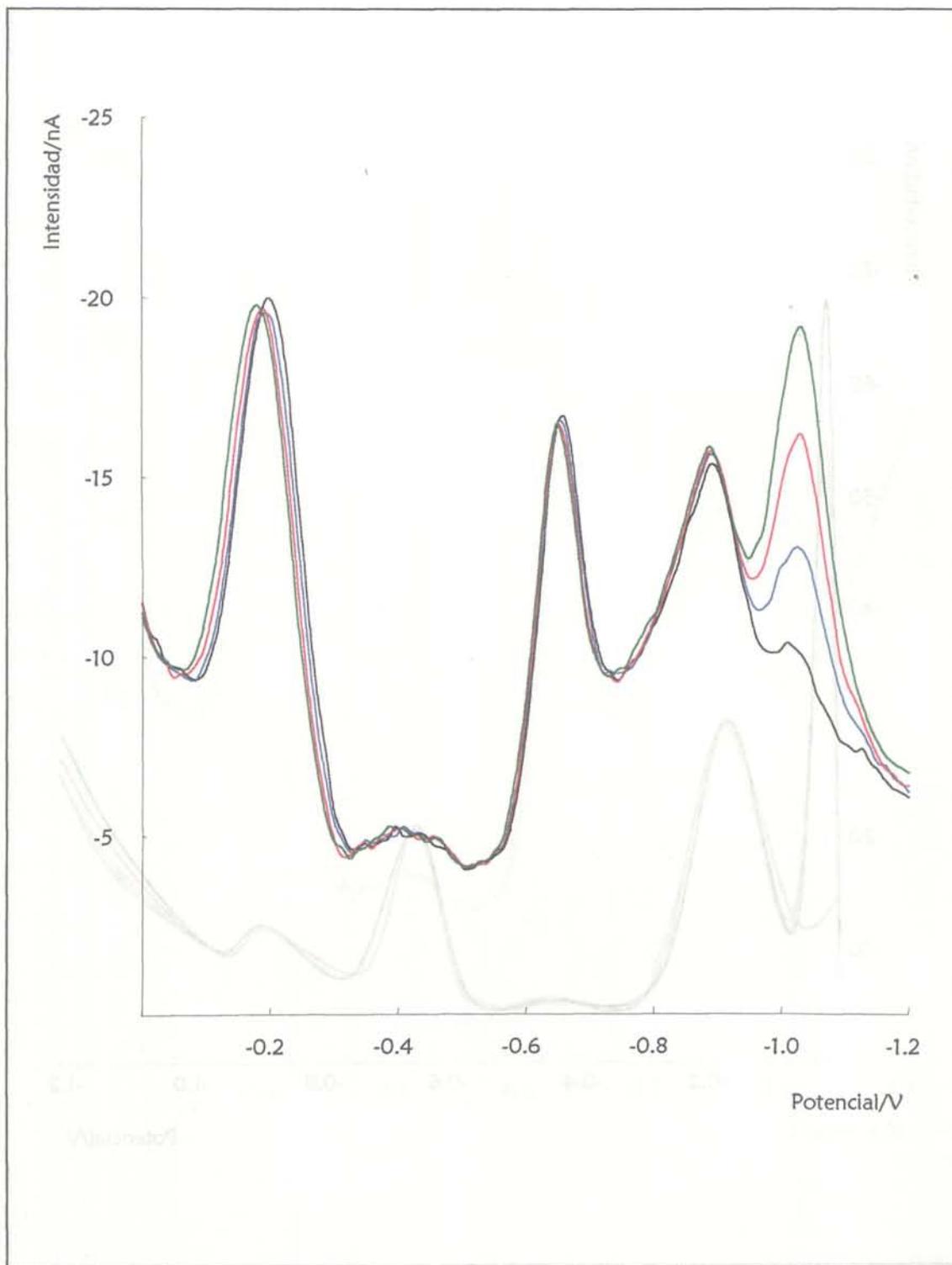


Figura V. 4. 2. 6. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Ni(II). $[Cr(VI)] = 10^{-7}$; $[PCV] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 5.5$; $t_{dep} = 100 \text{ s}$; $E_{dep} = 0 \text{ V}$; $[Ni(II)] = 0$ $[Ni(II)] = 10^{-7}$ $[Ni(II)] = 10^{-6}$ $[Ni(II)] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

Análisis multivariante en presencia de interferentes.

Dado que se encontró, que tanto el Cd(II) como el Al(III) podían ser posibles interferentes en la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV empleando PCV como complejante, se llevó a cabo un calibrado multivariante construyendo modelos PLSC tanto para Cr(III) como para Cr(VI).

Los modelos de calibrado PLS se han construido considerando como variables predictoras las intensidades registradas a 84 valores de potencial igualmente espaciados desde 0 V hasta -1 V, y como variables respuesta las concentraciones de las dos especies de cromo (Cr(III) y Cr(VI)) de los 30 objetos que se muestran en la figura V. 4. 2. 7. Todas estas muestras contienen además de las dos especies de cromo una concentración de Al(III) y Cd(II) constante e igual a 10^{-4} mol dm^{-3} que se han considerado como interferentes. La muestra denotada por el número 64 fue retirada por ser considerada anómala.

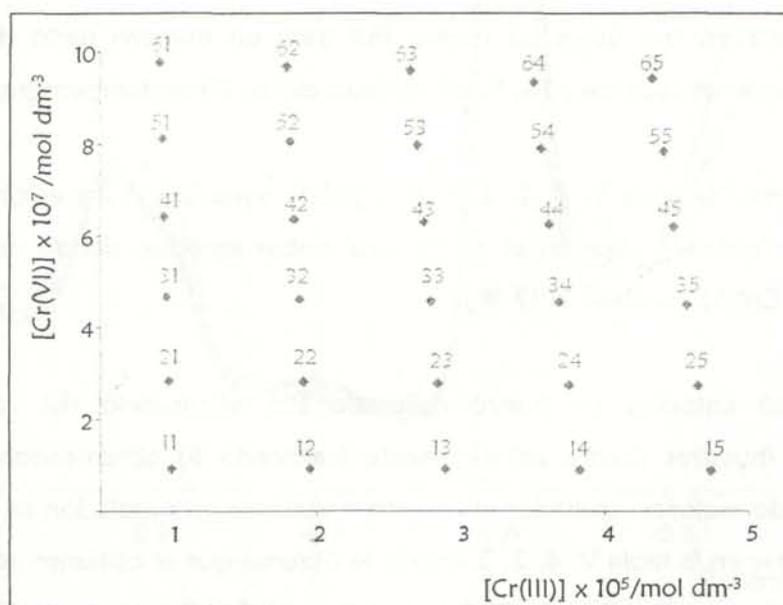


Figura V. 4. 2. 7. Composición de las muestras utilizadas para el calibrado conjunto de Cr(III) y Cr(VI) en presencia de Cd(II) y Al(III). (Calibrado A).

Los voltamperogramas obtenidos para las distintas muestras del calibrado se muestran en las figuras V. 4. 2. 8-13.

Se observa en estas gráficas como las muestras denotadas como 12, 22, 32, 42, 52 y 62 pueden considerarse erróneas ya que no siguen la misma pauta que el resto, debido probablemente a un error en su preparación. Efectivamente al realizar el calibrado PLS con todas las muestras no se llega a resultados satisfactorios tal y como muestra la tabla V. 4. 2. 1 donde puede verse como los valores de varianza alcanzados son muy buenos para el Cr(III) ya que supera el 99 % con 6 variables latentes, no así para el Cr(VI) donde sólo consigue explicarse el 98.74 % de la varianza con 5 variables latentes. En cuanto a la varianza en predicción el comportamiento es similar, buenos resultados para el Cr(III) pero no adecuados para el Cr(VI).

Los datos del análisis no han sido sometidos a ninguna transformación previa, y se ha utilizado un método de validación cruzada [174] para evaluar la varianza en predicción de los modelos construidos. Las regresiones multivariantes se han realizado de manera independiente para cada una de las especies, es decir, se han construido dos modelos PLS, uno para el Cr(VI) y otro para el Cr(III). El cálculo del PRESS definido en la ecuación (7) del apartado II. 3, se hizo en tres grupos de cancelación (deletion groups), es decir, se construyó tres veces un modelo PLS para un número dado de variables latentes, eliminando en cada caso 10, 10 y 9 objetos de los 29 voltamperogramas.

Si observamos la tabla V. 4. 2. 2 en esta puede verse como los errores relativos medios en valor absoluto superan el 5 % para ambas especies, siendo muy elevado para el caso del Cr(VI) (superior al 17 %).

Se realizó entonces un nuevo calibrado PLS eliminando del conjunto de aprendizaje las muestras citadas anteriormente (calibrado B) obteniéndose para este segundo calibrado mejores resultados en cuanto a varianza en predicción se refiere tal y como puede verse en la tabla V. 4. 2. 3 donde se observa que se obtienen resultados de varianza en predicción superiores al 99 % tanto para el Cr(III) como para el Cr(VI) con 6 y 8 variables latentes respectivamente.

En la tabla V. 4. 2. 4 pueden verse los resultados de concentración calculados aplicando la calibración multivariante PLSC tanto para Cr(III) como para Cr(VI). El error relativo medio en valor absoluto es del 5 % para el Cr(III) y el 3.91 % para el Cr(VI), errores considerablemente menores que los obtenidos con el calibrado A.

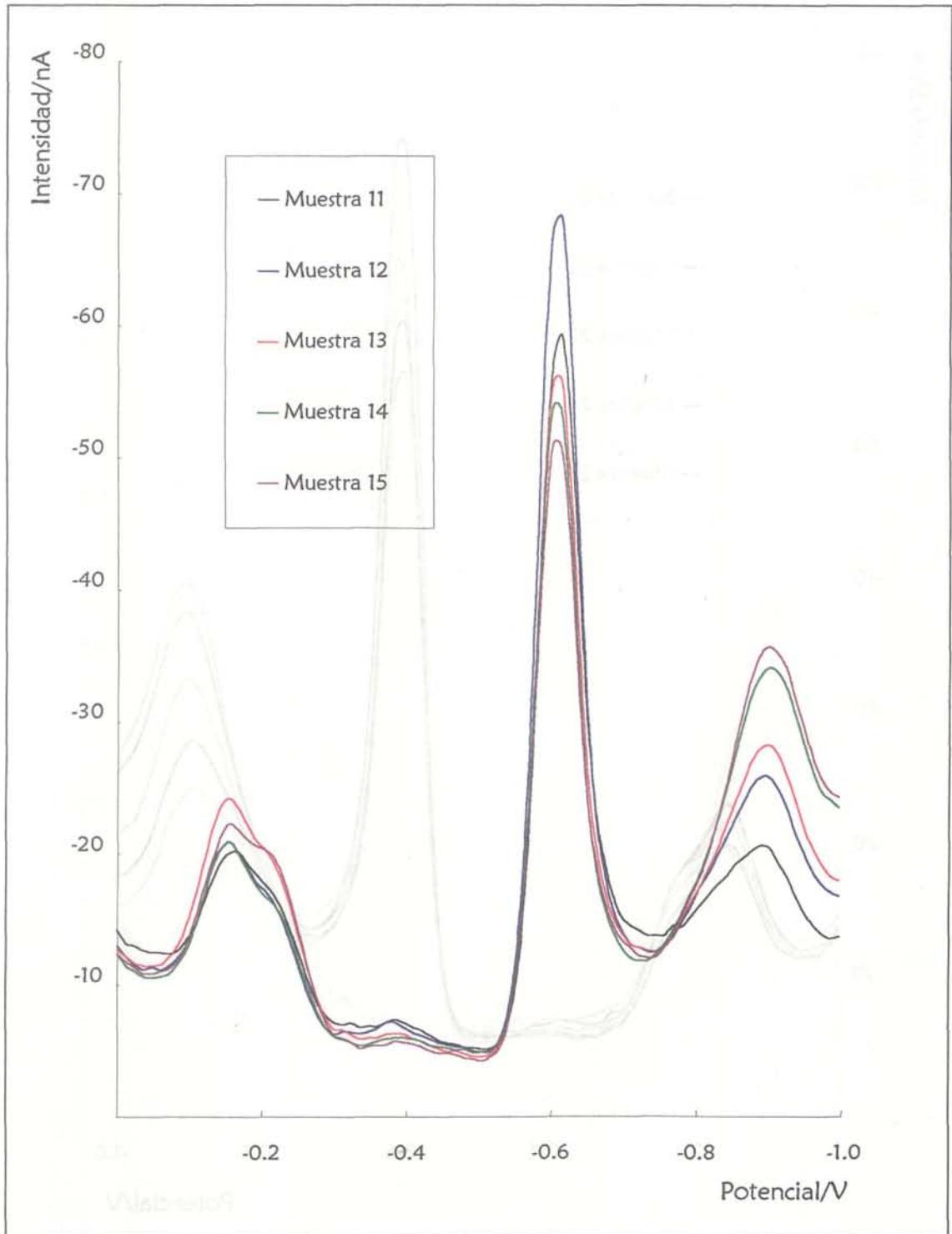


Figura V. 4. 2. 8. Voltamperogramas obtenidos para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante en presencia de Cd(II) y Al(III) (calibrado A).

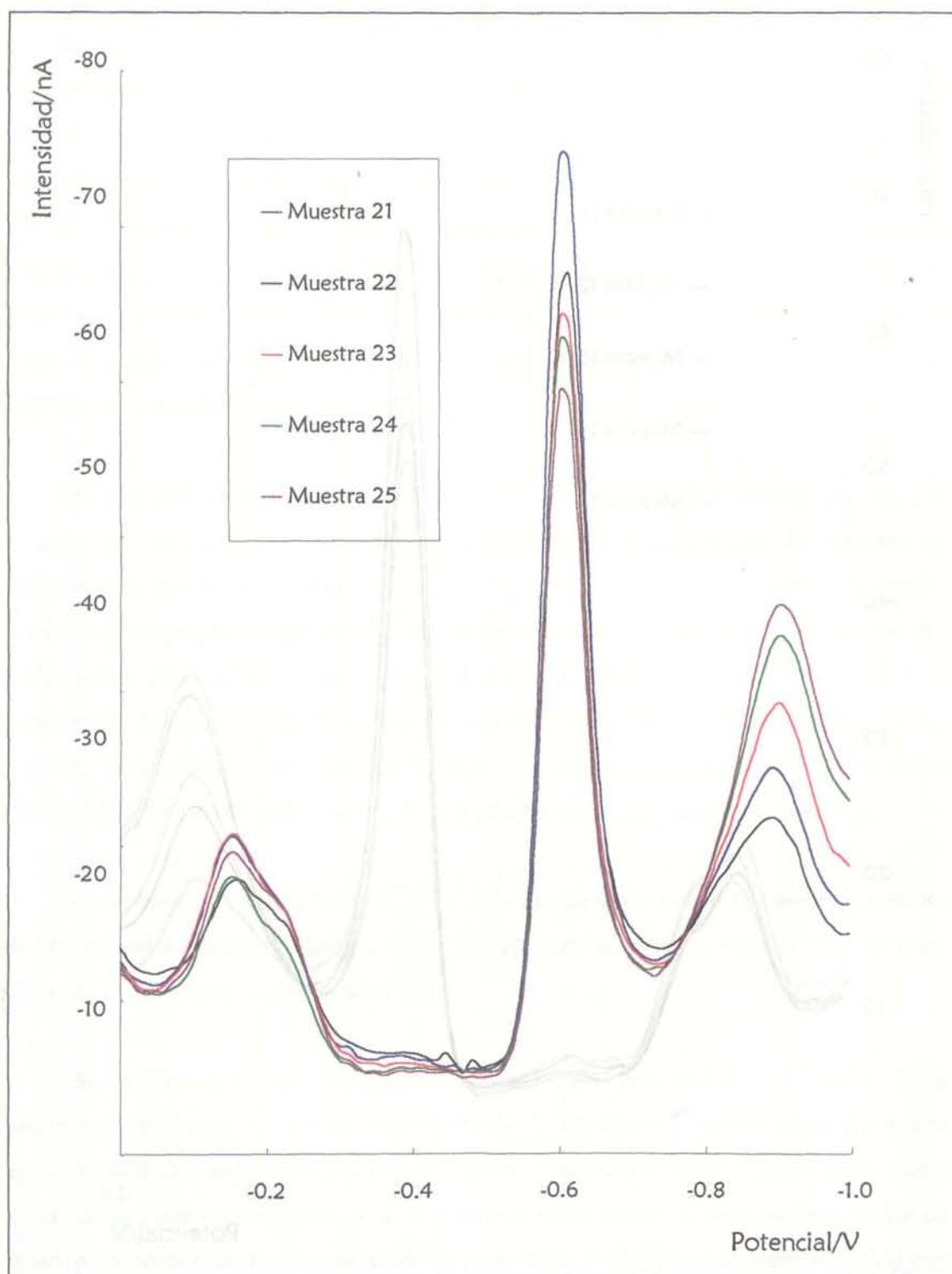


Figura V. 4. 2. 9. Voltamperogramas obtenidos para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante en presencia de Cd(II) y Al(III) (calibrado A).

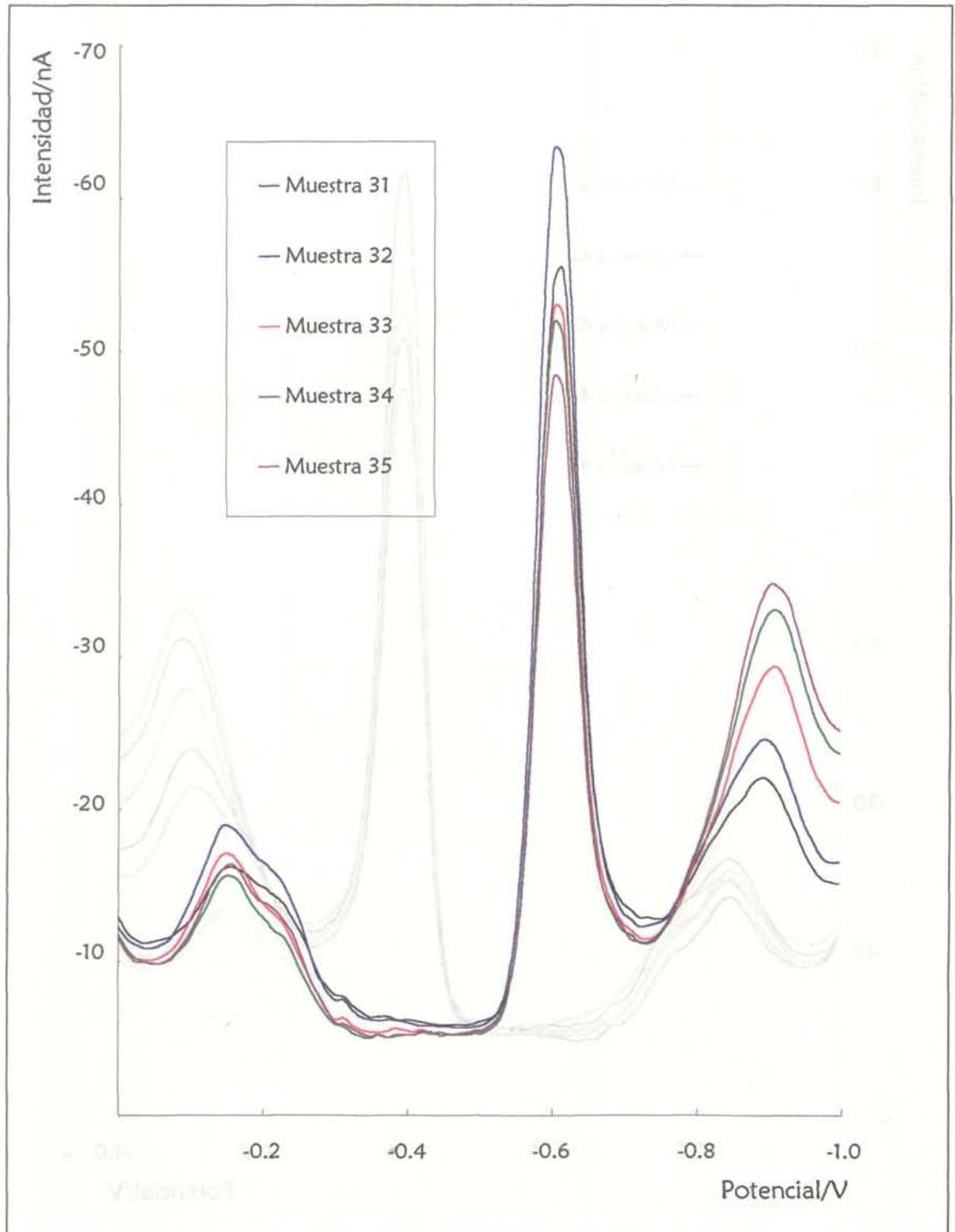


Figura V. 4. 2. 10. Voltamperogramas obtenidos para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante en presencia de Cd(II) y Al(III) (calibrado A).

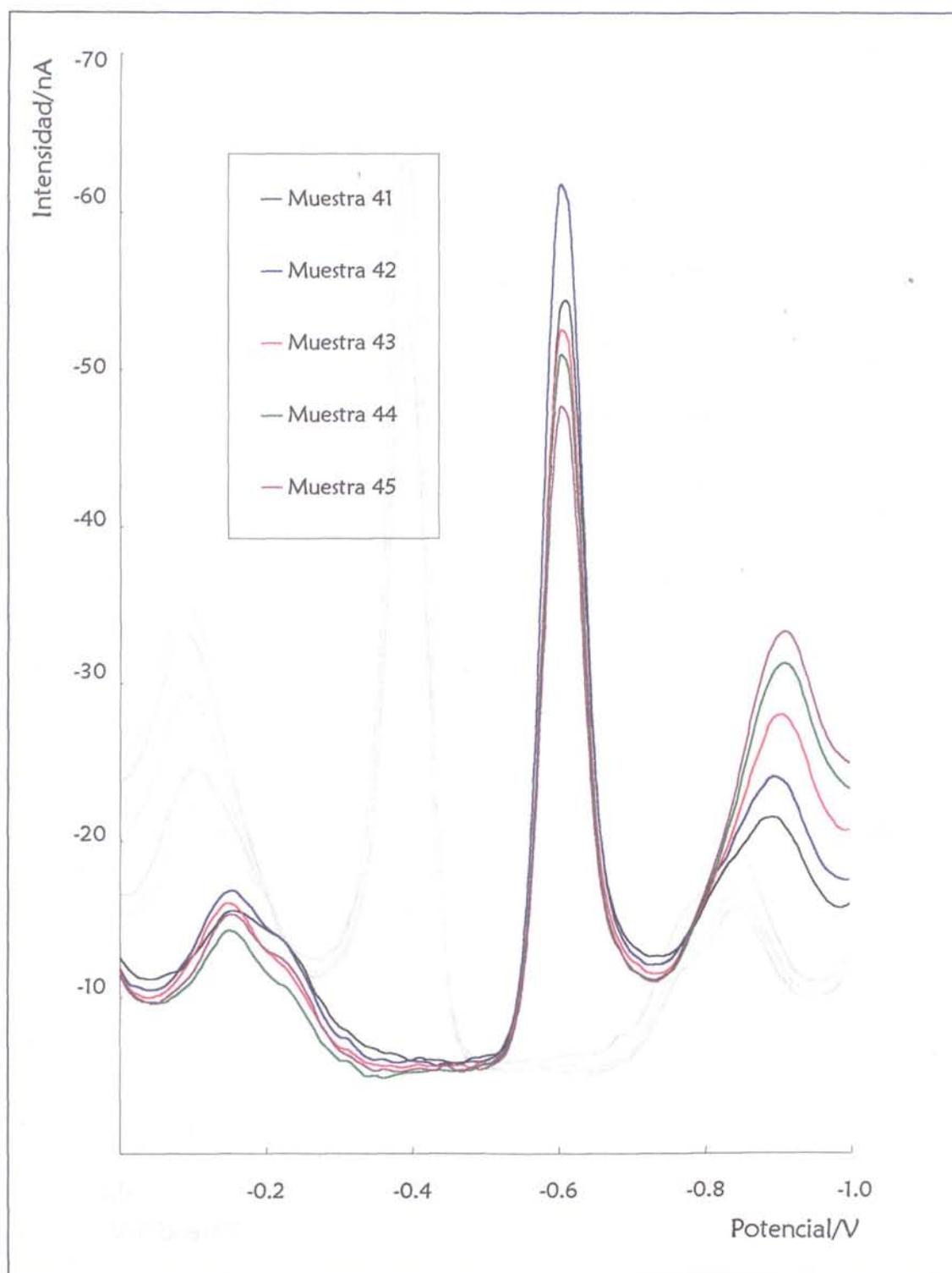


Figura V. 4. 2. 11. Voltamperogramas obtenidos para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante en presencia de Cd(II) y Al(III) (calibrado A).

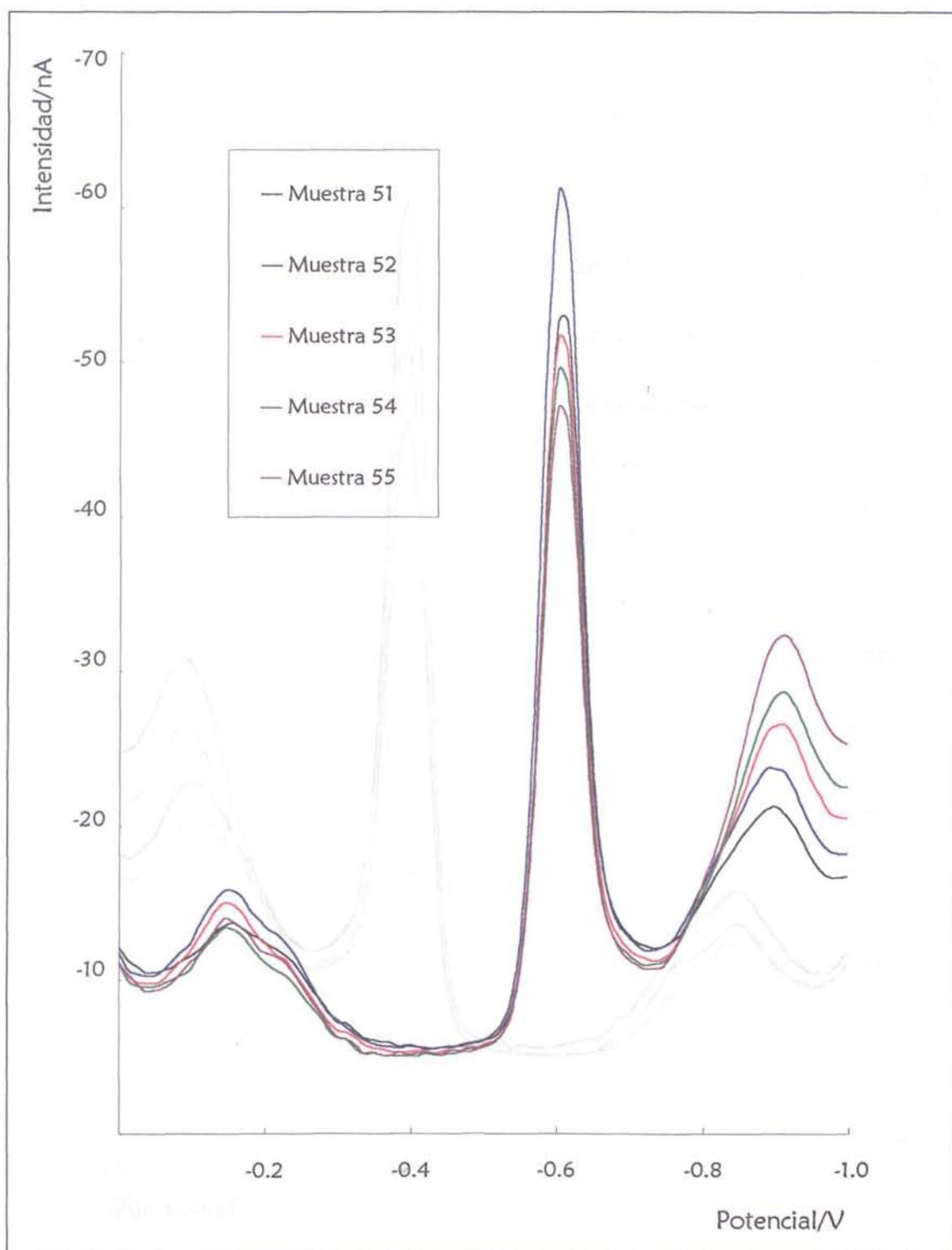


Figura V. 4. 2. 12. Voltamperogramas obtenidos para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante en presencia de Cd(II) y Al(III) (calibrado A).

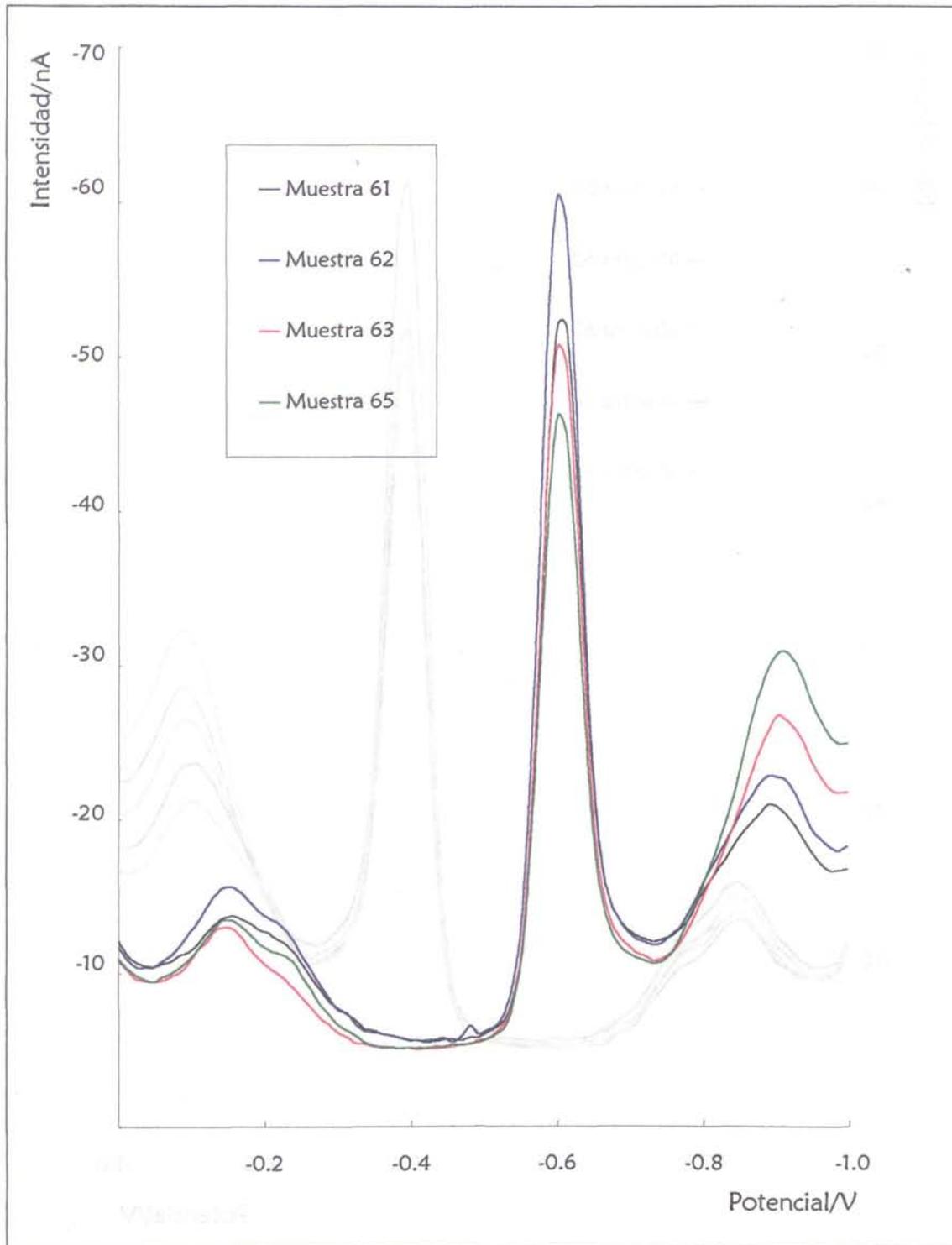


Figura V. 4. 2. 13. Voltamperogramas obtenidos para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante en presencia de Cd(II) y Al(III) (calibrado A).

Tabla V. 4. 2. 1. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenida con el modelo de calibración PLSC (calibrado A) con 84 potenciales en presencia de Cd(II) y Al(III).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	81.88	82.39	88.88
	2	98.88	98.91	95.84
	3	99.44	99.45	96.33
	4	99.44	99.40	98.46
Cromo VI	1	83.98	84.45	88.89
	2	96.67	88.90	89.10
	3	96.71	95.93	97.07
	4	98.16	97.38	98.47
	5	99.21	98.64	99.13
	6	99.64	98.88	99.25
	7	99.74	99.14	99.37
	8	99.82	99.28	99.48
	9	99.89	99.21	99.55

(*) índice de las variables latentes.

Tabla V. 4. 2. 2. Concentraciones reales y calculadas con el modelo PLSC (calibrado A) construido con 84 potenciales para la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).

Objeto	[Cromo III]/mol dm ⁻³		[Cromo VI]/mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
11	9.80 × 10 ⁻⁶	7.94 × 10 ⁻⁶	9.80 × 10 ⁻⁸	7.07 × 10 ⁻⁸
12	1.94 × 10 ⁻⁵	2.01 × 10 ⁻⁵	9.71 × 10 ⁻⁸	1.16 × 10 ⁻⁷
13	2.88 × 10 ⁻⁵	2.92 × 10 ⁻⁵	9.62 × 10 ⁻⁸	7.61 × 10 ⁻⁸
14	3.81 × 10 ⁻⁵	4.15 × 10 ⁻⁵	9.52 × 10 ⁻⁸	1.62 × 10 ⁻⁷
15	4.72 × 10 ⁻⁵	4.96 × 10 ⁻⁵	9.43 × 10 ⁻⁸	1.01 × 10 ⁻⁷
21	9.62 × 10 ⁻⁵	7.63 × 10 ⁻⁶	2.88 × 10 ⁻⁸	3.26 × 10 ⁻⁷
22	1.90 × 10 ⁻⁵	1.73 × 10 ⁻⁵	2.86 × 10 ⁻⁷	2.51 × 10 ⁻⁷
23	2.83 × 10 ⁻⁵	2.72 × 10 ⁻⁵	2.83 × 10 ⁻⁷	2.46 × 10 ⁻⁷
24	3.74 × 10 ⁻⁵	3.72 × 10 ⁻⁵	2.80 × 10 ⁻⁷	3.45 × 10 ⁻⁷
25	4.63 × 10 ⁻⁵	4.59 × 10 ⁻⁵	2.78 × 10 ⁻⁷	2.91 × 10 ⁻⁷
31	9.43 × 10 ⁻⁶	9.21 × 10 ⁻⁶	4.72 × 10 ⁻⁷	5.52 × 10 ⁻⁷
32	1.87 × 10 ⁻⁵	1.66 × 10 ⁻⁵	4.67 × 10 ⁻⁷	5.29 × 10 ⁻⁷
33	2.78 × 10 ⁻⁵	2.92 × 10 ⁻⁵	4.63 × 10 ⁻⁷	4.71 × 10 ⁻⁷
34	3.67 × 10 ⁻⁵	3.76 × 10 ⁻⁵	4.59 × 10 ⁻⁷	5.08 × 10 ⁻⁷
35	4.55 × 10 ⁻⁵	4.38 × 10 ⁻⁵	4.55 × 10 ⁻⁷	5.09 × 10 ⁻⁷
41	9.26 × 10 ⁻⁶	1.04 × 10 ⁻⁵	6.48 × 10 ⁻⁷	7.08 × 10 ⁻⁷
42	1.83 × 10 ⁻⁵	1.75 × 10 ⁻⁵	6.42 × 10 ⁻⁷	7.39 × 10 ⁻⁷
43	2.73 × 10 ⁻⁵	2.78 × 10 ⁻⁵	6.36 × 10 ⁻⁷	6.60 × 10 ⁻⁷
44	3.60 × 10 ⁻⁵	3.63 × 10 ⁻⁵	6.31 × 10 ⁻⁷	6.25 × 10 ⁻⁷
45	4.46 × 10 ⁻⁵	4.26 × 10 ⁻⁵	6.25 × 10 ⁻⁷	6.55 × 10 ⁻⁷
51	9.09 × 10 ⁻⁶	1.20 × 10 ⁻⁵	8.18 × 10 ⁻⁷	7.97 × 10 ⁻⁷
52	1.80 × 10 ⁻⁵	1.82 × 10 ⁻⁵	8.11 × 10 ⁻⁷	8.76 × 10 ⁻⁷
53	2.68 × 10 ⁻⁵	2.71 × 10 ⁻⁵	8.04 × 10 ⁻⁷	7.57 × 10 ⁻⁷
54	3.54 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁵	7.96 × 10 ⁻⁷	7.83 × 10 ⁻⁷
55	4.39 × 10 ⁻⁵	4.29 × 10 ⁻⁵	7.89 × 10 ⁻⁷	8.10 × 10 ⁻⁷
61	8.93 × 10 ⁻⁶	1.23 × 10 ⁻⁵	9.82 × 10 ⁻⁷	8.50 × 10 ⁻⁷
62	1.77 × 10 ⁻⁵	1.78 × 10 ⁻⁵	9.73 × 10 ⁻⁷	9.96 × 10 ⁻⁷
63	2.63 × 10 ⁻⁵	2.93 × 10 ⁻⁵	9.65 × 10 ⁻⁷	8.31 × 10 ⁻⁷
65	4.31 × 10 ⁻⁵	4.19 × 10 ⁻⁵	9.48 × 10 ⁻⁷	8.55 × 10 ⁻⁷

Tabla V. 4. 2. 3. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenida con el modelo de calibración PLSC (calibrado B) con 84 potenciales en presencia de Cd(II) y Al(III).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	84.08	84.77	88.81
	2	99.15	98.89	94.97
	3	99.47	99.29	97.99
	4	99.73	99.46	98.20
	5	99.78	99.66	98.61
	6	99.82	99.67	98.89
	7	99.84	99.66	99.41
	8	99.92	99.47	99.47
Cromo VI	1	71.20	69.54	88.82
	2	92.11	85.27	90.19
	3	94.76	95.01	97.99
	4	99.22	99.11	98.28
	5	99.49	99.21	98.71
	6	99.58	99.29	99.27
	7	99.83	99.32	99.31
	8	99.87	99.40	99.46

(*) índice de las variables latentes.

Tabla V. 4. 2. 4. *Concentraciones reales y calculadas con el modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).*

Objeto	[Cromo III]/mol dm ⁻³		[Cromo VI]/mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
11	9.80 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁵	9.80 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁷
13	2.88 × 10 ⁻⁵	2.80 × 10 ⁻⁵	9.62 × 10 ⁻⁸	9.80 × 10 ⁻⁸
14	3.81 × 10 ⁻⁵	4.08 × 10 ⁻⁵	9.52 × 10 ⁻⁸	7.61 × 10 ⁻⁸
15	4.72 × 10 ⁻⁵	4.82 × 10 ⁻⁵	9.43 × 10 ⁻⁸	9.09 × 10 ⁻⁸
21	9.62 × 10 ⁻⁵	7.83 × 10 ⁻⁶	2.88 × 10 ⁻⁸	2.79 × 10 ⁻⁷
23	2.83 × 10 ⁻⁵	2.65 × 10 ⁻⁵	2.83 × 10 ⁻⁷	2.65 × 10 ⁻⁷
24	3.74 × 10 ⁻⁵	3.72 × 10 ⁻⁵	2.80 × 10 ⁻⁷	2.94 × 10 ⁻⁷
25	4.63 × 10 ⁻⁵	4.66 × 10 ⁻⁵	2.78 × 10 ⁻⁷	3.02 × 10 ⁻⁷
31	9.43 × 10 ⁻⁶	8.71 × 10 ⁻⁶	4.72 × 10 ⁻⁷	4.64 × 10 ⁻⁷
33	2.78 × 10 ⁻⁵	2.87 × 10 ⁻⁵	4.63 × 10 ⁻⁷	4.55 × 10 ⁻⁷
34	3.67 × 10 ⁻⁵	3.73 × 10 ⁻⁵	4.59 × 10 ⁻⁷	4.55 × 10 ⁻⁷
35	4.55 × 10 ⁻⁵	4.55 × 10 ⁻⁵	4.55 × 10 ⁻⁷	4.64 × 10 ⁻⁷
41	9.26 × 10 ⁻⁶	9.37 × 10 ⁻⁶	6.48 × 10 ⁻⁷	6.68 × 10 ⁻⁷
43	2.73 × 10 ⁻⁵	2.75 × 10 ⁻⁵	6.36 × 10 ⁻⁷	6.66 × 10 ⁻⁷
44	3.60 × 10 ⁻⁵	3.54 × 10 ⁻⁵	6.31 × 10 ⁻⁷	6.10 × 10 ⁻⁷
45	4.46 × 10 ⁻⁵	4.39 × 10 ⁻⁵	6.25 × 10 ⁻⁷	6.29 × 10 ⁻⁷
51	9.09 × 10 ⁻⁶	1.09 × 10 ⁻⁵	8.18 × 10 ⁻⁷	8.37 × 10 ⁻⁷
53	2.68 × 10 ⁻⁵	2.59 × 10 ⁻⁵	8.04 × 10 ⁻⁷	8.06 × 10 ⁻⁷
54	3.54 × 10 ⁻⁵	3.22 × 10 ⁻⁵	7.96 × 10 ⁻⁷	8.22 × 10 ⁻⁷
55	4.39 × 10 ⁻⁵	4.39 × 10 ⁻⁵	7.89 × 10 ⁻⁷	7.69 × 10 ⁻⁷
61	8.93 × 10 ⁻⁶	1.09 × 10 ⁻⁵	9.82 × 10 ⁻⁷	9.43 × 10 ⁻⁷
63	2.63 × 10 ⁻⁵	2.83 × 10 ⁻⁵	9.65 × 10 ⁻⁷	9.69 × 10 ⁻⁷
65	4.31 × 10 ⁻⁵	4.20 × 10 ⁻⁵	9.48 × 10 ⁻⁷	9.35 × 10 ⁻⁷

Para este nuevo calibrado la primera variable latente está relacionada, tanto para el Cr(III) como para el Cr(VI), con las direcciones de variabilidad de las propias variables predictoras, de ahí que al representar los loadings estos reproduzcan la forma de lo que sería un voltamperograma global medio (figura V. 4. 2. 14 (a, b)).

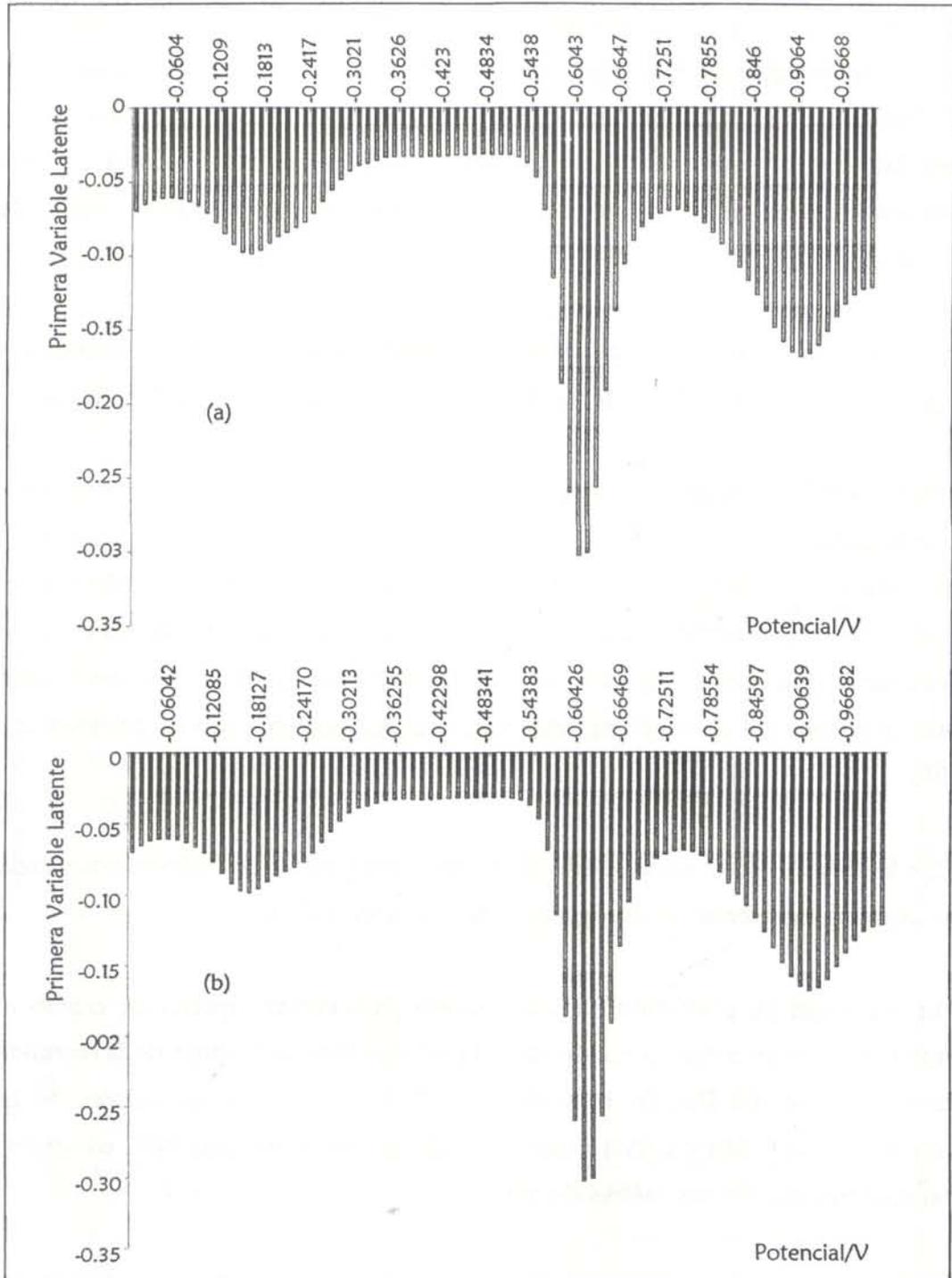


Figura V. 4. 2. 14. Loadings de la primera variable latente del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales en presencia de Cd(II) y Al(III):
 (a) Para Cr(VI). (b) Para Cr(III).

Los scores de la primera variable latente frente a la segunda para Cr(VI) se representan en la figura V. 4. 2. 15(a) y los correspondientes a la tercera variable se representan frente a los de la primera en la figura V. 4. 2. 15 (b). La segunda y tercera variables latentes son necesarias para mejorar el modelo construido con la primera variable latente.. Los loadings correspondientes a estas variables se representan en la figura V. 4. 2. 16.

El resto de las variables latentes parecen modelar muestras u objetos concretos, los loadings y scores correspondientes se muestran en las figuras V. 4. 2. 17 y V. 4. 2. 18.

Para el Cr(III) la figura V. 4. 2. 19 muestra el plano en el que se representan los scores correspondientes a la primera variable latente frente a los de la segunda variable. Estas dos variables explican mayor varianza en predicción que para el caso del Cr(VI). Los loadings correspondientes a la segunda variable que supone el 15.12 % e la varianza en predicción se reflejan en la figura V. 4. 2. 20. Podemos ver que estos adquieren valor negativo en la zona del voltamperograma cuya intensidad aumenta con la concentración de Cr(III).

Los loadings y scores para el resto de las variables latentes del calibrado realizado para el Cr(III) se representan en las figuras V. 4. 2. 21 y V. 4. 2. 22.

La capacidad de predicción de este modelo para ambas especies de cromo se confirmó aplicando los modelos construidos al conjunto test. La varianza de la regresión se evaluó a través del SEP. En la tabla V. 4. 2. 14 se reflejan los valores de las concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) reales y calculadas con el modelo PLSC construido para las muestras test con sus valores del SEP.

Podemos concluir que es posible llevar a cabo la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como agente complejante y utilizando un método de regresión multivariante PLS con validación cruzada total en presencia de Cd(II) y Al(III).

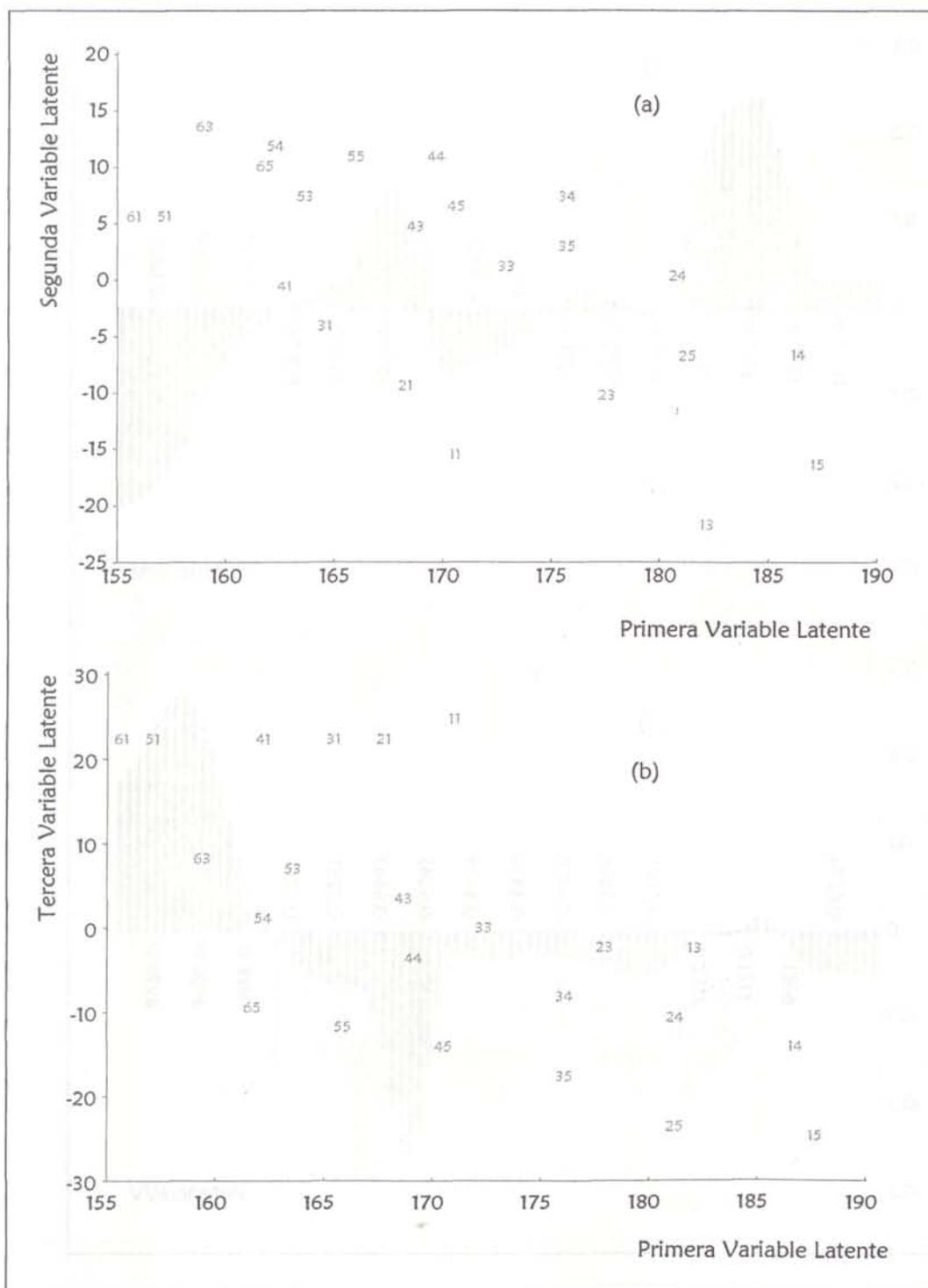


Figura V. 4. 2. 15. Scores de las variables latentes del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(VI) en presencia de Cd(II) y Al(III):

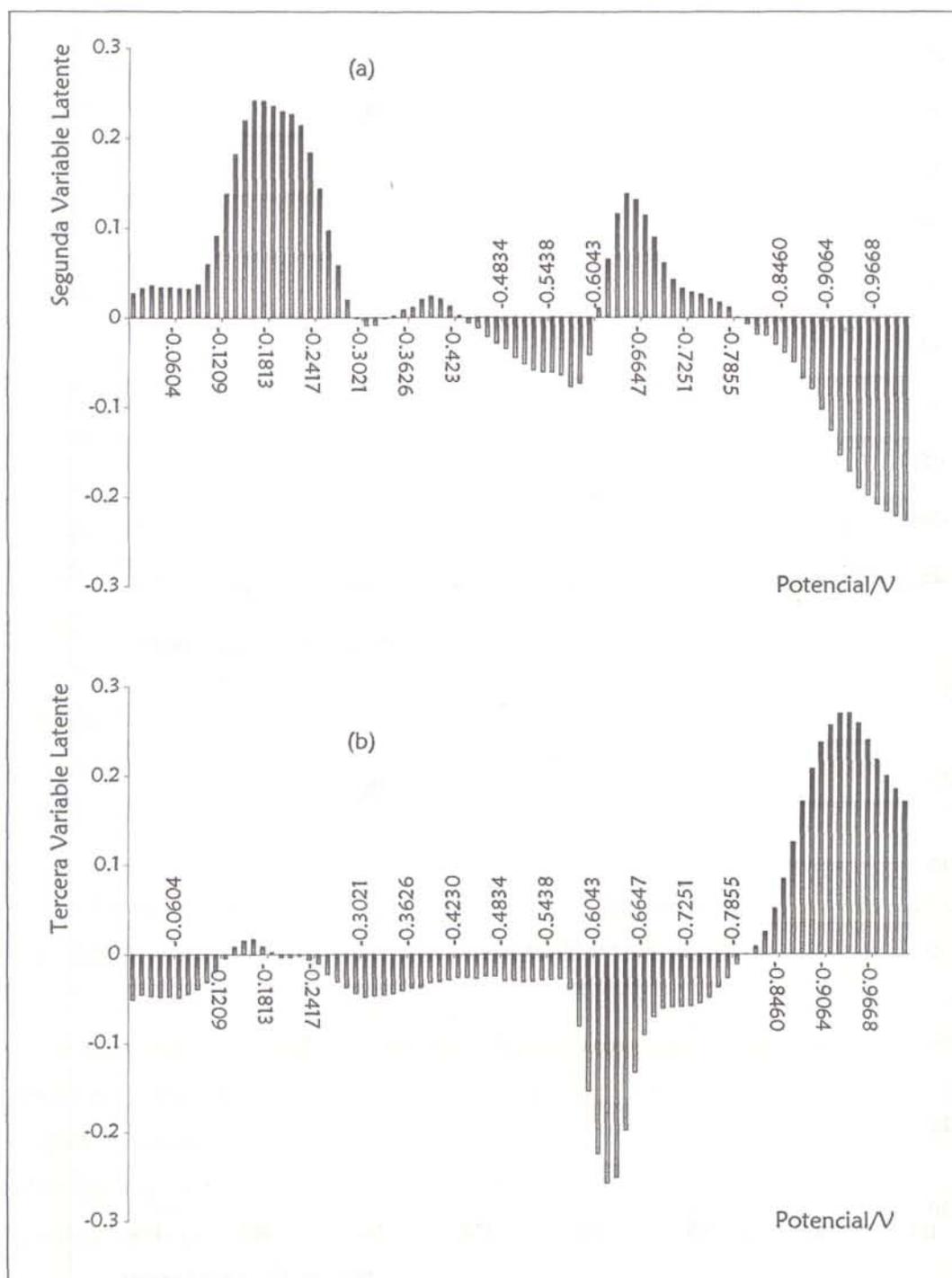


Figura V. 4. 2. 16. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(VI) en presencia de Cd(II) y Al(III)

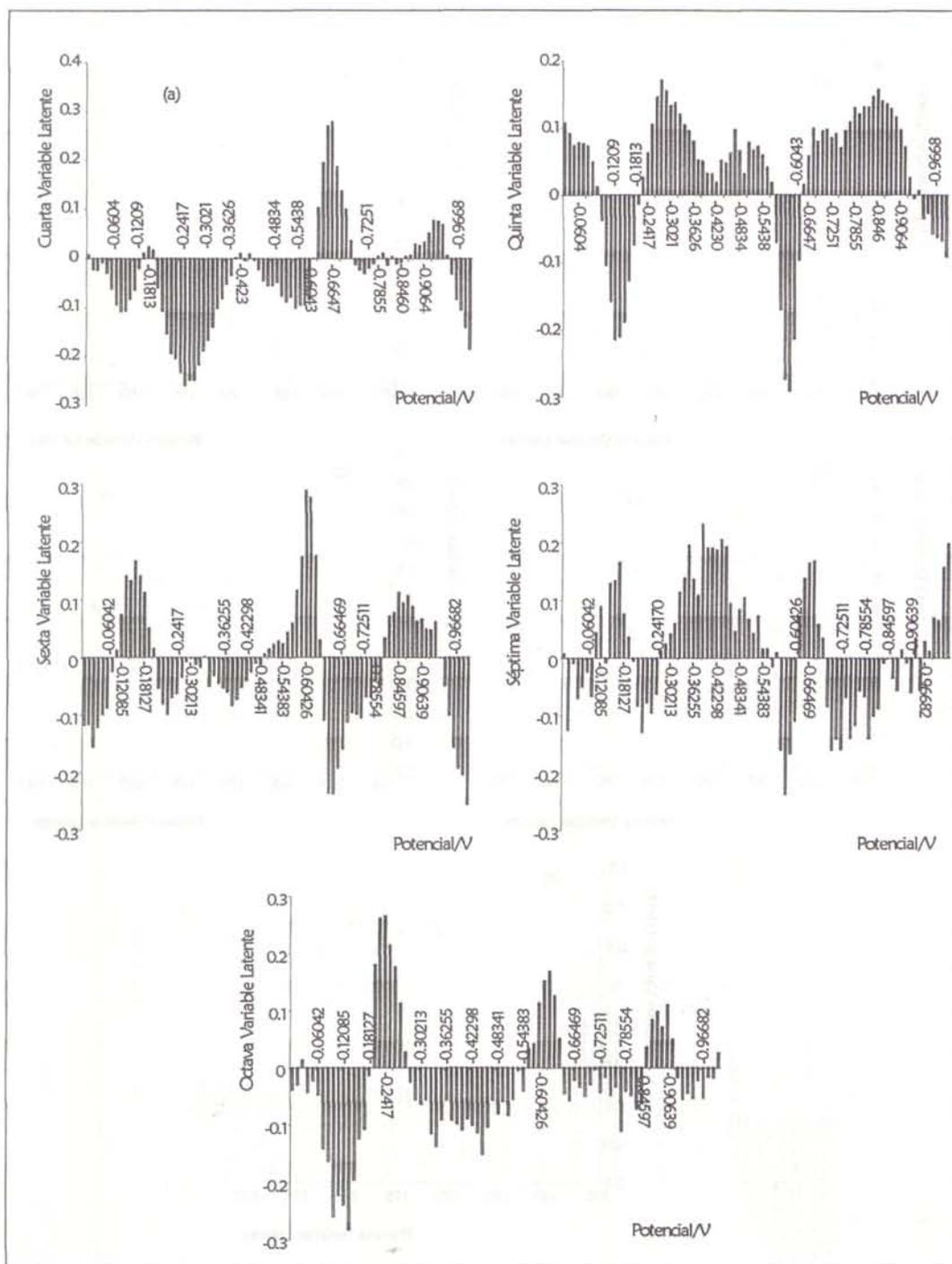


Figura V. 4. 2. 17. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(VI) en presencia de Cd(II) y Al(III):

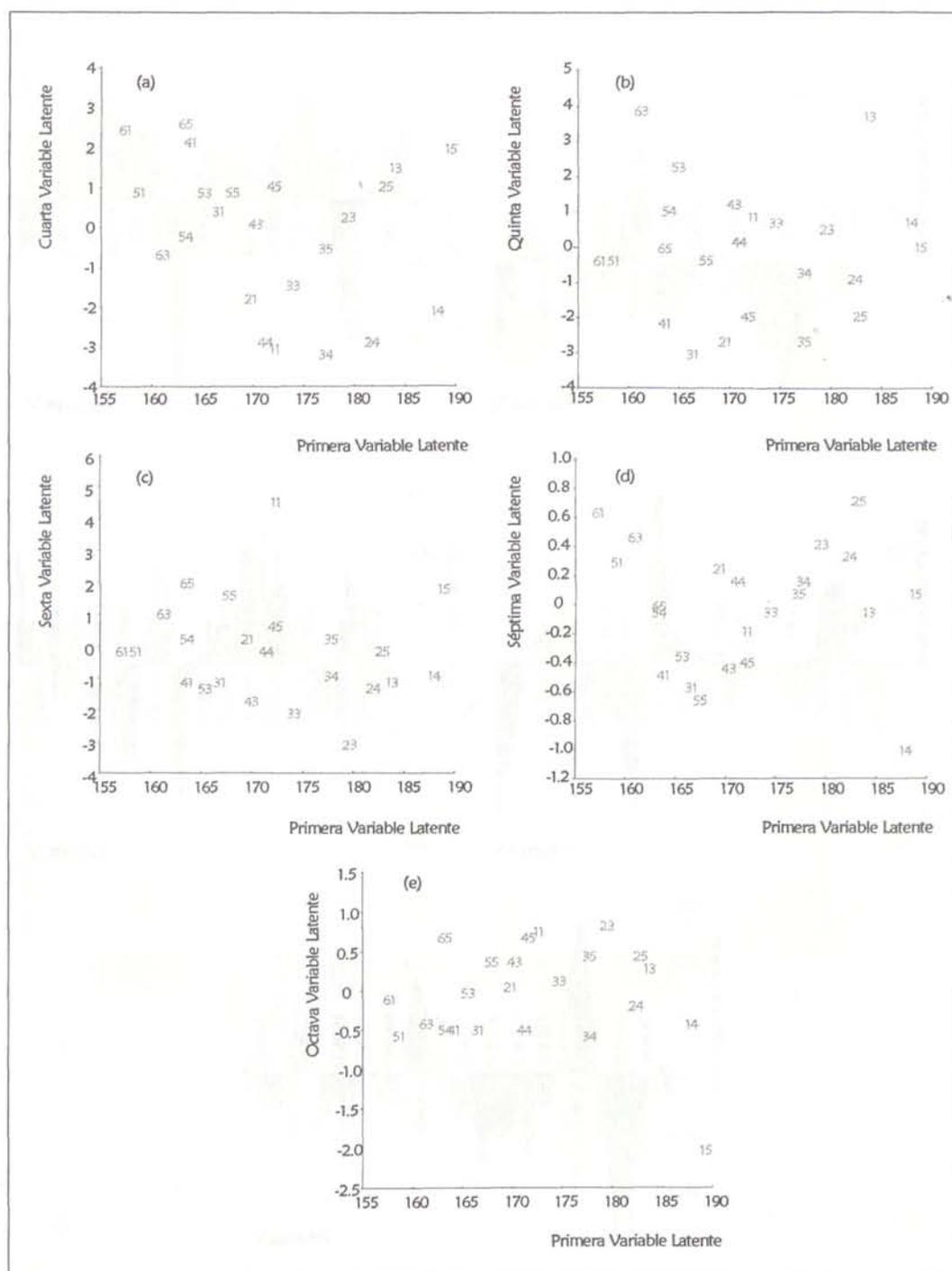


Figura V. 4. 2. 18. Scores de las variables latentes del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(VI) en presencia de Cd(II) y Al(III).

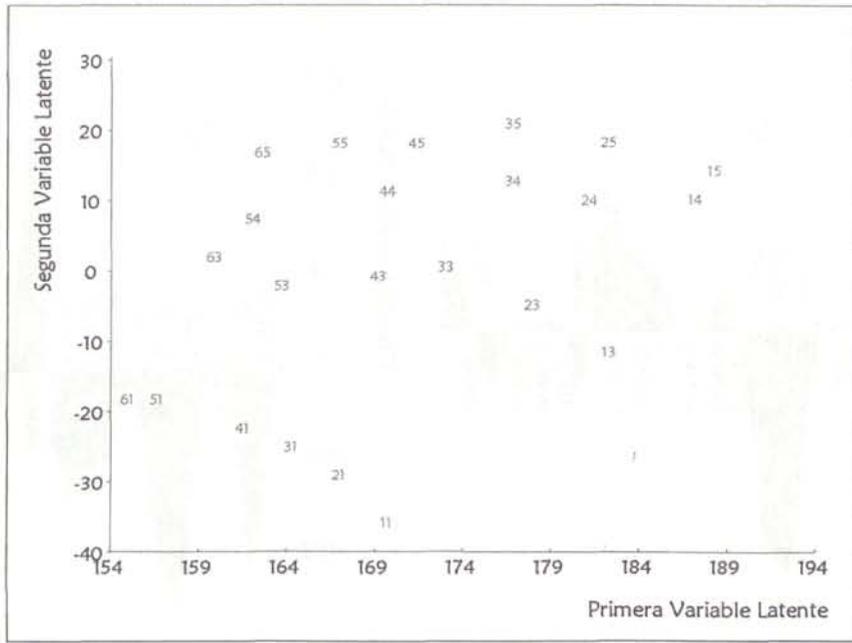


Figura V. 4. 2. 19. Scores de la primera y segunda variables latentes del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(III) en presencia de Cd(II) y Al(III).

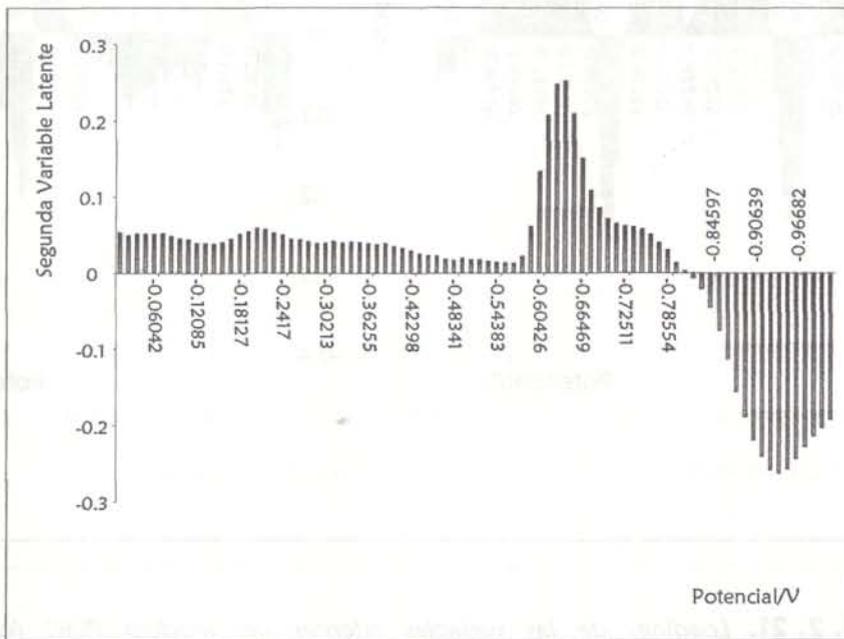


Figura V. 4. 2. 20. Loadings de la segunda variable latente del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(III) en presencia de Cd(II) y Al(III).

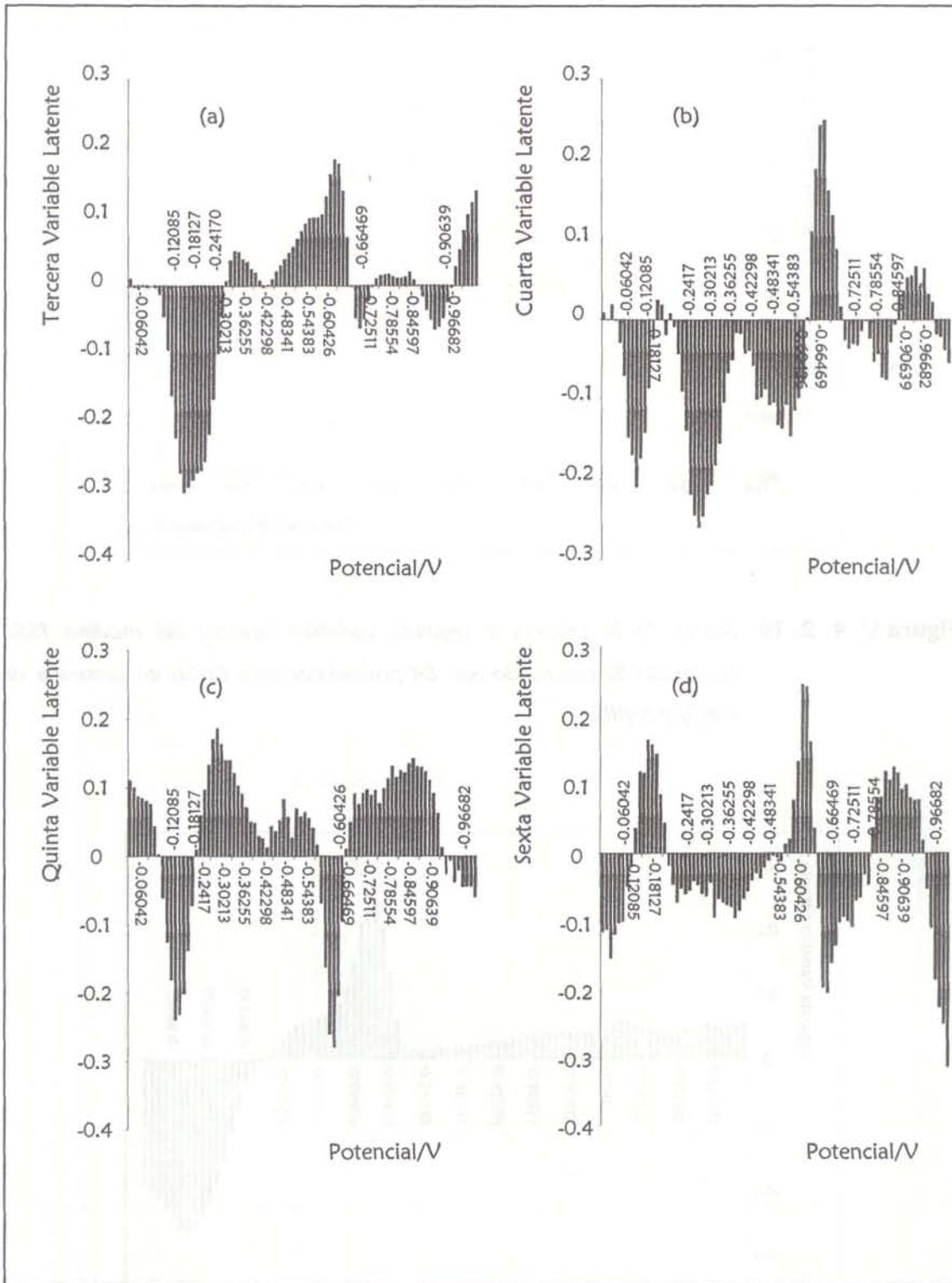


Figura V. 4. 2. 21. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(III) en presencia de Cd(II) y Al(III):

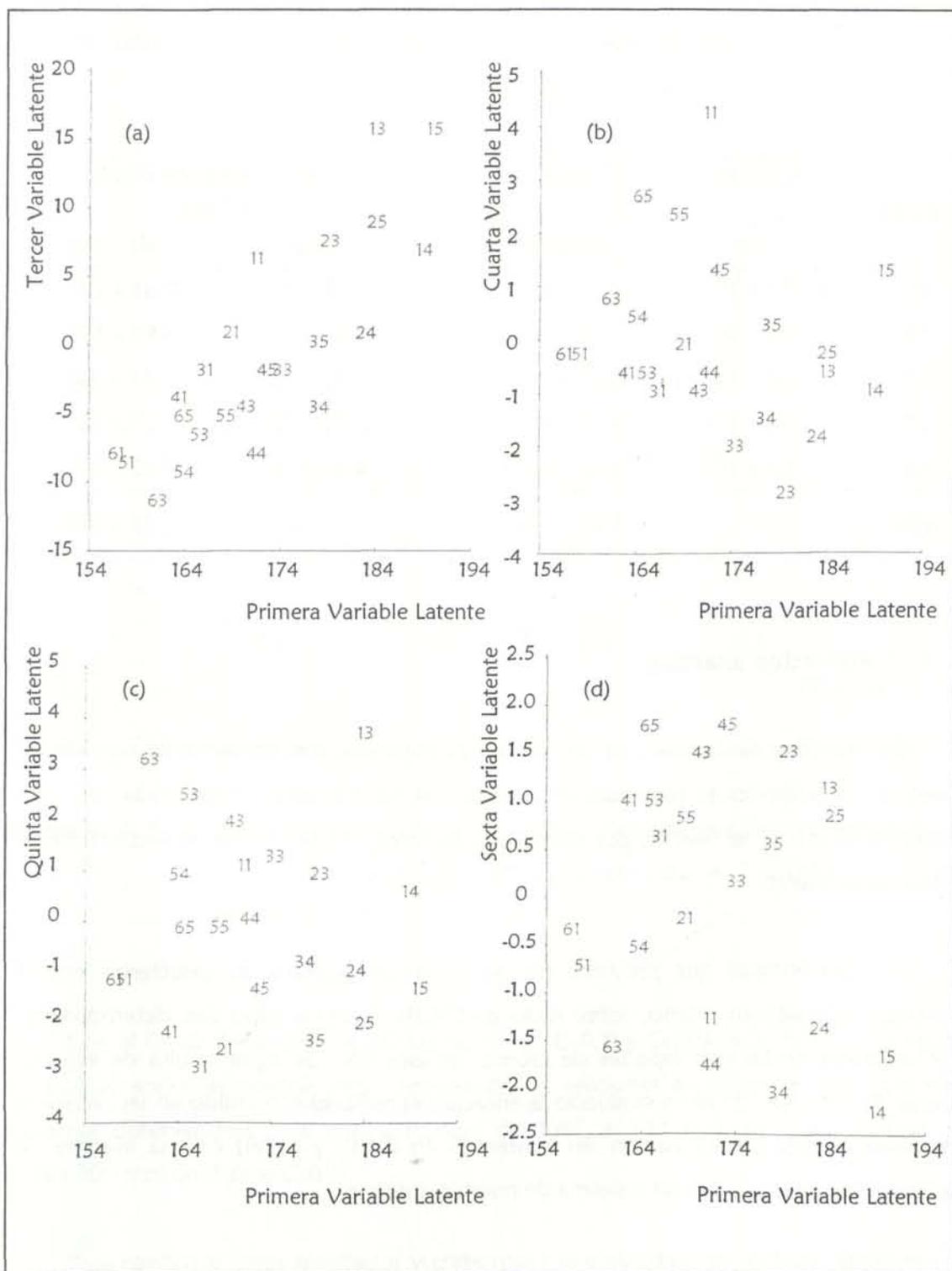


Figura V. 4. 2. 22. Scores de las variables latentes del modelo PLSC (calibrado B) construido con 84 potenciales para Cr(III) en presencia de Cd(II) y Al(III).

Tabla V. 4. 2. 4. Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLSC construido con 84 variables para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV con PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).

Objeto	Concentración de Cr(VI)/ mol dm ⁻³		Concentración de Cr(III)/ mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
t1	7.95×10^{-7}	7.86×10^{-7}	2.50×10^{-5}	2.51×10^{-5}
t2	3.74×10^{-7}	3.71×10^{-7}	2.80×10^{-5}	3.19×10^{-5}
t3	5.50×10^{-7}	5.82×10^{-7}	2.75×10^{-5}	2.93×10^{-5}
t4	3.70×10^{-7}	3.87×10^{-7}	3.70×10^{-5}	3.97×10^{-5}
t5	7.08×10^{-7}	7.01×10^{-7}	4.42×10^{-5}	4.22×10^{-5}
SEP		1.70×10^{-8}		2.77×10^{-6}

V. 4. 3. Aplicación analítica.

Los vertidos realizados por las diferentes empresas son actualmente una de las mayores preocupaciones teniendo en cuenta que la legislación exige cada vez más controles. El cromo es vertido por numerosas empresas entre las que se encuentran las industrias peleteras.

El agua residual que proviene de las industrias peleteras se caracteriza por el contenido elevado en cromo, sobre todo de Cr(III). Llevar a cabo una determinación por separado de las dos especies de cromo en este tipo de agua resulta de especial interés. En este sentido se ha evaluado la eficacia del método construido en las secciones anteriores para la determinación del contenido en Cr(III) y Cr(VI) en una muestra de agua residual de una empresa peletera de nuestro entorno.

La respuesta voltamperométrica que se obtiene para este tipo de agua residual en presencia del agente complejante aparece reflejada en la figura V. 4. 3. 1. Dicha respuesta se diferencia de la obtenida para muestras sintéticas en un pico voltamperométrico de intensidad elevada a un potencial de -0.45 V.

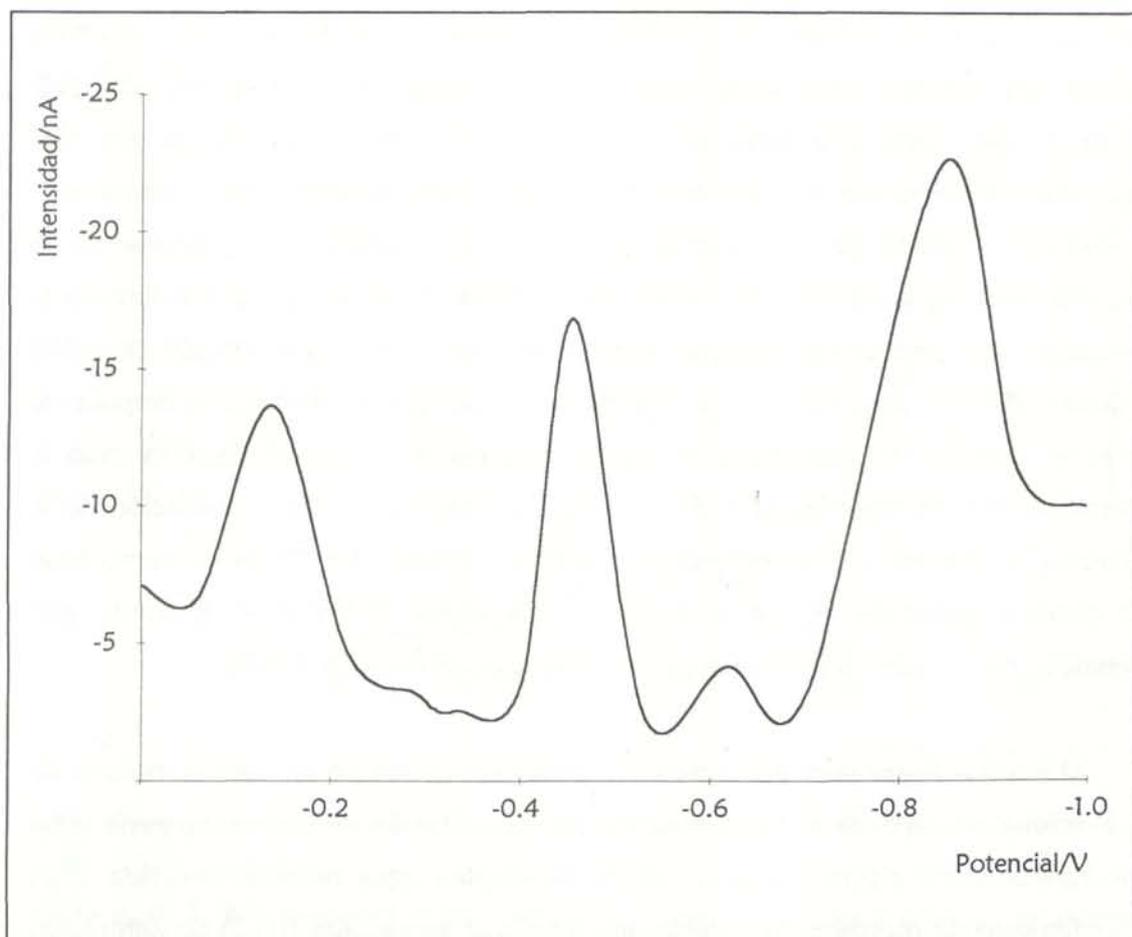


Figura V. 4. 3. 1. Voltamperograma obtenido mediante DPAdSV para una muestra de agua residual de peletera. $pH = 5.5$; $t_{dep} = 100$ s; $E_{dep} = 0$ V; $[PCV] = 5 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} .

Con el fin de determinar la concentración de Cr(VI) y Cr(III) en la muestra de agua residual se aplicó el modelo PLSC construido en secciones anteriores a este tipo de muestras obteniéndose una concentración de 1.42×10^{-6} mol m^{-3} para Cr(VI) y 4.96×10^{-4} mol dm^{-3} para Cr(III).

Para confirmar estos resultados y comprobar la viabilidad del método aplicado se llevó a cabo la especiación de cromo en la muestra de agua residual mediante dos métodos electroquímicos tradicionales realizando calibrados univariantes.

El primero de ellos consiste en la determinación de cromo mediante DPAdSV empleando DTPA como agente complejante [28]. El DTPA es capaz de formar un complejo con el Cr(III) capaz de adsorberse en el electrodo de mercurio y reducirse

dando un pico a un potencial de -1.22 V. El complejo puede formarse con el Cr(III) presente en el medio y con el Cr(III) procedente de la reducción electroquímica el Cr(VI) que tiene lugar durante la etapa de acumulación. El complejo que forma el Cr(III) presente en el medio con el DTPA deja de ser electroquímicamente activo transcurridos 30 minutos mientras que el complejo formado por el Cr(III) que proviene de la reducción electroquímica del Cr(VI) se mantiene estable, de modo, que puede llevarse la especiación de cromo en varias etapas: primero se determina la concentración de Cr(VI) mediante DPAdSV, para ello se deja transcurrir un tiempo de 30 minutos después de poner en contacto la muestra con el agente complejante y antes de llevar a cabo la determinación voltamperométrica. En una segunda etapa se realiza la oxidación de la muestra y se procede a la determinación mediante DPAdSV con DTPA el cromo total que ahora se encuentra en forma de Cr(VI). Finalmente el Cr(III) se determina por diferencia entre el valor calculado de cromo total y el obtenido de Cr(VI).

Al intentar seguir estos pasos para la especiación de cromo en nuestra muestra de agua residual no digerida nos encontramos con la limitación de que no aparecía señal voltamperométrica alguna aunque, cuando se empleó agua residual sometida a un procedimiento de digestión, se obtenía una señal que aumentaba con la concentración de cromo tal y como muestra la figura V. 4. 3. 2; la presencia de materia orgánica en nuestra muestra interfiere entonces en la determinación de cromo empleando DTPA como complejante, de modo que este procedimiento solamente nos permitirá la determinación del contenido total de cromo, ya que el proceso de digestión produce la oxidación de todo el posible Cr(III) presente en la muestra a Cr(VI).

La digestión del agua residual se llevó a cabo mediante radiación UV de 3 ml de muestra a la que se añadió idéntico volumen de agua oxigenada y $100 \mu\text{l}$ de NH_4OH para mantener un pH básico y evitar la formación del compuesto volátil CrO_2Cl_2 que podría causar pérdidas [37]. El tiempo de irradiación fue de 4 h.

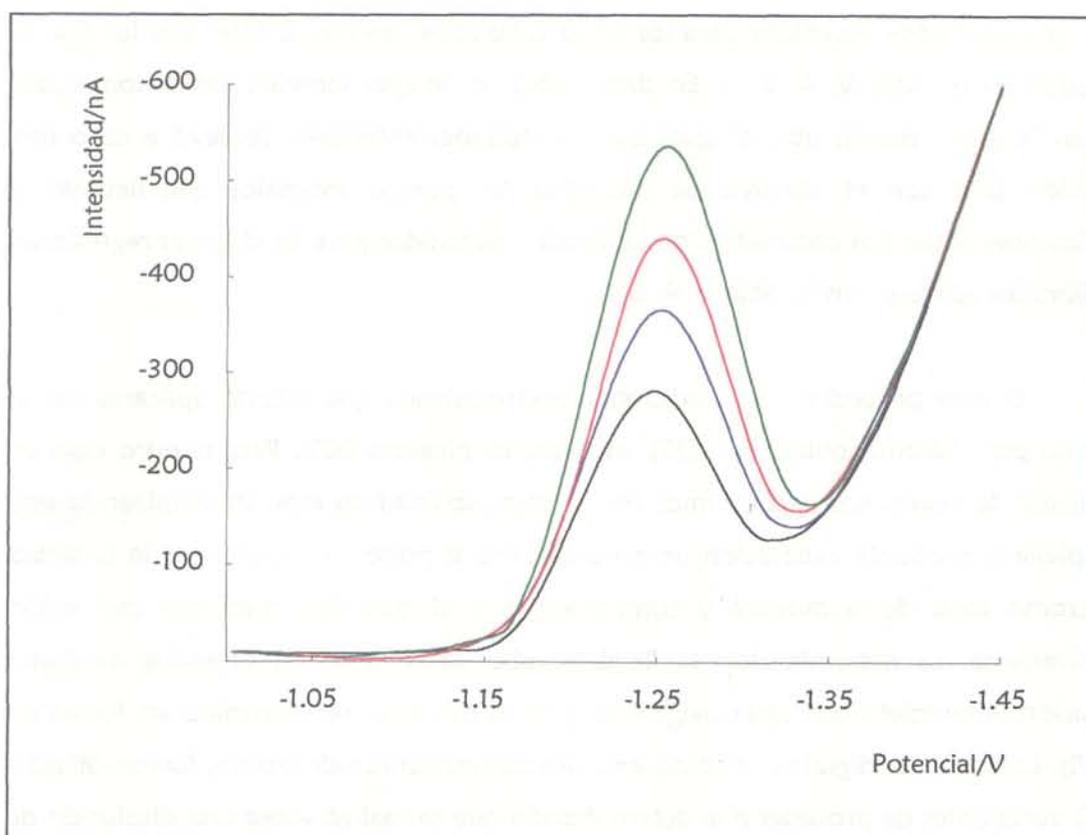


Figura v. 4. 3. 2. Respuesta voltamperometrica obtenida en agua residual de peletera mediante DPAdSV empleando DTPA como complejante:

— $[Cr(VI)] = 0$; — $[Cr(VI)] = 9.9 \times 10^{-9}$, — $[Cr(VI)] = 1.96 \times 10^{-8}$,
— $[Cr(VI)] = 2.91 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

La determinación del contenido en cromo total se llevó a cabo mediante adición estándar. Las muestra de agua residual fue diluida 1000 veces una vez digerida debido a su alto contenido en cromo. Se llevaron a cabo cinco calibrados distintos realizando adiciones de una disolución $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cr(VI) sobre una disolución de 20 ml que contenía 2 ml de agua residual digerida, una vez diluida y de concentración 0.5 mol dm^{-3} de nitrato potásico, que actúa como agente catalizador aumentando considerablemente la sensibilidad [28, 29]. Las condiciones experimentales empleadas fueron: potencial de acumulación, -1.0 V; tiempo de acumulación, 100 s; pH, 6 y concentración de complejante, 0.04 mol dm^{-3} . Estas condiciones experimentales fueron obtenidas con anterioridad en nuestro laboratorio empleando la metodología del diseño de experimentos como las óptimas para la determinación de cromo en medio acuoso mediante DPAdSV empleando DTPA como agente complejante [155].

Los resultados obtenidos para los cinco calibrados llevados a cabo son los que se muestran en la tabla V. 4. 3. 4. En dicha tabla se reflejan también los denominados puntos "outlier" puesto que, al igual que en secciones anteriores, se llevó a cabo una regresión LMS con el objetivo de encontrar los puntos anómalos que llevarán a conclusiones falsas. Los parámetros de calibración obtenidos para las distintas regresiones y calibrados aparecen en la tabla V. 4. 3. 6.

El otro procedimiento tradicional electroquímico que intentó aplicarse fue el descrito por Vukomanovic y col. [51], es decir, empleando PCV. Para nuestro caso en particular de nuevo nos encontramos con la imposibilidad de especificar empleando este complejante mediante calibración univariante pero si podemos determinar la cantidad de cromo total de la muestra y compararlo con el obtenido mediante calibración multivariante. La determinación se llevó a cabo sobre muestras digeridas mediante radiación ultravioleta con agua oxigenada y el cromo total se determinó en forma de Cr(VI). Las muestras digeridas, debido a su elevado contenido de cromo, fueron diluidas 1000 veces antes de proceder a la determinación que se realizó sobre una disolución de 20 ml que contenía 2 ml de agua residual en tampón Britton-Robinson (pH 5.5), las condiciones experimentales fueron las obtenidas en el apartado V. 3 mediante diseño de experimentos (E_{dep} , 0 V; t_{dep} , 100 s; [PCV], 5×10^{-6} mol dm⁻³).

Los resultados obtenidos de los cinco calibrados realizados mediante adición estándar son los que se reflejan en la tabla V. 4. 3. 5. Una calibración LMS previa a la calibración por mínimos cuadrados, LS, permitió detectar los denominados puntos "outlier". Los parámetros de calibración de las distintas regresiones y para los diferentes calibrados se muestran en la tabla V. 4. 3. 7.

Rendimiento del proceso de digestión.

Con el objetivo de expresar la cantidad de cromo presente en el agua residual de peletera de acuerdo con la Guía Eurachem [162], diez muestras sintéticas de concentración 5×10^{-4} mol dm⁻³ de Cr(VI) fueron analizadas mediante DPAdSV con los dos complejantes (PCV y DTPA). Cinco de ellas no fueron digeridas previamente, mientras que las otras cinco fueron sometidas a radiación UV. Las cantidades de cromo obtenidas mediante adición estándar en cada una de las dos situaciones se muestran en las tablas V. 4. 3. 8 y V. 4. 3. 9. La recuperación media para cinco muestras fue del 101.80 % con un RSD de 6.24/101.80 para el DTPA y del 99.90 % con un RSD de

3.42/99.90 para el PCV. Esto nos lleva a un valor estimado del factor de recuperación (F) de

$$F = \left(\frac{100}{101.80} \right) \pm \frac{(6.24/101.80)}{\sqrt{5}} = 0.98 \pm 0.03$$

para el DTPA y

$$F = \left(\frac{100}{99.90} \right) \pm \frac{(3.42/99.90)}{\sqrt{5}} = 1.00 \pm 0.01$$

para el PCV.

La concentración de cromo en la muestra de agua residual tras el proceso de digestión viene dada por la siguiente expresión [162]:

$$C_{Cr \text{ agua residual}} = C_{Cr \text{ encontrada}} \times F \pm u_T \quad (15)$$

el modo de calcular u_T ya ha sido descrito en la sección III. 4. 2.

Los resultados obtenidos con los diferentes modelos se reflejan en la tabla V. 4. 3. 10. En dicha tabla se muestra también el valor del contenido total de cromo obtenido mediante espectroscopía de absorción atómica con cámara de grafito. A la vista de los resultados obtenidos podemos concluir que nuestro método permite la determinación de cromo en agua residual de peletera al obtenerse resultados similares, en términos de concentración total, con otras técnicas. Además permite llevar a cabo la especiación en dicha muestra, lo cual resulta inviable con otros métodos electroquímicos más frecuentemente empleados [29].

Tabla V. 4. 3. 4. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en agua residual de peletera digerida.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er} Calibrado	2 ^o Calibrado	3 ^{er} Calibrado	4 ^o Calibrado	5 ^o Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	242.81	227.42	239.68	226.65	228.58
1	4.97 × 10 ⁻⁹	291.35	282.34	287.23	267.24	262.15
2	9.90 × 10 ⁻⁹	352.41*	327.45	333.57	312.57	310.26
3	1.48 × 10 ⁻⁸	371.25	364.58	372.26	361.29	353.67
4	1.96 × 10 ⁻⁸	418.25	415.31	416.97	410.37	394.31
5	2.44 × 10 ⁻⁸	451.37	452.37	463.12	443.24	431.26
6	2.91 × 10 ⁻⁸	509.50	479.31	507.26	492.61	499.31*
7	3.38 × 10 ⁻⁸	547.31	540.13	549.37	532.16	524.12
8	3.85 × 10 ⁻⁸	592.34	591.25	584.31	573.26	562.37
9	4.31 × 10 ⁻⁸	635.21	627.34	629.34	621.54	610.26
10	4.75 × 10 ⁻⁸	681.23	665.30	671.24	670.28*	647.56
11	5.21 × 10 ⁻⁸	715.24	715.28	726.54*	721.30*	697.30

* Puntos "outlier"

Tabla V. 4. 3. 5. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con PCV como complejante en agua residual de peletera digerida.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er} Calibrado	2 ^o Calibrado	3 ^{er} Calibrado	4 ^o Calibrado	5 ^o Calibrado
		Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA	Intensidad/ nA
0	—	3.53	2.82	3.14	2.50	2.75
1	4.97 × 10 ⁻⁹	4.32	3.41	3.79	3.03	3.35
2	9.90 × 10 ⁻⁹	5.02	4.02	4.43	3.54	3.98
3	1.48 × 10 ⁻⁸	5.76	4.62	5.15*	4.12	4.58
4	1.96 × 10 ⁻⁸	6.49	5.17	5.64	4.68	5.19
5	2.44 × 10 ⁻⁸	7.15	5.76	6.32	5.14	5.69
6	2.91 × 10 ⁻⁸	7.85	6.33	7.05*	5.69	6.29
7	3.38 × 10 ⁻⁸	8.62	6.95*	7.68*	6.35*	6.81
8	3.85 × 10 ⁻⁸	9.26	7.43	8.15	6.71	7.39
9	4.31 × 10 ⁻⁸	10.01	7.98	8.73	7.25	7.92
10	4.75 × 10 ⁻⁸	10.74*	8.54	9.32	7.89*	8.87*
11	5.21 × 10 ⁻⁸	11.67*	9.15*	9.98*	8.22	9.15*

* Puntos "outlier"

Tabla V. 4. 3. 6. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con DTPA en agua residual de peletera digerida.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	12	12	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.033	9.062	9.146 ± 0.225
Tno. Indep. (nA)	244.824	243.021	240.011 ± 7.271
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	8.093		5.356
Nº de datos	12	12	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.189	9.291	9.189 ± 0.295
Tno. Indep. (nA)	230.664	227.387	230.664 ± 9.171
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	7.490		7.490
Nº de datos	12	12	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.142	8.998	9.027 ± 0.115
Tno. Indep. (nA)	239.639	243.523	241.499 ± 3.271
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.549		2.536
Nº de datos	12	12	10
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.378	9.012	9.147 ± 0.194
Tno. Indep. (nA)	221.023	225.269	224.574 ± 4.997
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.102		3.653
Nº de datos	12	12	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.026	9.010	9.012 ± 0.207
Tno. Indep. (nA)	221.082	219.825	220.054 ± 6.473
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	7.048		5.171

Tabla V. 4. 3. 7. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) con PCV en agua residual de peletera digerida.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	12	12	10
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.153	0.147	0.149 ± 0.002
Tno. Indep. (nA)	3.492	3.591	3.545 ± 0.042
Coef. de determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.091		0.031
Nº de datos	12	12	10
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.121	0.120	0.120 ± 6 x 10 ⁻⁴
Tno. Indep. (nA)	2.818	2.819	2.826 ± 0.017
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.027		0.013
Nº de datos	12	12	8
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.131	0.130	0.130 ± 0.001
Tno. Indep. (nA)	3.154	3.139	3.135 ± 0.031
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.060		0.021
Nº de datos	12	12	10
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.112	0.110	0.110 ± 0.001
Tno. Indep. (nA)	2.471	2.501	2.484 ± 0.030
Coef. de determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.062		0.023
Nº de datos	12	12	10
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	0.123	0.118	0.120 ± 0.002
Tno. Indep. (nA)	2.730	2.829	2.781 ± 0.042
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.107		0.031

Tabla V. 4. 3. 8. Resultados de los ensayos de recuperación realizados en muestras digeridas y sin digerir empleando DTPA como complejante. $[Cr(VI)]$ añadida = 5×10^{-4} mol dm⁻³.

	[Cr(VI)]encontrada /mol dm ⁻³		Recuperación	
	Sin digestión	Con digestión	Sin digestión	Con digestión
	5.38×10^{-4}	5.10×10^{-4}	107.6 %	102.0 %
	4.85×10^{-4}	4.90×10^{-4}	97.0 %	98.0 %
	5.19×10^{-4}	5.63×10^{-4}	103.8 %	112.6 %
	4.95×10^{-4}	4.90×10^{-4}	99.0 %	98.0 %
	5.36×10^{-4}	4.93×10^{-4}	107.2 %	98.6 %
\bar{x}	5.15×10^{-4}	5.09×10^{-4}	102.9 %	101.8 %
s	2.39×10^{-5}	3.15×10^{-5}	4.78	6.24
RSD	0.05	0.06	0.05	0.06

Tabla V. 4. 3. 9. Resultados de los ensayos de recuperación realizados en muestras digeridas y sin digerir empleando PCV como complejante. $[Cr(VI)]$ añadida = 5×10^{-4} mol dm⁻³.

	[Cr(VI)]encontrada /mol dm ⁻³		Recuperación	
	Sin digestión	Con digestión	Sin digestión	Con digestión
	4.84×10^{-4}	5.18×10^{-4}	96.8 %	103.6 %
	5.05×10^{-4}	4.87×10^{-4}	101.0 %	97.4 %
	5.40×10^{-4}	4.89×10^{-4}	108.0 %	97.8 %
	5.03×10^{-4}	5.19×10^{-4}	100.6 %	103.8 %
	5.38×10^{-4}	4.86×10^{-4}	107.6 %	97.2 %
\bar{x}	5.15×10^{-4}	4.99×10^{-4}	102.8 %	99.9 %
s	2.42×10^{-5}	1.71×10^{-5}	4.85	3.42
RSD	0.05	0.03	0.05	0.03

Tabla V. 4. 3. 10. Resultados obtenidos para la concentración de Cr(III), Cr(VI) y cromo total con los diferentes métodos.

Método	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	[Cr(III)]/mol dm ⁻³	[Cr total]/mol dm ⁻³
PLSC	$1.42 \times 10^{-6} \pm 8.07 \times 10^{-8}$	$4.96 \times 10^{-4} \pm 5.14 \times 10^{-5}$	$4.97 \times 10^{-4} \pm 5.14 \times 10^{-5}$
DPAdSV con DTPA	—	—	$4.98 \times 10^{-4} \pm 5.08 \times 10^{-5}$
DPAdSV con PCV	—	—	$4.69 \times 10^{-4} \pm 2.80 \times 10^{-5}$
Absorción Atómica	—	—	$5.17 \times 10^{-4} \pm 4.73 \times 10^{-5}$

VI. 1. INTRODUCCIÓN.

Con el objetivo de mejorar el método de análisis para la determinación de Cromo en muestras sólidas de composición desconocida, se empleó como agente complejante para el Cromo un derivado de la triaza de triaminas, el cual se sintetizó en el laboratorio de química orgánica de la Universidad de Cundinamarca (UNICUNDINAMARCA) a partir de los reactivos de partida: 2,4,6-triaminotriazina (TAT) y ácido hidroxilico (HEDTA) (Figura VI.1).¹ El agente complejante se empleó en el método de análisis de Cromo en muestras sólidas de composición desconocida, a través de la reducción de un agente oxidante (Cr(VI) a Cr(III)) para formar el agente complejante (Figura VI.1).



Figura VI.1. Síntesis del agente complejante HEDTA a partir de TAT y H₂O₂.

El agente oxidante Cr(VI) se redujo con el agente reductor HEDTA para formar el agente oxidante Cr(III) y el agente reductor HEDTA se oxidó a HEDTA. Este agente oxidante se redujo con el agente reductor HEDTA para formar el agente oxidante Cr(III) y el agente reductor HEDTA se oxidó a HEDTA.

VI. DETERMINACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO HEDTA COMO AGENTE COMPLEJANTE.

VI. 1. INTRODUCCIÓN.

Con el objetivo de disminuir el límite de detección para la especiación de cromo mediante técnicas voltamperométricas, se intentó buscar un nuevo complejante para el cromo, que permitiese la formación de complejos susceptibles de ser adsorbidos en el electrodo de gota de mercurio y por lo tanto, su determinación mediante DPAdSV. El ácido *N* - (2-hidroxi-etilendiamino) - *N*, *N'*, *N'* - triacético también denominado HEDTA (figura VI. 1. 1) es un agente complejante del cromo que nunca ha sido empleado para su determinación mediante técnicas electroquímicas, aunque sí se ha demostrado ser un complejante eficaz para la determinación de cromo por otras técnicas [176].

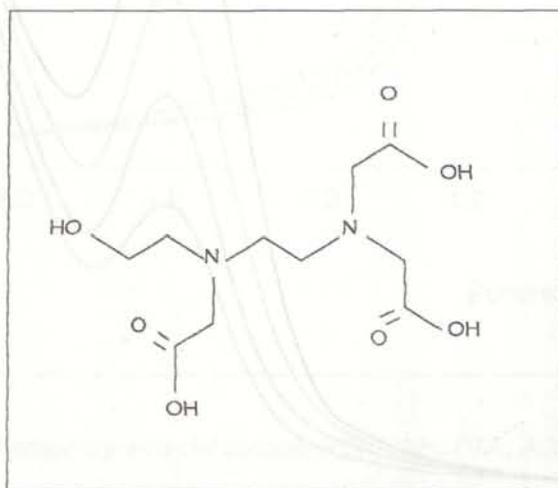


Figura VI. 1. 1. Ácido *N* - (2-hidroxi-etilendiamino) - *N*, *N'*, *N'* - triacético (HEDTA).

Adiciones de Cr(VI) a una disolución que contiene HEDTA dan lugar a la aparición de un pico de reducción a -1.27 V como puede verse en la figura VI. 1. 2. Dicho pico aumenta tanto con la concentración de Cr(VI) como con la de Cr(III) (figura VI. 1. 3); esto nos lleva a admitir, al igual que para complejantes como el DTPA [28, 29], TTHA [37, 38], Cupferrón [39] y PCV [51] entre otros, que dicho pico corresponde a la reducción electroquímica del complejo Cr(III)-HEDTA formado por el Cr(III) que proviene de la reducción del Cr(VI) durante la etapa de acumulación, así como, por el Cr(III) libre originalmente presente en el medio. No obstante se observa que la

sensibilidad es menor para el complejo formado a partir del Cr(III) libre presente en la disolución. Por otro lado, no se observa ningún otro pico de reducción lo que lleva a la conclusión de que bajo estas condiciones experimentales no tiene lugar la formación de un complejo entre el Cr(VI) y el HEDTA o que si se forma no es electroquímicamente activo.

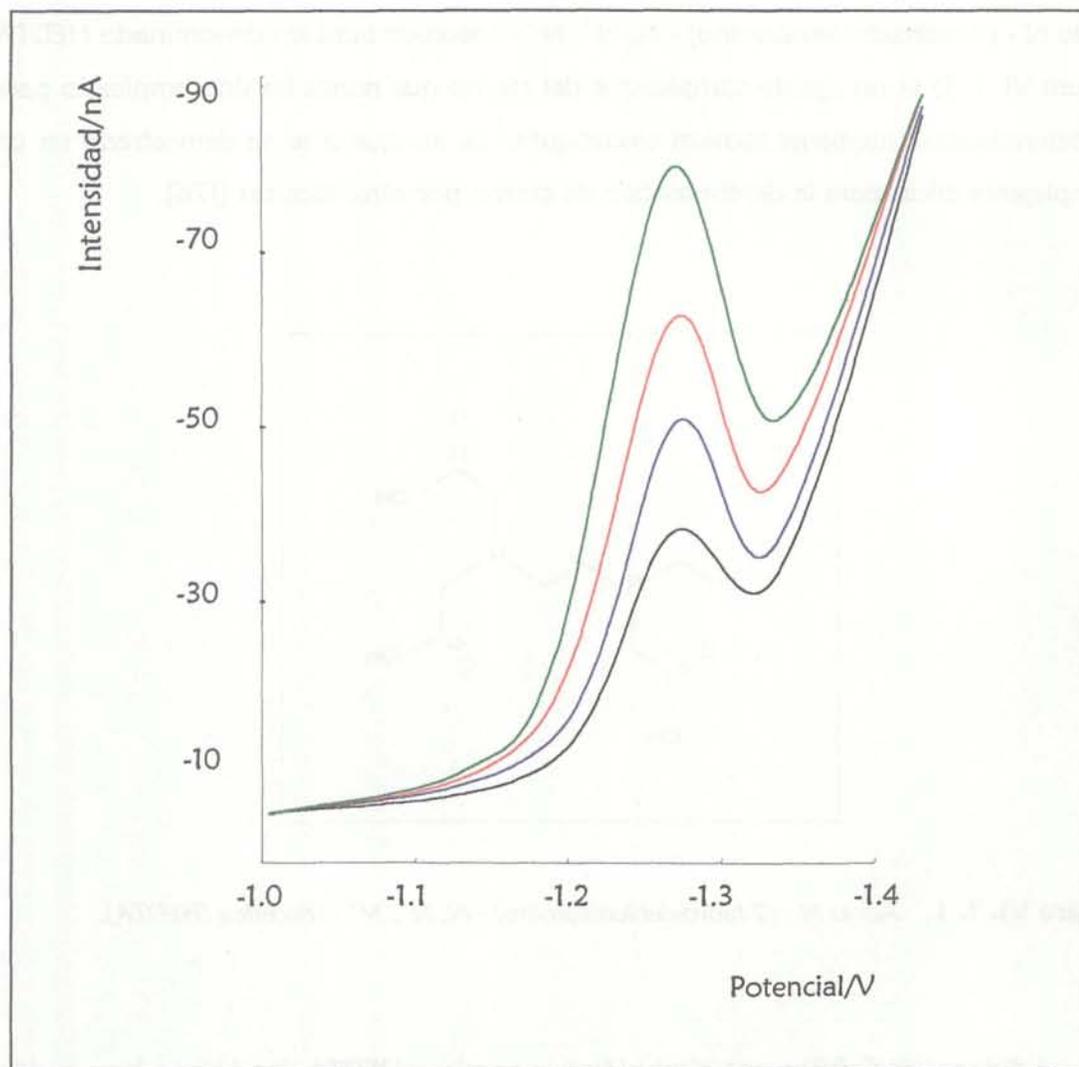


Figura VI. 1. 2. Voltamperograma del complejo Cr(III)-HEDTA; Adiciones de Cr(VI).

— [Cr(VI)] = 10⁻⁸; — [Cr(VI)] = 2 x 10⁻⁸; — [Cr(VI)] = 3 x 10⁻⁸;
— [Cr(VI)] = 4 x 10⁻⁸ mol dm⁻³;

$E_{dep} = -1.0$ V; $t_{dep} = 100$ s; [HEDTA] = 5 x 10⁻⁴ mol dm⁻³; pH = 6.

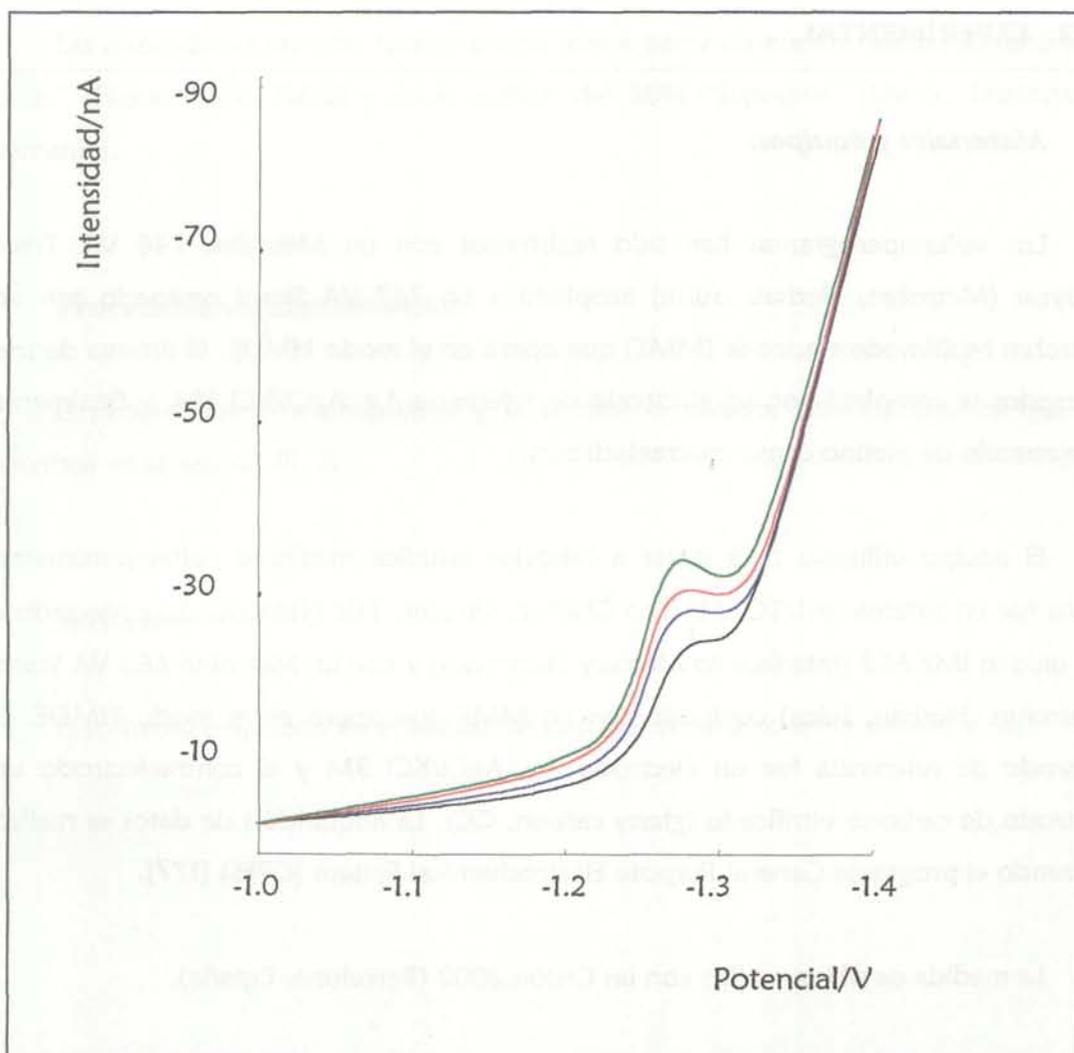


Figura VI. 1. 3. Voltamperograma del complejo Cr(III)-HEDTA; Adiciones de Cr(III).

— [Cr(III)] = 10; — [Cr(III)] = 2×10 ; — [Cr(III)] = 3×10 ;

— [Cr(III)] = $4 \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3}$;

$E_{dep} = -1.0 \text{ V}$; $t_{dep} = 100 \text{ s}$; [HEDTA] = $5 \times 10^4 \text{ mol dm}^{-3}$; pH = 6.

En esta sección se estudiará la viabilidad de la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando HEDTA y utilizando una regresión multivariante PLS. Se considerará también la posibilidad de utilizar dos complejantes conjuntamente con el fin de mejorar la capacidad de especiación y detección del sistema. Igualmente que en la sección anterior se estudiará la influencia de la presencia de interferentes en el medio y la aplicabilidad de los modelos construidos a la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) en muestras reales.

VI. 2. EXPERIMENTAL.

Materiales y equipos.

Los voltamperogramas han sido registrados con un Metrohm 746 VA Trace Analyzer (Metrohm, Herisau, Suiza) acoplado a un 747 VA Stand equipado con un Metrohm Multimode electrode (MME) que operó en el modo HMDE. El sistema de tres electrodos se completó con un electrodo de referencia Ag, AgCl/KCl 3M, y finalmente un electrodo de platino como contraelectrodo.

El equipo utilizado para llevar a cabo los estudios mediante voltamperometría cíclica fue un sistema μ AUTOLAB (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands) conectado a una unidad IME 663 (Interface to Mercury Electrodes) y con un Metrohm 663 VA Stand (Metrohm, Herisau, Suiza) equipado con un MME que operó en el modo HMDE. El electrodo de referencia fue un electrodo Ag, AgCl/KCl 3M y el contraelectrodo un electrodo de carbono vitrificado (glassy carbon, GC). La adquisición de datos se realizó utilizando el programa General Purpose Electrochemical System (GPES) [177].

La medida de pH se realizó con un Crison 2002 (Barcelona, España).

Los reactivos han sido de calidad "p. a." y "Suprapur" sin posterior purificación. Todas las disoluciones se prepararon en agua desionizada obtenida en un sistema Barnstead NANO Pure II. Para desoxigenar se utilizó nitrógeno del 99.99%.

La disoluciones patrón de Cr(III) y Cr(VI) se prepararon como en se describe en secciones anteriores.

La disolución de HEDTA se preparó disolviendo la cantidad adecuada HEDTA (Art. 54215, Fluka, Buchs, Suiza) en cantidades equivalentes de NaOH "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

El nitrato pótasio empleado como electrolito soporte fue de calidad "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

Las disoluciones tampón fueron preparadas a partir de acetato sódico trihidratado "p. a." (Fluka, Buchs, Suiza) y ácido acético del 96% "Suprapur" (Merck, Darmstadt, Alemania).

Procedimiento Experimental.

El procedimiento experimental y la técnica empleados son los mismos que se describen en la sección III. 2.

Software.

El software empleado en el análisis de datos es el descrito en la sección V. 2.

VI. 3. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES.

VI. 3. 1. Etapas previas al proceso de optimización.

Concentración de HEDTA.

Como ya se ha descrito en secciones anteriores, los complejos formados con complejantes como el DTPA [28, 29] y el TTHA [37, 38] a partir de Cr(III) son inestables, de modo que su pico de reducción disminuye con el tiempo, mientras que el pico de reducción de los complejos formados a partir del Cr(III) que procede de la reducción electroquímica del Cr(VI) no varía. Cuando se estudia el comportamiento de los complejos de cromo con HEDTA por voltamperometría de redisolución adsorptiva se llega a la conclusión de que la estabilidad de dichos complejos (Cr(III)-HEDTA) no depende de la naturaleza del Cr(III) que lo forme sino de la relación entre las concentraciones de complejante y cromo ($[HEDTA]/[Cr]$).

En las figuras VI. 3. 1. 1 (a), (b) y (c) puede verse como la estabilidad del complejo se hace posible si la relación $[HEDTA]/[Cr(VI)]$ es igual o inferior a 5×10^4 , por otro lado la intensidad de pico aumenta con la concentración de complejante, aunque apenas existe variación en la altura de pico cuando la relación $[HEDTA]/[Cr(VI)]$ esta comprendida entre 5×10^4 y 10^5 . A la misma conclusión se llega cuando se emplea Cr(III).

Valor del pH del medio.

El valor de pH del medio puede condicionar la formación y estabilidad de los complejos. Por eso, se llevaron a cabo una serie de pruebas con el fin de encontrar el rango de pH más adecuado. Únicamente apareció señal voltamperométrica medible cuando el pH del medio alcanzaba valores en torno a 6, independientemente del potencial y el tiempo de acumulación que se fijara.

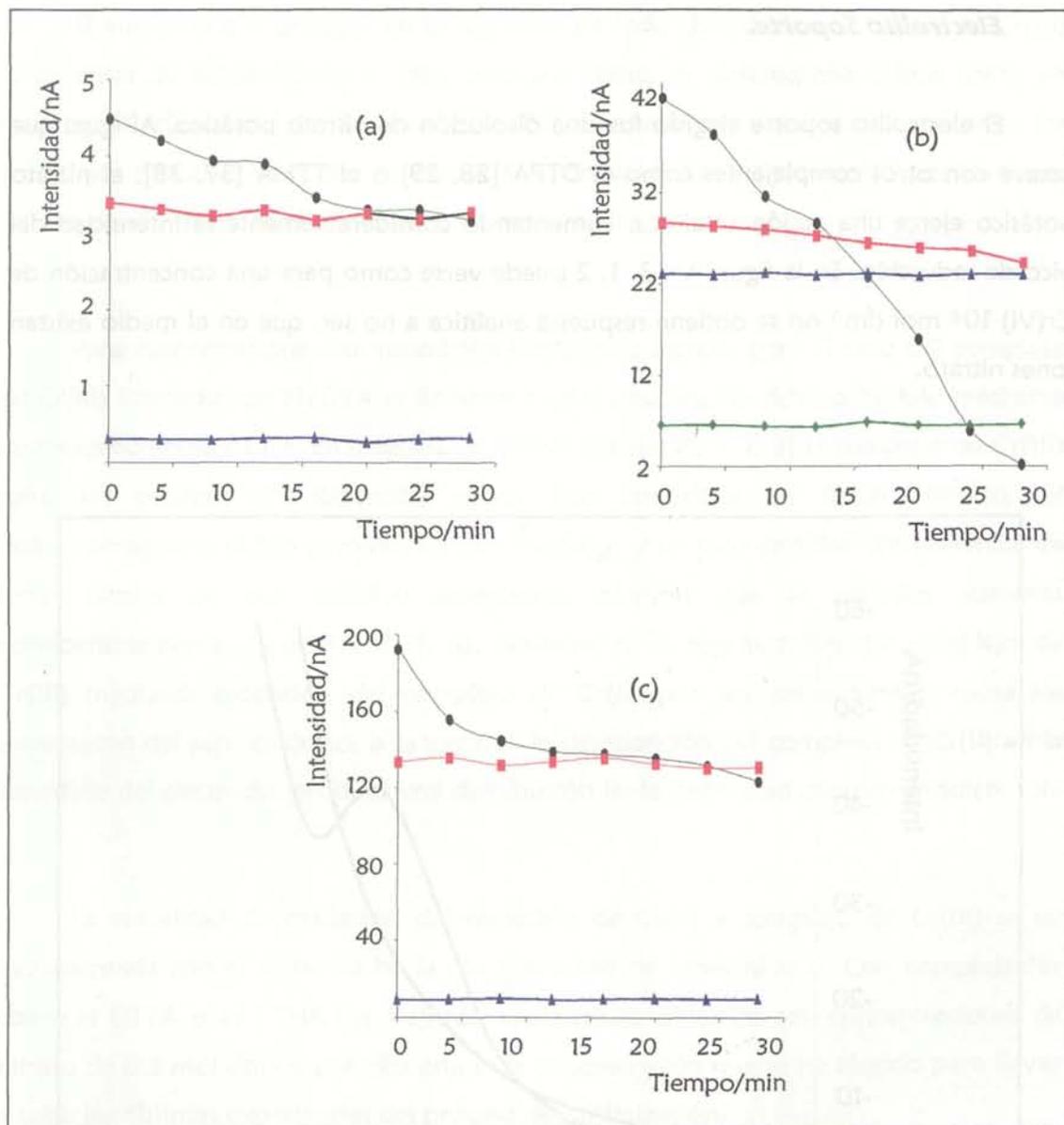


Figura VI. 3. 1. 1. Variación de la intensidad de pico con el tiempo ($E_{dep} = -1 V$; $t_{dep} = 100s$; $pH = 6$). (a) $[Cr(VI)] = 5 \times 10^{-9} M$, ● $[HEDTA] = 5 \times 10^{-4} M$, ■ $[HEDTA] = 2.5 \times 10^{-4} M$, ▲ $[HEDTA] = 5 \times 10^{-5} M$. (b) $[Cr(VI)] = 10^{-8} M$ ● $[HEDTA] = 10^2 M$, ■ $[HEDTA] = 10^3 M$, ▲ $[HEDTA] = 5 \times 10^4 M$, ◆ $[HEDTA] = 10^4 M$; (c) $[Cr(VI)] = 10^{-7} M$, ● $[HEDTA] = 10^2 M$, ■ $[HEDTA] = 10^3 M$, ▲ $[HEDTA] = 10^4 M$.

Electrolito Soporte.

El electrolito soporte elegido fue una disolución de nitrato potásico. Al igual que ocurre con otros complejantes como el DTPA [28, 29] o el TTHA [37, 38], el nitrato potásico ejerce una acción catalítica, aumentando considerablemente la intensidad del pico de reducción. En la figura VI. 3. 1. 2 puede verse como para una concentración de Cr(VI) 10^{-8} mol dm^{-3} no se obtiene respuesta analítica a no ser, que en el medio existan iones nitrato.

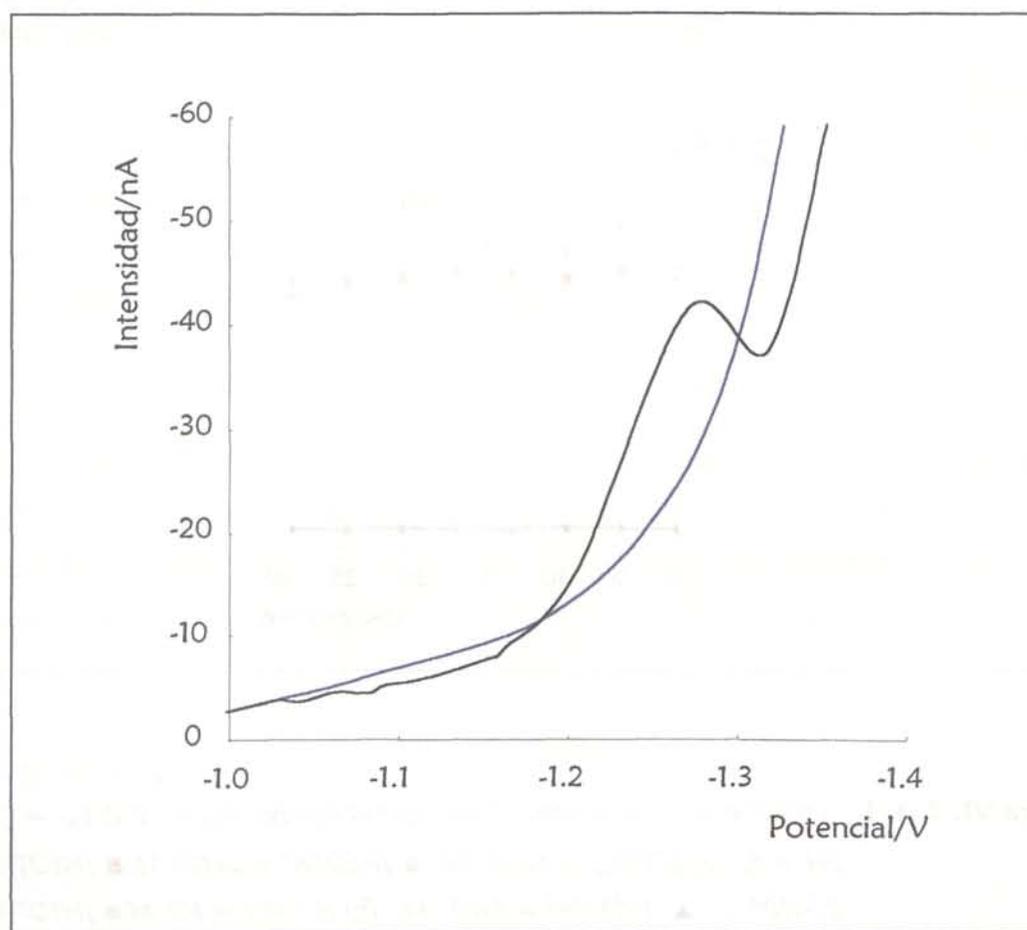


Figura VI. 3. 1. 2. Voltamperogramas obtenidos para una concentración de Cr(VI) = 10^{-8} mol dm^{-3} . [HEDTA] = 5×10^{-4} mol dm^{-3} ; $t_{\text{dep}} = 100$ s; $E_{\text{dep}} = -1$ V,
 ____ [NO₃⁻] = 0; ____ [NO₃⁻] = 0.5 mol dm^{-3} .

El aumento que produce en la respuesta de reducción de los complejos de Cr(III) la presencia de iones nitrato es muy conocido tanto en polarografía clásica como en polarografía diferencial de impulsos [178, 179]. Se asume que a potenciales positivos los complejos de Cr(II) formados por reducción son oxidados químicamente por los iones nitrato dando como resultado una corriente catalítica.

Para demostrar que esta suposición también se cumple para el caso del complejo de Cr(III) formado con HEDTA se llevaron a cabo estudios de dicho complejo mediante voltamperometría cíclica. En ausencia de nitrato (figura VI. 3. 1. 3) el complejo de Cr(III) sufre un proceso de reducción en el que interviene un único electrón, el voltamperograma cíclico presenta un pico catódico y un pico anódico. En presencia de iones nitrato el pico anódico desaparece mientras que el catódico aumenta considerablemente (figura VI. 3. 1. 4), obviamente la regeneración del complejo de Cr(III) mediante oxidación del complejo de Cr(II) por los iones nitrato, causa un incremento del pico catódico, a la vez que la desaparición del complejo de Cr(II) en la superficie del electrodo, produce una disminución en la intensidad del pico anódico.

La velocidad de oxidación del complejo de Cr(II) a complejo de Cr(III) se ve incrementada con el aumento en la concentración de iones nitrato. Con complejantes como el DTPA o el TTHA los mejores resultados se obtienen con concentraciones de nitrato de 0.5 mol dm^{-3} y por ello esta es la concentración que se ha elegido para llevar a cabo las distintas experiencias del proceso de optimización.

En cuanto al Cr(III) las figuras VI. 3. 1. 5 y VI. 3. 1. 6 ponen de manifiesto que el comportamiento es similar, es decir, la presencia de iones nitrato produce un efecto catalítico que tiene como resultado un aumento en la respuesta voltamperométrica, que es poco importante cuando no existen en el medio iones nitrato, incluso a concentraciones apreciables ($10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$).

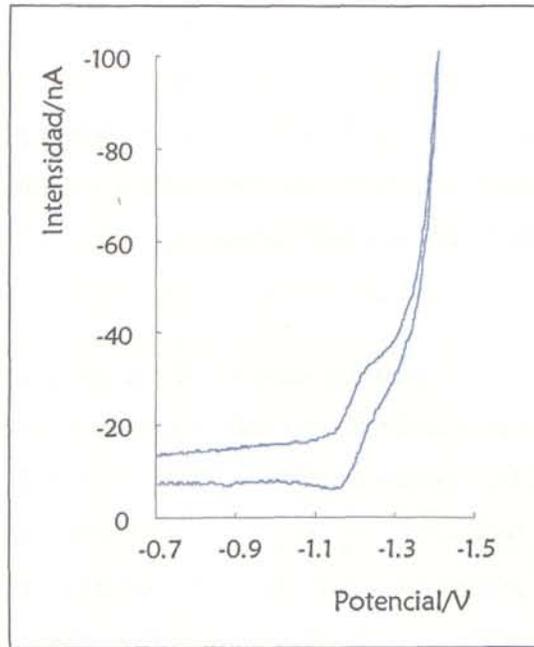


Figura VI. 3. 1. 3. Voltamperograma cíclico del complejo Cr(III)-HEDTA en ausencia de iones nitrato. $[Cr(VI)] = 10^{-6}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 6$; velocidad de barrido = 100 mV/s .

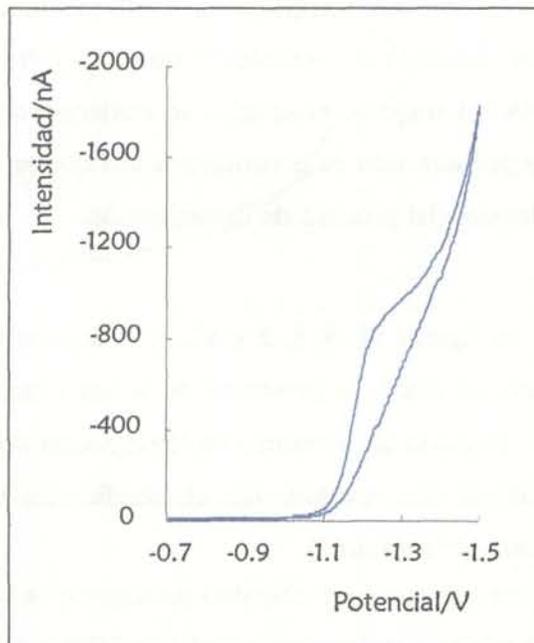


Figura VI. 3. 1. 4. Voltamperograma cíclico del complejo Cr(III)-HEDTA en presencia de iones nitrato. $[Cr(VI)] = 10^{-6}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-2}$; $[NO_3^-] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 6$; velocidad de barrido = 100 mV/s .

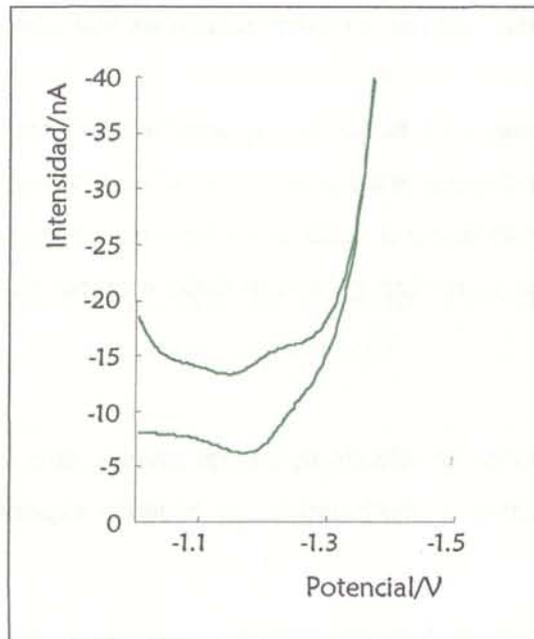


Figura VI. 3. 1. 5. Voltamperograma cíclico del complejo Cr(III)-HEDTA en ausencia de iones nitrato. $[Cr(III)] = 10^{-6}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 6$; velocidad de barrido = 100 mV/s .

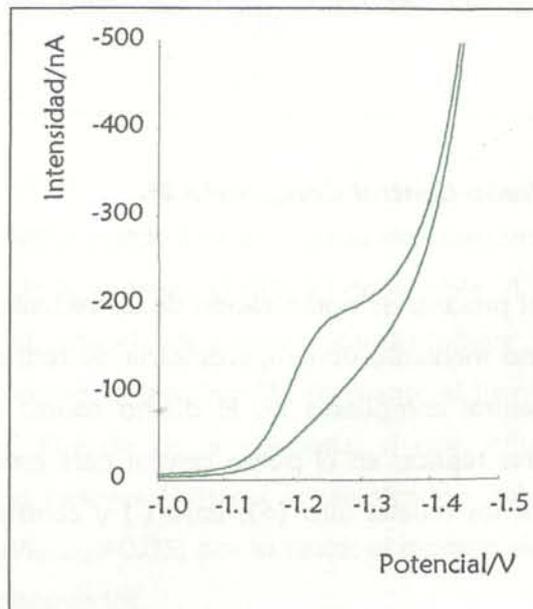


Figura VI. 3. 1. 6. Voltamperograma cíclico del complejo Cr(III)-HEDTA en presencia de iones nitrato. $[Cr(III)] = 10^{-6}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-2}$; $[NO_3^-] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$; $pH = 6$; velocidad de barrido = 100 mV/s .

VI. 3. 2. Diseño de experimentos y optimización de variables experimentales.

La DPAdSV es una técnica en la que la respuesta se encuentra muy influenciada por el valor de los parámetros experimentales por ello, antes de llevar a cabo cualquier tipo de determinación es preciso llevar a cabo una etapa de optimización de las variables experimentales. Esta etapa se realizó en este trabajo empleando como herramienta el diseño de experimentos.

Para realizar los diseños se seleccionaron dos niveles, alto y bajo, para cada uno de los factores a optimizar y a continuación, se hicieron experimentos con todas las combinaciones posibles.

La respuesta a optimizar fue la intensidad de pico de reducción (I_p), medida a un potencial de -1.27 V, para una disolución acuosa de concentración 10^{-8} mol dm^{-3} de Cr(VI) y pH 6. La concentración de complejante empleado se obtuvo según la relación $[\text{HEDTA}]/[\text{Cr}] = 5 \times 10^4$, resultando entonces de 5×10^{-4} mol dm^{-3} .

A continuación se resumen las distintas etapas llevadas a cabo durante el proceso de optimización de las variables influyentes en la determinación de cromo mediante DPAdSV con HEDTA.

Primera Etapa: Diseño Central Compuesto 2^2 .

La primera etapa del proceso de optimización de las variables experimentales para la determinación de cromo mediante voltamperometría de redisolución adsorbtiva con HEDTA fue un diseño central compuesto 2^2 . El diseño constó de ocho experiencias individuales además de tres réplicas en el punto central para estimar el error residual. Los valores tomados para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) de las variables influyentes, fueron:

$$t_{\text{dep}} (+) = 300 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (-) = 100 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (0) = 200 \text{ s}$$

$$E_{\text{dep}} (+) = -0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (-) = -1.2 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (0) = -1.0 \text{ V}$$

Estos valores se tomaron teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos previos al proceso de optimización, donde pudo verse que la respuesta parecía ser mayor con tiempos de acumulación elevados y potenciales próximos al de reducción. Los resultados de este diseño son los mostrados en la tabla VI. 3. 2. 1.

Tabla VI. 3. 2. 1. Resultados del primer diseño central compuesto 2^2 utilizando HEDTA como complejante. $[Cr(VI)] = 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

$t_{\text{dep/s}}$ (A)	$E_{\text{dep/V}}$ (B)	I_p/nA
100	-1.20	0.37
300	-1.20	0.15
100	-0.80	20.45
300	-0.80	20.94
58	-1.00	11.98
341	-1.00	20.32
200	-1.28	0.11
200	-0.72	37.68
200	-1.00	30.78
200	-1.00	33.40
200	-1.00	26.25

El estudio de los efectos puede hacerse a partir del diagrama de Pareto de la figura VI. 3. 2. 1 y del análisis de la varianza (ANOVA) de la tabla VI. 3. 2. 2. Del estudio de ambos se concluye, que el potencial de acumulación (B) influye considerablemente en el valor de la respuesta así como, el término BB. En cuanto al tiempo de acumulación (A), si bien éste carece de influencia en la respuesta, si que influye el término AA. La interacción entre los dos factores (AB) no es un término influyente. Este diseño no presenta fallo de ajuste ($P_{\text{ACTUAL}} > 0.05$) por lo tanto, el modelo elegido es adecuado para describir los resultados observados.

En la figura VI. 3. 2. 2 se muestran las curvas de nivel y la superficie de respuesta para este diseño. De su estudio se concluye que aún no se ha llegado a un valor óptimo

para la intensidad pero nos indica un camino a seguir en futuras etapas.

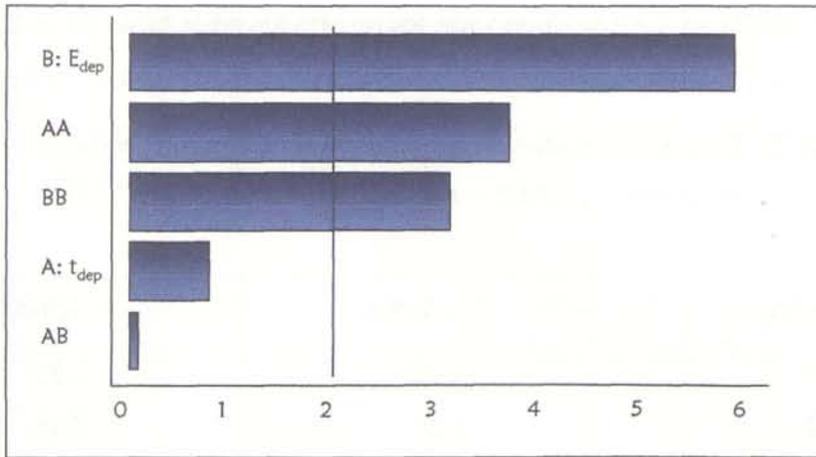


Figura VI. 3. 2. 1. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenido con los datos de la tabla VI. 3. 2. 1.

Tabla VI. 3. 2. 2. Análisis de la varianza de los datos de la tabla VI. 3. 2. 1.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	F _{EXP.}	P _{ACTUAL}
A: t _{dep}	18.1937	1	18.1937	1.39	0.3596
B: E _{dep}	1104.5600	1	1104.5600	84.42	0.0116*
AA	433.1350	1	433.1350	33.10	0.0289*
AB	0.1260	1	0.1260	0.01	0.9308
BB	308.0180	1	308.0180	23.54	0.0400*
Fallo de ajuste	134.6590	3	44.8862	3.43	0.2339
Error Puro	26.1693	2	13.0846		
Total(corr.)	1859.8300	10			
	R ² = 0.9135				R ² (adj.) = 0.8270

S.C., suma de cuadrados; G.L., grados de libertad; M.C., media de cuadrados;

F_{EXP.}: M.C._{factor}/M.C._{error}; P_{ACTUAL}, nivel de probabilidad.

*Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

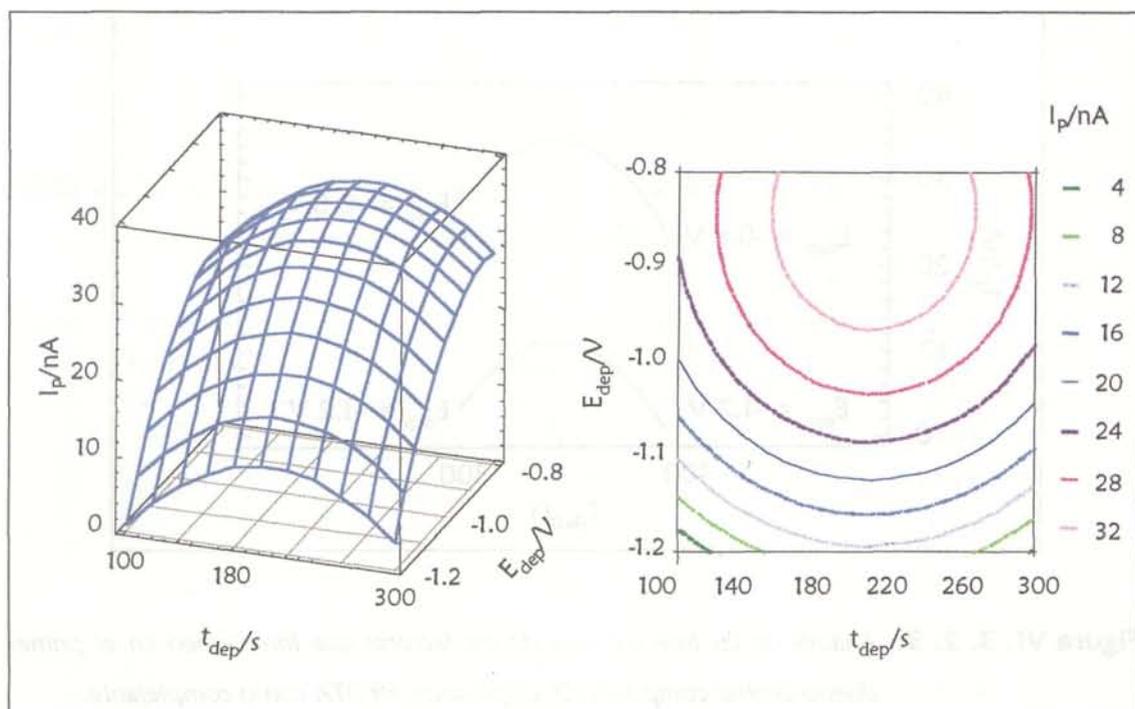


Figura VI. 3. 2. 2. Curvas de nivel y superficie de respuesta obtenidas a partir de los datos de la tabla VI. 3. 2. 1.

En la figura VI. 3. 2. 3 se muestra el diagrama de las interacciones entre los factores que intervienen en el diseño. Puede verse como prácticamente no existe interacción entre los factores ya que las líneas no se cortan. Se observa que para un potencial de acumulación de -1.2 V, el valor de la respuesta es independiente de que el tiempo de acumulación sea de 100 o de 300 s. Lo mismo ocurre para -0.8 V aunque el valor de la intensidad de pico es superior para este potencial.

Podemos concluir que este diseño no ha permitido obtener las condiciones que hacen máxima el valor de la intensidad de pico pero proporciona información para elegir el valor de las variables a tomar para llevar a cabo una segunda etapa, que de nuevo fue un diseño central compuesto 2^2 .

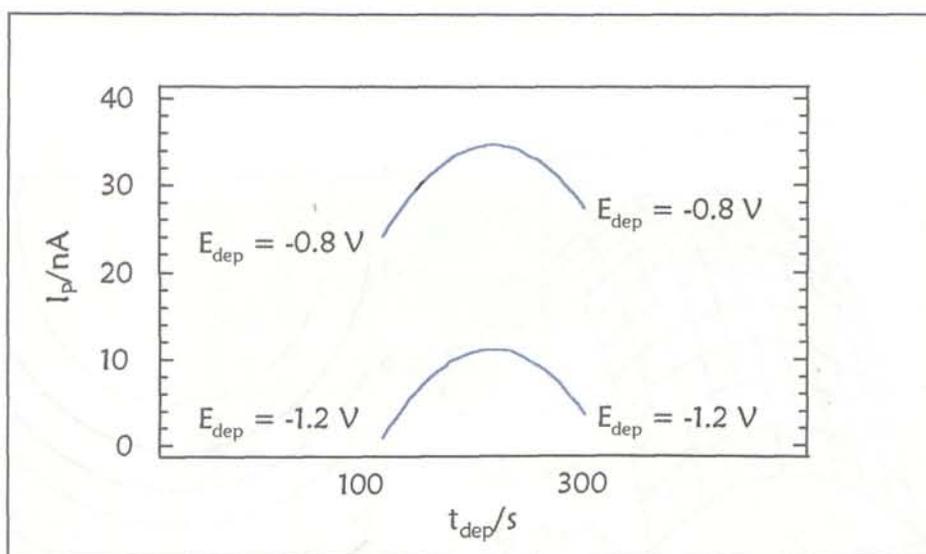


Figura VI. 3. 2. 3. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el primer diseño central compuesto 2^2 empleando HEDTA como complejante.

Segunda Etapa: Diseño Central Compuesto 2^2 .

Teniendo en cuenta la información aportada por la etapa anterior, se llevó a cabo un segundo diseño central compuesto 2^2 con el objeto de optimizar la respuesta. Este nuevo diseño consistió en ocho experiencias individuales además de tres réplicas en el punto central. Los valores tomados para los niveles alto (+), bajo (-) y central (0) de las variables influyentes, fueron:

$$t_{\text{dep}} (+) = 300 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (-) = 150 \text{ s}$$

$$t_{\text{dep}} (0) = 225 \text{ s}$$

$$E_{\text{dep}} (+) = -0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (-) = -1.0 \text{ V}$$

$$E_{\text{dep}} (0) = -0.9 \text{ V}$$

Estos valores se eligieron teniendo en cuenta que en la etapa anterior el tiempo de acumulación apenas influía en la respuesta, aunque el intervalo entre máximo y mínimo se ha restringido porque, como ya se explicó anteriormente, la señal parece aumentar con el tiempo de acumulación. En cuanto al potencial de acumulación, se tomó como máximo -0.8 V y como mínimo -1.0 V ya que, en el anterior diseño se obtenían resultados similares para todos los potenciales excepto para valores muy negativos donde la intensidad de pico era menor de 1 nA . Los resultados de este diseño se

muestran en la tabla VI. 3. 2. 3.

Tabla VI. 3. 2. 3. Resultados del segundo diseño central compuesto 2^2 utilizando HEDTA como complejante. $[Cr(VI)] = 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

t_{dep}/s (A)	E_{dep}/V (B)	I_p/nA
150	-1.00	26.53
300	-1.00	37.00
150	-0.80	25.45
300	-0.80	31.23
119	-0.90	19.69
331	-0.90	27.78
225	-1.04	31.02
225	-0.76	36.05
225	-0.90	39.71
225	-0.90	44.15
225	-0.90	41.36

El correspondiente diagrama de Pareto para este diseño, aparece en la figura VI. 3. 2. 4, en él se refleja que el tiempo de acumulación (A) sigue siendo un factor influyente, mientras que el potencial de acumulación (B) no influye en el valor de la respuesta, así como, ninguna de las interacciones en las que este interviene (AB y BB). A las mismas conclusiones se llega a partir del análisis de la varianza, que se muestra en la tabla VI. 3. 2. 4. Seleccionando un nivel de confianza del 95 % puede deducirse gracias a la ANOVA efectuado que no existe fallo de ajuste, pudiendo entonces considerar que el modelo matemático ajustado es correcto.

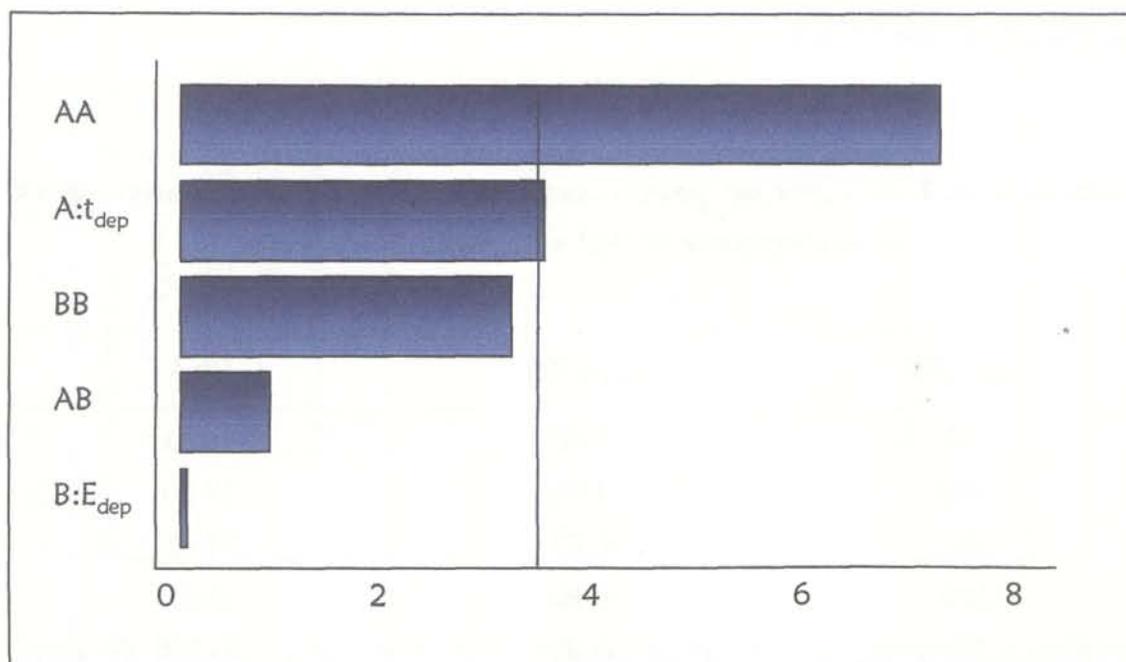


Figura VI. 3. 2. 4. Diagrama de Pareto para la variable respuesta obtenido con los datos de la tabla VI. 3. 2. 3.

Tabla VI. 3. 2. 4. Análisis de la varianza de los datos de la tabla VI. 3. 2. 3.

EFFECTOS	S. C.	G. L.	M. C.	F _{EXP.}	P _{ACTUAL}
A: t _{dep}	95.8489	1	95.8489	19.03	0.0487*
B: E _{dep}	0.0086	1	0.0086	0.00	0.9706
AA	422.343	1	422.343	83.85	0.0117*
AB	5.49903	1	5.49903	1.09	0.4058
BB	79.3316	1	79.3316	15.75	0.0580
Fallo de ajuste	31.2826	3	10.4275	2.07	0.3421
Error Puro	10.0734	2	5.0367		
Total(corr.)	574.0250	10			
	R ² = 0.9279				R ² (adj.) = 0.8559

S.C., suma de cuadrados; G.L., grados de libertad; M.C., media de cuadrados;

F_{EXP.}: M.C._{factor}/M.C._{error}; P_{ACTUAL}, nivel de probabilidad.

*Factor significativo a $\alpha = 0.05$.

Las curvas de nivel y la superficie de respuesta para este diseño son las que aparecen en la figura VI. 3. 2. 5. Las superficies de respuesta se ajustan perfectamente, presentando un punto de intensidad máxima.

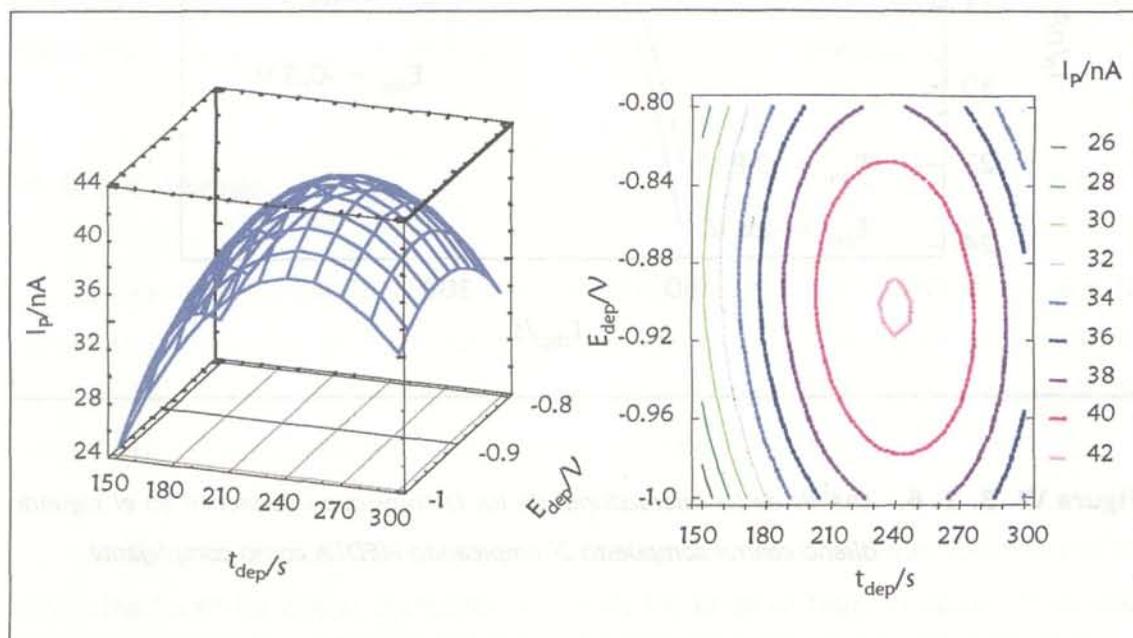


Figura VI. 3. 2. 5. Superficie de respuesta y curvas de nivel obtenidas con los datos de la tabla VI. 3. 2. 3.

En la figura VI. 3. 2. 6 aparece el diagrama de las interacciones para este diseño. Las curvas se cortan en un punto, que se corresponden con los valores de los factores que hacen máximo el valor de la respuesta. En este caso, sí existe interacción entre los factores. Si observamos esta figura, puede verse como para un potencial de acumulación de -1.0 V no se obtiene igual valor de intensidad de pico cuando el tiempo de acumulación es 150 s o es 300 s, la respuesta es mayor en el segundo caso. Para un potencial de -0.8 V también existe diferencia entre un tiempo de 150 s y uno de 300 s pero ésta es menos acusada que para el caso de -1.0 V. Este tipo de interacciones son las que el empleo de diseños de experimentos permite detectar y que no son observables si la optimización se lleva a cabo factor a factor.

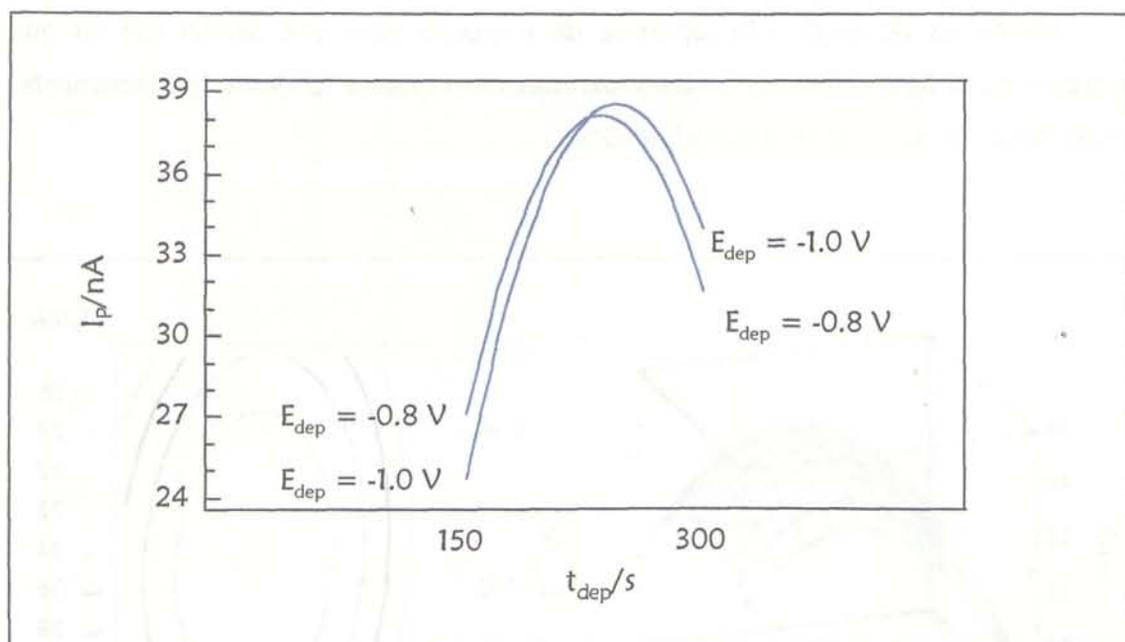


Figura VI. 3. 2. 6. Análisis de las interacciones de los factores que intervienen en el segundo diseño central compuesto 2^2 empleando HEDTA como complejante.

Observando las gráficas de los contornos de las superficies de respuesta, se deducen los valores de los factores que hacen máxima la intensidad, dichos valores son los siguientes:

$$E_{\text{dep}} = -0.9 \text{ V} \quad t_{\text{dep}} = 240 \text{ s}$$

Del análisis conjunto de las dos etapas, realizadas anteriormente, puede concluirse que la señal ha aumentado desde 0.11 nA hasta un valor de 44.15 nA. El diseño de experimentos ha permitido entonces, obtener una mejora considerable en el valor de la respuesta.

VI. 4. CALIBRADO Y LÍMITE DE DETECCIÓN.

Con la finalidad de probar la efectividad del complejante HEDTA para determinar cromo a nivel de trazas mediante DPAdSV se llevó a cabo el cálculo del límite de detección, para lo cual es necesario llevar a cabo un calibrado previo.

VI. 4. 1. Calibrado.

La recta de calibrado se obtiene mediante una regresión lineal en la que la concentración se toma como variable independiente y la intensidad como dependiente. Se eligió un método de regresión robusta, la regresión LMS (mínima mediana de cuadrados), como alternativa a la regresión LS (mínimos cuadrados).

Se llevaron a cabo tres calibrados de Cr(VI), en las condiciones experimentales determinadas en las etapas anteriores. En todos los casos se hicieron adiciones de una disolución madre de concentración $2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cr(VI).

Los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los calibrados con HEDTA como complejante, son los que se muestran en la tabla VI. 4. 1. 1.

En la tabla VI. 4. 1. 2 aparecen los parámetros de calibración para Cr(VI), empleando HEDTA como complejante, realizando diferentes regresiones sobre los calibrados experimentales.

Teniendo en cuenta los parámetros de la tabla VI. 4. 1. 2 se representan las rectas de calibrado que aparecen en la figura VI. 4. 1. 1. Estas rectas se corresponden con la regresión lineal una vez eliminados los llamados puntos "outlier". Se observan desviaciones de la linealidad para las concentraciones más altas de Cr(VI) debidas probablemente a la saturación del electrodo.

Tabla VI. 4. 1. 1. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados mediante DPAdSV empleando HEDTA como complejante.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	1 ^{er} Calibrado	2 ^o Calibrado	3 ^{er} Calibrado
		Intensidad/nA	Intensidad/nA	Intensidad/nA
0	0	0.55	0.50	0.53
1	1.98 × 10 ⁻⁹	2.52	2.41	2.39
2	2.96 × 10 ⁻⁹	3.49	3.39	3.45
3	3.92 × 10 ⁻⁹	4.26*	4.25	4.52*
4	4.88 × 10 ⁻⁹	5.31	5.16	5.21
5	5.83 × 10 ⁻⁹	6.29	6.23	6.18
6	6.76 × 10 ⁻⁹	7.10	7.06	7.10
7	7.69 × 10 ⁻⁹	8.12	8.02	8.05
8	8.61 × 10 ⁻⁹	9.02	8.91	8.91
9	9.52 × 10 ⁻⁹	9.91	9.70	9.71
10	1.04 × 10 ⁻⁸	10.71	10.62	10.62
11	1.13 × 10 ⁻⁸	11.63	11.55	11.53
12	1.22 × 10 ⁻⁸	12.10*	12.02*	11.95*
13	1.31 × 10 ⁻⁸	12.93*	12.96*	12.16*
14	1.39 × 10 ⁻⁸	13.16*	13.16*	12.67*

* Puntos "outlier"

Tabla VI. 4. 1. 2. *Parámetros de calibración, obtenidos con distintos métodos de regresión, para los diferentes calibrados de Cr(VI) mediante DPAdSV con HEDTA como complejante.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ⁻³)	0.938	0.981	0.979 ± 0.07
Tno. Indep. (nA)	0.738	0.564	0.564 ± 0.054
Coef. de determ. (R ²)	0.996	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.237		0.038
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ⁻³)	0.941	0.976	0.976 ± 0.010
Tno. Indep. (nA)	0.640	0.488	0.474 ± 0.065
Coef. de determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.206		0.048
Nº de datos	15	15	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ⁻³)	0.903	0.973	0.973 ± 0.008
Tno. Indep. (nA)	0.856	0.495	0.514 ± 0.062
Coef. de determ. (R ²)	0.992	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	0.352		0.043

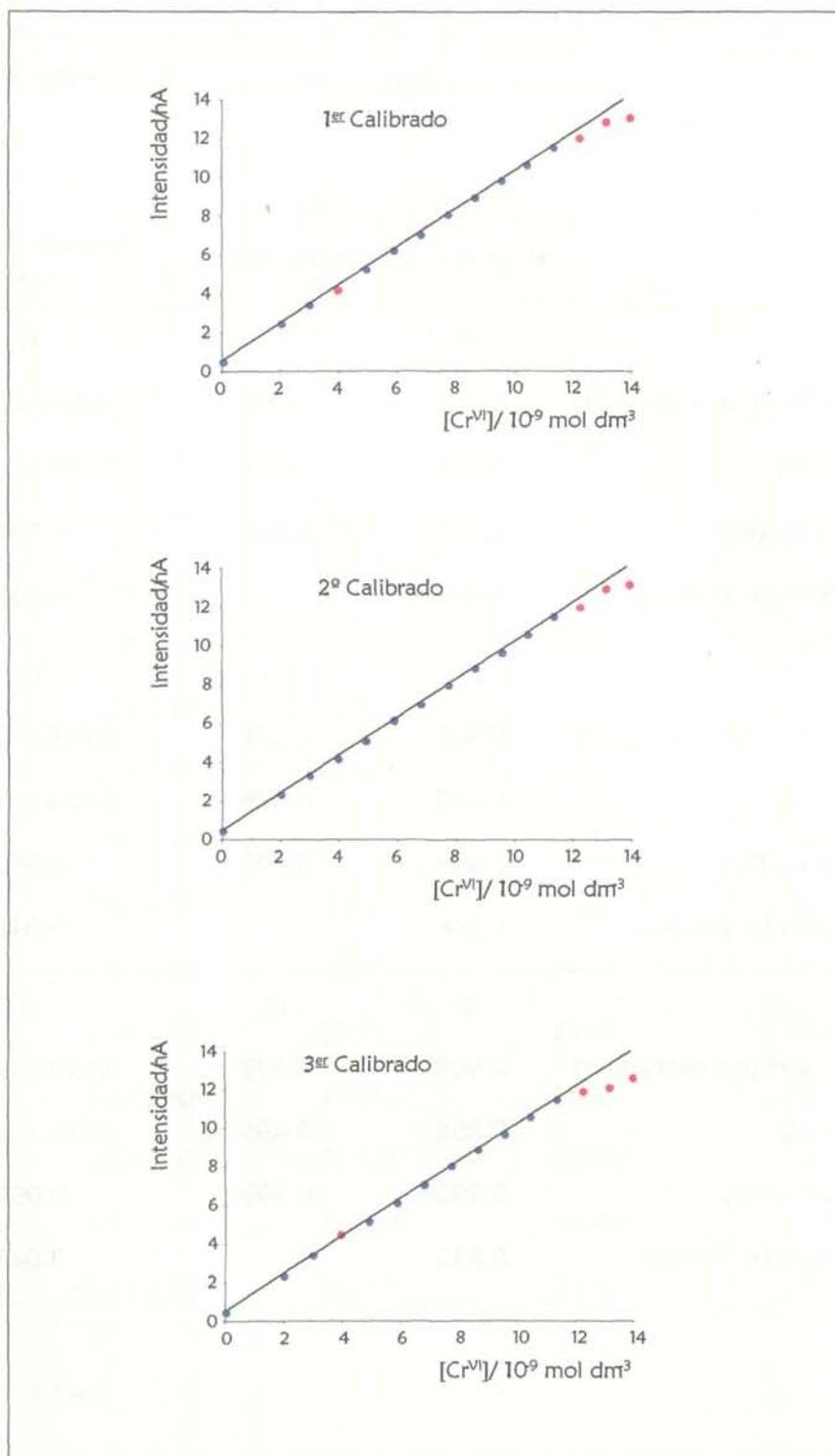


Figura VI. 4. 1. 1. Puntos experimentales y regresiones lineales para los distintos calibrados de Cr(VI) con HEDTA como complejante. ● Puntos Experimentales. ● Puntos "outlier" — Regresión lineal de los datos una vez eliminados los puntos "outlier".

VI. 4. 2. Límite de detección. Curva cracterística de detección.

Límite de detección.

Con la finalidad de caracterizar un procedimiento analítico y asegurar su calidad [163], es importante establecer su límite de detección; de hecho, una de las ventajas de utilizar métodos instrumentales de análisis, es su capacidad de determinar cantidades de analito mucho menores que los métodos clásicos.

Curva Característica de detección.

Es claro que el límite de detección c_L depende de la probabilidad de falso negativo que se esté dispuesto a asumir. De hecho, la representación de los valores de β frente a los correspondientes límites de detección es una descripción detallada del procedimiento analítico en términos de su "capacidad de detección". Esta curva de detección fue propuesta por Liteau [170] como la información necesaria para establecer las características de detección de un procedimiento de análisis.

En este trabajo se han construido las curvas de detección para el método de Clayton [165] usando el programa de cómputo Detarchi [171, 172].

En la tabla VI. 4. 2. 1 aparecen los datos relativos al límite de detección y señal de detección asociados a diferentes niveles de error, para cada uno de los tres calibrados de Cr(VI) realizados en presencia de HEDTA.

Es de destacar el bajo límite de detección que se obtiene con este complejante, menor que el obtenido cuando se emplea APDC y menor que el obtenido con otros complejantes como el TTHA, el DTPA, el cupferrón y la DPCI [102, 155].

Tabla VI. 4. 2. 1. Límite de detección y señal de detección obtenidos a partir de los calibrados de Cr(VI) en presencia de HEDTA.

1 ^{er} Calibrado						
N ^o de réplicas	Señal de detección x_i/nA	Falso positivo $\alpha = 0.05$		Falso positivo $\alpha = 0.01$		
		Límite de detección c_i/M		Señal de detección x_i/nA	Límite de detección c_i/M	
		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$
1	0.65	1.64×10^{-10}	1.98×10^{-10}	0.69	2.17×10^{-10}	2.55×10^{-10}
2	0.63	1.32×10^{-10}	1.59×10^{-10}	0.67	1.74×10^{-10}	2.05×10^{-10}
3	0.62	1.19×10^{-10}	1.44×10^{-10}	0.66	1.57×10^{-10}	1.85×10^{-10}

2 ^o Calibrado						
N ^o de réplicas	Señal de detección x_i/nA	Falso positivo $\alpha = 0.05$		Falso positivo $\alpha = 0.01$		
		Límite de detección c_i/M		Señal de detección x_i/nA	Límite de detección c_i/M	
		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$
1	0.61	1.86×10^{-10}	2.26×10^{-10}	0.66	2.47×10^{-10}	2.91×10^{-10}
2	0.59	1.50×10^{-10}	1.81×10^{-10}	0.63	1.98×10^{-10}	2.33×10^{-10}
3	0.58	1.35×10^{-10}	1.63×10^{-10}	0.62	1.79×10^{-10}	2.10×10^{-10}

3 ^{er} Calibrado						
N ^o de réplicas	Señal de detección x_i/nA	Falso positivo $\alpha = 0.05$		Falso positivo $\alpha = 0.01$		
		Límite de detección c_i/M		Señal de detección x_i/nA	Límite de detección c_i/M	
		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$		$\beta = 0.05$	$\beta = 0.01$
1	0.57	2.03×10^{-10}	2.46×10^{-10}	0.63	2.66×10^{-10}	3.12×10^{-10}
2	0.55	1.62×10^{-10}	1.95×10^{-10}	0.60	2.11×10^{-10}	2.48×10^{-10}
3	0.54	1.45×10^{-10}	1.75×10^{-10}	0.58	1.90×10^{-10}	2.23×10^{-10}

VI. 5. ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO HEDTA COMO AGENTE COMPLEJANTE.

El empleo de HEDTA como complejante para la determinación de cromo, mediante voltamperometría diferencial de impulsos con redisolución adsortiva, nos proporciona un pico de reducción que aumenta tanto con la concentración de Cr(III) como con la de Cr(VI), esto hace pensar en un posible camino para llevar a cabo la especiación de cromo. Un calibrado univariante no es válido en este caso para la especiación porque se tiene una única señal voltamperométrica que aumenta con las dos especies, por este motivo se hace necesario el empleo de técnicas de regresión multivariante. La técnica elegida para este caso fue la regresión PLS con validación cruzada completa (PLSC) [174, 175].

Para llevar a cabo la calibración simultánea de ambos analitos se partió de 25 muestras en las cuales se mezclaron cantidades conocidas de Cr(III) y Cr(VI) que constituyeron el calibrado A. La composición de cada muestra viene determinada por dos dígitos que hacen referencia a la concentración de Cr(III) y Cr(VI), como puede verse en la figura VI. 5. 1. El primer dígito hace referencia a la concentración de Cr(III), de tal manera, que la muestra "22" contiene aproximadamente la mitad de Cr(III) y el doble de Cr(VI) que la muestra "41".

El conjunto de muestras elegido para la calibración está constituido por 25 valores de datos Y (concentración del analito) para cada caso, con los cuales el algoritmo opera durante la calibración. Asimismo, las intensidades correspondientes a 67 potenciales diferentes constituyen los valores X. Por tanto, la matriz tiene dimensión 25 x 67. El modelo PLSC constituye una función que relaciona las variables predictoras (intensidades medidas a los diferentes potenciales) con las variables respuesta (concentraciones), para lo cual busca combinaciones lineales de las variables predictoras (variables latentes) que más correlacionadas están con la concentración. El número de variables latentes necesarias en un modelo PLSC se determina con la técnica de validación cruzada [174].

Las experiencias se llevaron a cabo en medio acético-acetato (pH 6). El potencial y el tiempo de acumulación fueron -0.9 V y 240 s respectivamente, que fueron los valores

encontrados como óptimos mediante el empleo de diseños de experimentos, y la concentración de complejante de 10^{-3} mol dm^{-3} ; este valor se determinó teniendo en cuenta, que la respuesta sólo es estable si la relación $[\text{HEDTA}]/[\text{Cr}]$ es igual o menor a 5×10^4 y si nos fijamos en la figura VI. 5. 1, la muestra que menos concentración de cromo total tiene es la muestra denotada como "11", siendo esta de 2×10^{-8} mol dm^{-3} . Finalmente, se realizó un barrido de potencial sobre cada una de las muestras desde un valor inicial de -1.0 V a un valor final de -1.4 V.

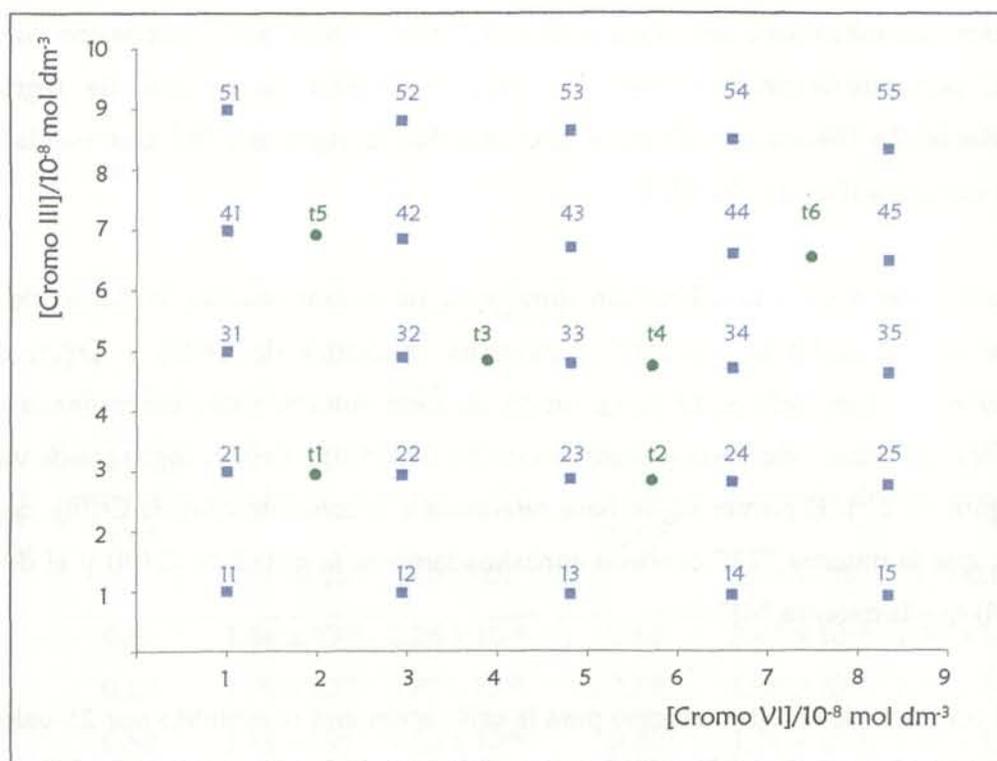


Figura VI. 5. 1. Composición de las muestras de calibrado y muestras test utilizadas para el calibrado conjunto de Cr(III) y Cr(VI) empleando HEDTA como complejante (calibrado A).

El modelo PLSC se aplicó para obtener la función de calibrado de Cr(III) y Cr(VI) por separado, y la evolución de la varianza en predicción se siguió a partir de los valores del PRESS definido en la ecuación (7).

El cálculo de estos valores se hizo en tres grupos de cancelación (deletion groups), es decir, se construyó tres veces un modelo PLS para un número dado de variables latentes, eliminando en cada caso 9, 8 y 8 objetos de los 25 iniciales.

En la tabla VI. 5. 1 se muestran los valores en porcentaje de varianza explicada y de varianza en predicción. En dicha tabla puede verse como para Cr(VI) el máximo de varianza explicada en predicción se alcanza con tres variables latentes y es tan sólo del 91.50 %, mientras que, para el Cr(III) dicha varianza es del 99.01 % con 9 variables latentes. En la tabla VI. 5. 2 se muestra la concentración real, de cada una de las especies de cromo, y la concentración calculada de las mismas con el número de variables latentes que hacen máxima la varianza en predicción para este calibrado que denominaremos A. En dicha tabla puede verse como el error relativo es elevado para aquellas muestras con baja concentración de ambos analitos.

Tabla VI. 5. 1. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenidas con el modelo de calibración PLSC empleando HEDTA (calibrado A).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	78.10	78.74	90.12
	2	91.56	91.12	94.48
	3	97.43	96.71	97.24
	4	97.95	96.97	98.69
	5	98.67	98.23	99.18
	6	98.89	98.47	99.51
	7	99.19	98.48	99.62
	8	99.60	98.81	99.67
	9	99.73	99.01	99.71
Cromo VI	1	84.29	84.87	90.12
	2	90.71	90.11	92.01
	3	92.16	91.50	97.22
	4	92.25	86.29	98.78

* índice de las variables latentes.

Tabla VI. 5. 2. *Concentraciones reales y calculadas con el modelo PLSC empleando HEDTA. Entre paréntesis, error relativo obtenido en la determinación de las concentraciones calculadas de ambas especies (calibrado A).*

Objeto	[Cr(III)] real/ mol m ⁻³	[Cr(VI)] real/ mol m ⁻³	[Cr(III)] calculada/ mol m ⁻³	[Cr(VI)] calculada/ mol m ⁻³
11	1.00 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁸	5.53 × 10 ⁻⁹ (44.70)	3.85 × 10 ⁻⁸ (-285.0)
12	9.80 × 10 ⁻⁹	2.94 × 10 ⁻⁸	1.09 × 10 ⁻⁸ (-11.22)	4.35 × 10 ⁻⁸ (-47.96)
13	9.60 × 10 ⁻⁹	4.81 × 10 ⁻⁸	9.76 × 10 ⁻⁹ (-1.67)	4.34 × 10 ⁻⁸ (9.77)
14	9.43 × 10 ⁻⁹	6.60 × 10 ⁻⁸	1.11 × 10 ⁻⁸ (-17.71)	4.65 × 10 ⁻⁸ (29.55)
15	9.60 × 10 ⁻⁹	8.33 × 10 ⁻⁸	1.37 × 10 ⁻⁸ (-42.71)	5.44 × 10 ⁻⁸ (34.69)
21	3.00 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁸	3.26 × 10 ⁻⁸ (-8.67)	2.04 × 10 ⁻⁸ (-104.0)
22	2.94 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	2.79 × 10 ⁻⁸ (5.10)	3.67 × 10 ⁻⁸ (-24.83)
23	2.88 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	2.78 × 10 ⁻⁸ (3.47)	4.80 × 10 ⁻⁸ (0.21)
24	2.83 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	2.96 × 10 ⁻⁸ (-4.59)	6.11 × 10 ⁻⁸ (7.42)
25	2.78 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	2.82 × 10 ⁻⁸ (-1.44)	6.45 × 10 ⁻⁸ (22.57)
31	5.00 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁸	5.05 × 10 ⁻⁸ (-1.00)	2.45 × 10 ⁻⁸ (-145.00)
32	4.90 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	5.06 × 10 ⁻⁸ (-3.27)	5.33 × 10 ⁻⁸ (-81.29)
33	4.81 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	4.40 × 10 ⁻⁸ (8.52)	6.22 × 10 ⁻⁸ (-29.31)
34	4.72 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	4.61 × 10 ⁻⁸ (2.33)	7.20 × 10 ⁻⁸ (-9.09)
35	4.63 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	4.61 × 10 ⁻⁸ (0.43)	7.96 × 10 ⁻⁸ (4.44)
41	7.00 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁸	7.42 × 10 ⁻⁸ (-6.00)	5.46 × 10 ⁻⁹ (45.40)
42	6.86 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	6.74 × 10 ⁻⁸ (1.75)	4.86 × 10 ⁻⁸ (-65.31)
43	6.73 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	6.63 × 10 ⁻⁸ (1.49)	5.31 × 10 ⁻⁸ (-10.40)
44	6.60 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	6.69 × 10 ⁻⁸ (-1.36)	5.97 × 10 ⁻⁸ (9.55)
45	6.48 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	6.54 × 10 ⁻⁸ (-0.93)	7.81 × 10 ⁻⁸ (6.24)
51	9.00 × 10 ⁻⁸	1.00 × 10 ⁻⁷	8.81 × 10 ⁻⁸ (2.11)	-6.78 × 10 ⁻⁹ (106.78)
52	8.82 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	8.60 × 10 ⁻⁸ (2.49)	2.02 × 10 ⁻⁸ (31.29)
53	8.65 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	8.73 × 10 ⁻⁸ (-0.92)	5.53 × 10 ⁻⁸ (-14.97)
54	8.49 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	8.46 × 10 ⁻⁸ (0.35)	6.25 × 10 ⁻⁸ (5.30)
55	8.33 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	8.48 × 10 ⁻⁸ (-1.80)	6.61 × 10 ⁻⁸ (20.65)

El error relativo medio en valor absoluto para Cr(III) fue del 7.04 % y para Cr(VI) del 46.04 %, resultados ambos muy elevados.

En la tabla VI. 5. 3 aparecen reflejados los valores de las concentraciones reales de Cr(III) y Cr(VI) para las seis muestras test con sus valores del SEP (8). Puede verse como para Cr(VI) el error en la determinación de estas muestras es muy elevado sobre todo para las de menor concentración así, por ejemplo, las muestras t1, t3 y t5 presentan errores relativos superiores al 40 %. Sin embargo, los errores cometidos en la determinación de Cr(III) no son tan elevados.

Tabla VI. 5. 3. *Concentraciones y valores del SEP obtenidas con el modelo PLSC construido para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) empleando HEDTA en las 6 muestras test (calibrado A).*

Muestra Test	[Cr(III)]real/ mol dm ⁻³	[Cr(III)]encontrada/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]real/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]encontrada/ mol dm ⁻³
t1	2.97 × 10 ⁻⁸	2.70 × 10 ⁻⁸	1.98 × 10 ⁻⁸	3.26 × 10 ⁻⁸
t2	2.86 × 10 ⁻⁸	3.05 × 10 ⁻⁸	5.71 × 10 ⁻⁸	5.16 × 10 ⁻⁸
t3	4.85 × 10 ⁻⁸	4.49 × 10 ⁻⁸	3.88 × 10 ⁻⁸	5.81 × 10 ⁻⁸
t4	4.76 × 10 ⁻⁸	4.70 × 10 ⁻⁸	5.71 × 10 ⁻⁸	6.92 × 10 ⁻⁸
t5	6.93 × 10 ⁻⁸	6.82 × 10 ⁻⁸	1.98 × 10 ⁻⁸	4.62 × 10 ⁻⁸
t6	6.54 × 10 ⁻⁸	7.13 × 10 ⁻⁸	7.48 × 10 ⁻⁸	7.34 × 10 ⁻⁸
SEP		2.46 × 10 ⁻⁸		1.53 × 10 ⁻⁸

El siguiente paso fue llevar a cabo un calibrado PLSC eliminando las muestras que daban errores relativos elevados en la calibración de Cr(VI). La composición de las muestras de este nuevo calibrado (calibrado B) quedan reflejadas en la figura VI. 5. 2.

El conjunto de muestras elegido para la calibración está constituido por 16 valores de datos Y (concentración del analito) para cada caso, con los cuales el algoritmo opera durante la calibración. Asimismo, las intensidades correspondientes a 67 potenciales diferentes constituyen los valores X, por tanto la matriz tiene dimensión 16 x 67.

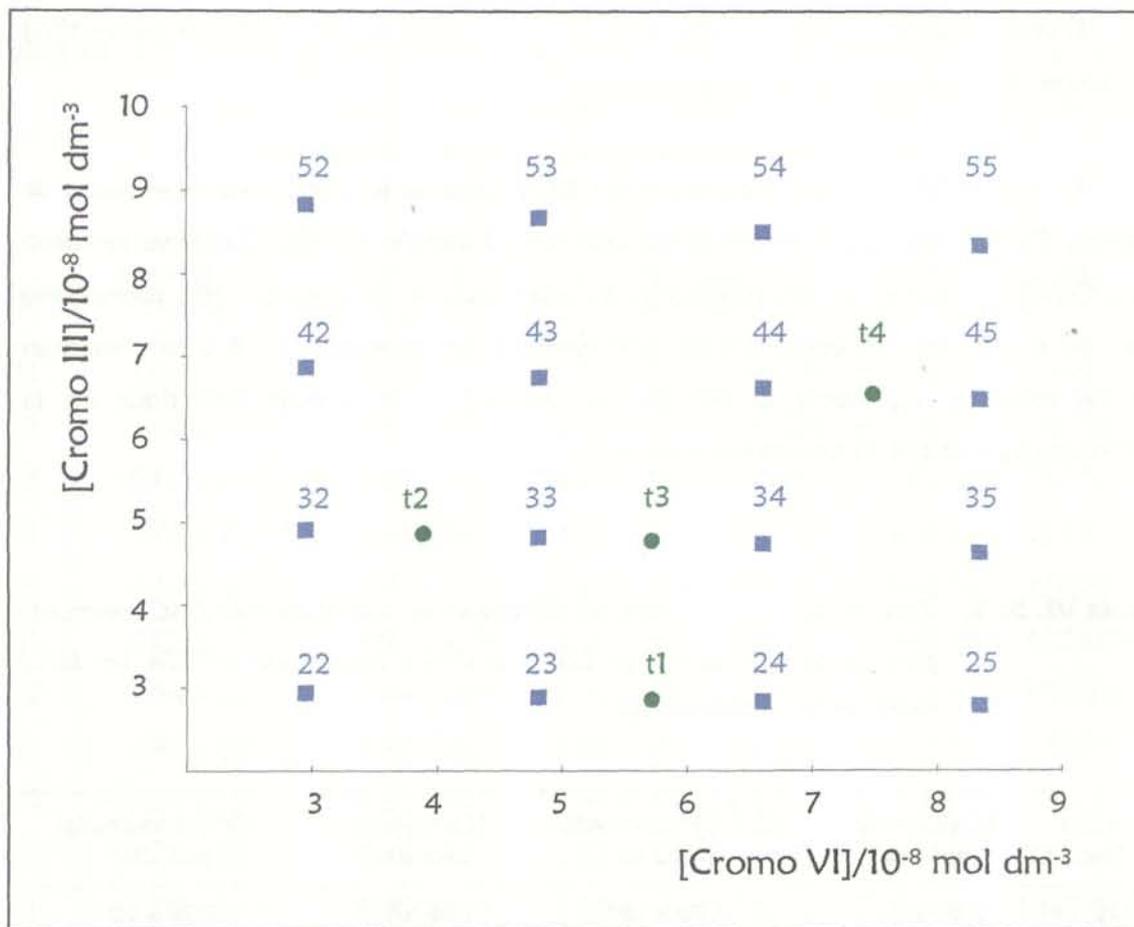


Figura VI. 5. 2. Composición de las muestras de calibrado y muestras test utilizadas para el calibrado conjunto de Cr(III) y Cr(VI) empleando HEDTA como complejante (calibrado B).

En la tabla VI. 5. 4 se muestran los valores en porcentaje de varianza explicada y de varianza en predicción. En dicha tabla puede verse como para Cr(VI) el máximo de varianza explicada en predicción se alcanza con 5 variables latentes y es tan sólo del 97.43 %, mientras que, para el Cr(III) dicha varianza es del 99.22 % también con 5 variables latentes. En la tabla VI. 5. 5 se muestra la concentración real, de cada una de las especies de cromo, y la concentración calculada de las mismas con el número de variables latentes que hacen máxima la varianza en predicción.

Tabla VI. 5. 4. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenidas con el modelo de calibración PLSC empleando HEDTA (calibrado B).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	88.64	89.27	92.03
	2	96.15	95.99	96.14
	3	98.52	98.27	97.81
	4	98.84	98.69	98.66
	5	99.44	99.22	99.44
	6	99.53	98.50	99.59
Cromo VI	1	91.33	91.76	92.03
	2	94.73	94.42	93.87
	3	97.25	95.81	97.38
	4	98.53	96.52	99.15
	5	98.71	97.43	99.34
	6	98.76	96.74	99.61

* índice de las variables latentes.

El error relativo medio en valor absoluto ha disminuido considerablemente (5.64 % para Cr(III) y 8.26 % para Cr(VI)) comparándolo con el obtenido en el calibrado A, pero sigue sin ser despreciable, sobre todo para el caso del Cr(VI) donde es superior al 5%.

En la tabla VI. 5. 6 aparecen reflejados los valores de las concentraciones reales de Cr(III) y Cr(VI) para las seis muestras test con sus valores del SEP (8).

Tabla VI. 5. 5. Concentraciones reales y calculadas con el modelo PLSC empleando HEDTA. Entre paréntesis, error relativo obtenido en la determinación de las concentraciones calculadas de ambas especies (calibrado B).

Objeto	[Cr(III)] real/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)] real/ mol dm ⁻³	[Cr(III)] calculada/ mol dm ⁻³		[Cr(VI)] calculada/ mol dm ⁻³	
22	2.94 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	2.57 × 10 ⁻⁸	(12.59)	3.10 × 10 ⁻⁸	(-5.44)
23	2.88 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	3.02 × 10 ⁻⁸	(-4.86)	4.64 × 10 ⁻⁸	(3.53)
24	2.83 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	3.17 × 10 ⁻⁸	(-12.01)	6.45 × 10 ⁻⁸	(2.27)
25	2.78 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	2.83 × 10 ⁻⁸	(-1.80)	8.44 × 10 ⁻⁸	(-1.32)
32	4.90 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	5.04 × 10 ⁻⁸	(-2.86)	3.18 × 10 ⁻⁸	(-8.16)
33	4.81 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	4.40 × 10 ⁻⁸	(8.52)	5.01 × 10 ⁻⁸	(-4.16)
34	4.72 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	4.93 × 10 ⁻⁸	(-4.45)	7.18 × 10 ⁻⁸	(-8.79)
35	4.63 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	4.83 × 10 ⁻⁸	(-4.32)	7.26 × 10 ⁻⁸	(12.85)
42	6.86 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	7.45 × 10 ⁻⁸	(-8.60)	3.10 × 10 ⁻⁸	(-5.44)
43	6.73 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	6.24 × 10 ⁻⁸	(7.28)	5.24 × 10 ⁻⁸	(-8.94)
44	6.60 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	6.85 × 10 ⁻⁸	(-3.79)	6.34 × 10 ⁻⁸	(3.94)
45	6.48 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	6.66 × 10 ⁻⁸	(-2.78)	8.97 × 10 ⁻⁸	(-7.68)
52	8.82 × 10 ⁻⁸	2.94 × 10 ⁻⁸	9.05 × 10 ⁻⁸	(-2.61)	2.37 × 10 ⁻⁸	(19.39)
53	8.65 × 10 ⁻⁸	4.81 × 10 ⁻⁸	8.70 × 10 ⁻⁸	(-0.58)	5.90 × 10 ⁻⁸	(-22.66)
54	8.49 × 10 ⁻⁸	6.60 × 10 ⁻⁸	7.50 × 10 ⁻⁸	(11.66)	6.29 × 10 ⁻⁸	(4.70)
55	8.33 × 10 ⁻⁸	8.33 × 10 ⁻⁸	8.20 × 10 ⁻⁸	(1.56)	7.25 × 10 ⁻⁸	(12.97)

Tabla VI. 5. 6. Concentraciones y valores del SEP obtenidas con el modelo PLSC construido para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) empleando HEDTA en las 6 muestras test (calibrado B).

Muestra Test	[Cr(III)]real/ mol dm ⁻³	[Cr(III)]encontrada/ mol dm	[Cr(VI)]real/ mol dm ⁻³	[Cr ^{IV}]encontrada/ mol dm ⁻³
t1	2.86 × 10 ⁻⁸	3.25 × 10 ⁻⁸	5.71 × 10 ⁻⁸	6.85 × 10 ⁻⁸
t2	4.85 × 10 ⁻⁸	4.35 × 10 ⁻⁸	3.88 × 10 ⁻⁸	4.43 × 10 ⁻⁸
t3	4.76 × 10 ⁻⁸	5.01 × 10 ⁻⁸	5.71 × 10 ⁻⁸	5.38 × 10 ⁻⁸
t4	6.54 × 10 ⁻⁸	6.98 × 10 ⁻⁸	7.48 × 10 ⁻⁸	7.96 × 10 ⁻⁸
SEP		4.06 × 10 ⁻⁹		6.97 × 10 ⁻⁹

Los errores cometidos en la determinación de las muestras problema siguen siendo mayores para el Cr(VI). Si bien eliminando esta serie de muestras hemos conseguido aumentar la varianza explicada en predicción para Cr(VI) esta sólo alcanza el 97.43 %. El error relativo medio en valor absoluto ha disminuido considerablemente respecto al calibrado A pero aún así el error que se comete al determinar las muestras problemas no es despreciable, por lo tanto no parece que este sistema sea adecuado para la especiación de cromo a este nivel de concentraciones, aunque sí permite determinar el contenido de Cr(III) en presencia de Cr(VI).

Para la especiación de cromo empleando HEDTA parece claro que es necesario aportar más información al sistema. Como ya se ha descrito en el capítulo anterior, el PCV es un complejante que presenta las siguientes características; un pico de reducción a -0.65 V que decrece con la concentración de Cr(VI) y se mantiene constante con la de Cr(III) y por otro lado, el complejo Cr(III)-PCV formado por el Cr(III), que proviene de la reducción electroquímica del Cr(VI) presente en el medio, se reduce a un potencial de -0.85 V. Esto nos lleva a pensar en la posibilidad de especiar empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

VI. 5. 1. Especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Cuando se tiene una mezcla de los complejantes PCV y HEDTA la adición de Cr(VI) produce una disminución del pico de reducción del complejante PCV a -0.65 V y un aumento del pico de reducción del complejo Cr(III)-HEDTA a -1.32 V (figura VI. 5. 1. 1). Este segundo pico ha sufrido un ligero desplazamiento hacia valores más negativos, en presencia de la mezcla de complejantes, puesto que cuando se emplea sólo HEDTA el pico aparece a un potencial de -1.27 V. La adición de Cr(III) no provoca ninguna variación en el pico a -0.65 V pero sí da lugar a un aumento del pico a -1.32 V (figura VI. 5. 1. 2). Este conjunto de señales sí que puede proporcionar la información suficiente para poder llevar a cabo la especiación de ambas especies de cromo mediante DPAdSV empleando una regresión multivariante PLS con validación cruzada completa (PLSC).

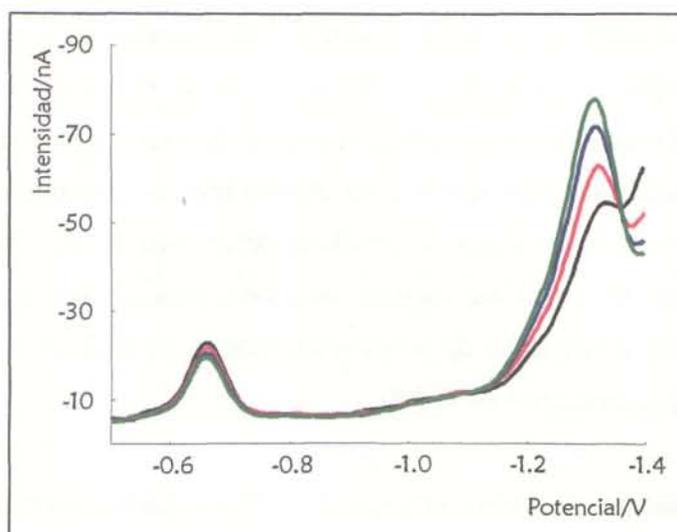


Figura VI. 5. 1. 1. Voltamperogramas obtenidos de adiciones sucesivas de Cr(VI) sobre una mezcla de Cr(III) y los complejantes PCV y HEDTA ____ [Cr(VI)] = 10^8 ____ [Cr(VI)] = 3×10^8 ____ [Cr(VI)] = 5×10^8 ____ [Cr(VI)] = 7×10^8 mol dm⁻³. pH = 6; $t_{dep} = 240s$; $E_{dep} = -0.9V$; [HEDTA] = 5×10^4 mol dm⁻³; [PCV] = 5×10^6 mol dm⁻³; [Cr(III)] = 10^8 mol dm⁻³.

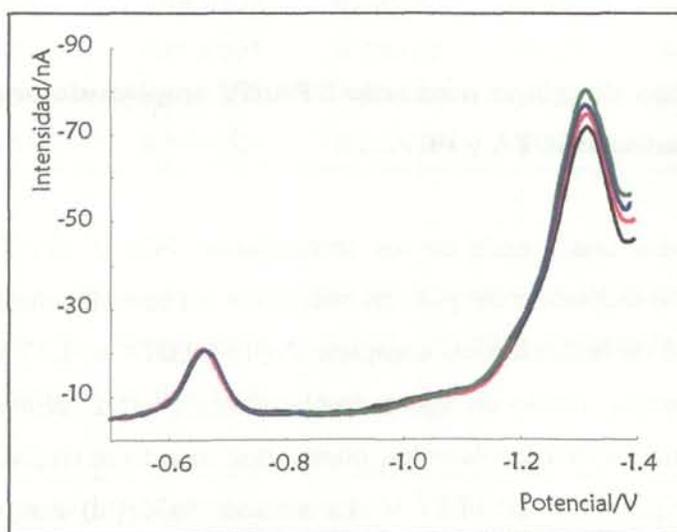


Figura VI. 5. 1. 2. Voltamperogramas obtenidos de adiciones sucesivas de Cr(III) sobre una mezcla de Cr(VI) y los complejantes PCV y HEDTA ____ [Cr(III)] = 10^8 ____ [Cr(III)] = 3×10^8 ____ [Cr(III)] = 5×10^8 ____ [Cr(III)] = 7×10^8 mol dm⁻³. pH = 6; $t_{dep} = 240s$; $E_{dep} = -0.9V$; [HEDTA] = 5×10^4 mol dm⁻³; [PCV] = 5×10^6 mol dm⁻³; [Cr(VI)] = 10^8 mol dm⁻³.

Con el empleo de esta mezcla de complejantes se pretendía obtener un límite de detección para la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) menor que el que se obtiene cuando se emplea únicamente PCV como agente complejante, por ello se exploró un rango de concentraciones bajas de ambos analitos. La figura VI. 5. 1. 3 muestra la composición de las muestras de los distintos calibrados para la determinación de Cr(III) y Cr(VI).

Las experiencias se llevaron a cabo en medio acético-acetato (pH 6). El potencial y el tiempo de acumulación fueron -0.9 V y 240 s respectivamente. Se realizó un barrido de potencial sobre cada una de las muestras desde un valor inicial de -0 V a un valor final de -1.4 V.

El modelo PLSC se aplicó para obtener la función de calibrado de Cr(III) y Cr(VI) por separado, y la evolución de la varianza en predicción se siguió a partir de los valores del PRESS definido en la ecuación (7).

El calibrado realizado con todas las muestras (calibrado C) no condujo a buenos resultados en cuanto a varianza en predicción, por eso se llevaron a cabo calibrados con distintos subgrupos del conjunto inicial. Estos subgrupos se reflejan en la figura VI. 5. 1. 3 delimitados por rectángulos. Para mayor aclaración, en las tablas VI. 5. 1. 1-7 se recogen los valores de concentración de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras que componen los distintos calibrados realizados.

Las figuras VI. 5. 1. 4-10 representan los voltamperogramas obtenidos para el calibrado C que contiene todo el conjunto de muestras como conjunto de aprendizaje. Se observa en estas figuras que existen tres muestras que pueden considerarse anómalas se trata de las muestras denotadas como 13, 14, 31, 49 y 53. Estas muestras fueron eliminadas del conjunto de aprendizaje de los diferentes calibrados realizados.

En la tabla VI. 5. 1. 8 se muestran los resultados obtenidos de varianza explicada y varianza en predicción con los distintos calibrados.

Los calibrados H e I son los que llevan a los mejores resultados en cuanto a varianza explicada y varianza en predicción para ambas especies de cromo. Sin

embargo, empleando el calibrado H los resultados que se obtienen en cuanto a error absoluto relativo medio no son aceptables, sobre todo para el Cr(VI) (5.36 % para Cr(III) y 14.05 % para Cr(VI)). El calibrado I lleva a mejores resultados de valor relativo medio en valor absoluto (4.80 % para Cr(III) y 1.45 % para Cr(VI)).

Analizando los resultados anteriores parece claro que el empleo de una mezcla de los complejantes PCV y HEDTA para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando técnicas de regresión multivariante (PLS) no permite la especiación de cromo si la concentración de Cr(VI) es mucho menor de 10^{-8} mol dm^{-3} y la concentración de Cr(III) se encuentra muy por debajo de 3×10^{-8} mol dm^{-3} .

Tabla VI. 5. 1. 8. *Varianza explicada para la respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenidas en los distintos calibrados realizados para la especiación de cromo mediante DPAdSV con HEDTA y PCV.*

Calibrado	Cromo III			Cromo VI		
	V. L. (*)	Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	V. L. (*)	Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)
C	7	91.65	91.71	7	88.83	84.50
D	4	96.76	95.68	3	93.35	93.10
E	7	99.69	98.66	3	87.50	90.12
F	3	97.76	94.70	7	97.11	95.34
G	3	95.43	95.82	4	99.31	99.12
H	3	99.55	99.52	4	99.73	99.60
I	3	99.55	99.40	7	99.99	99.84

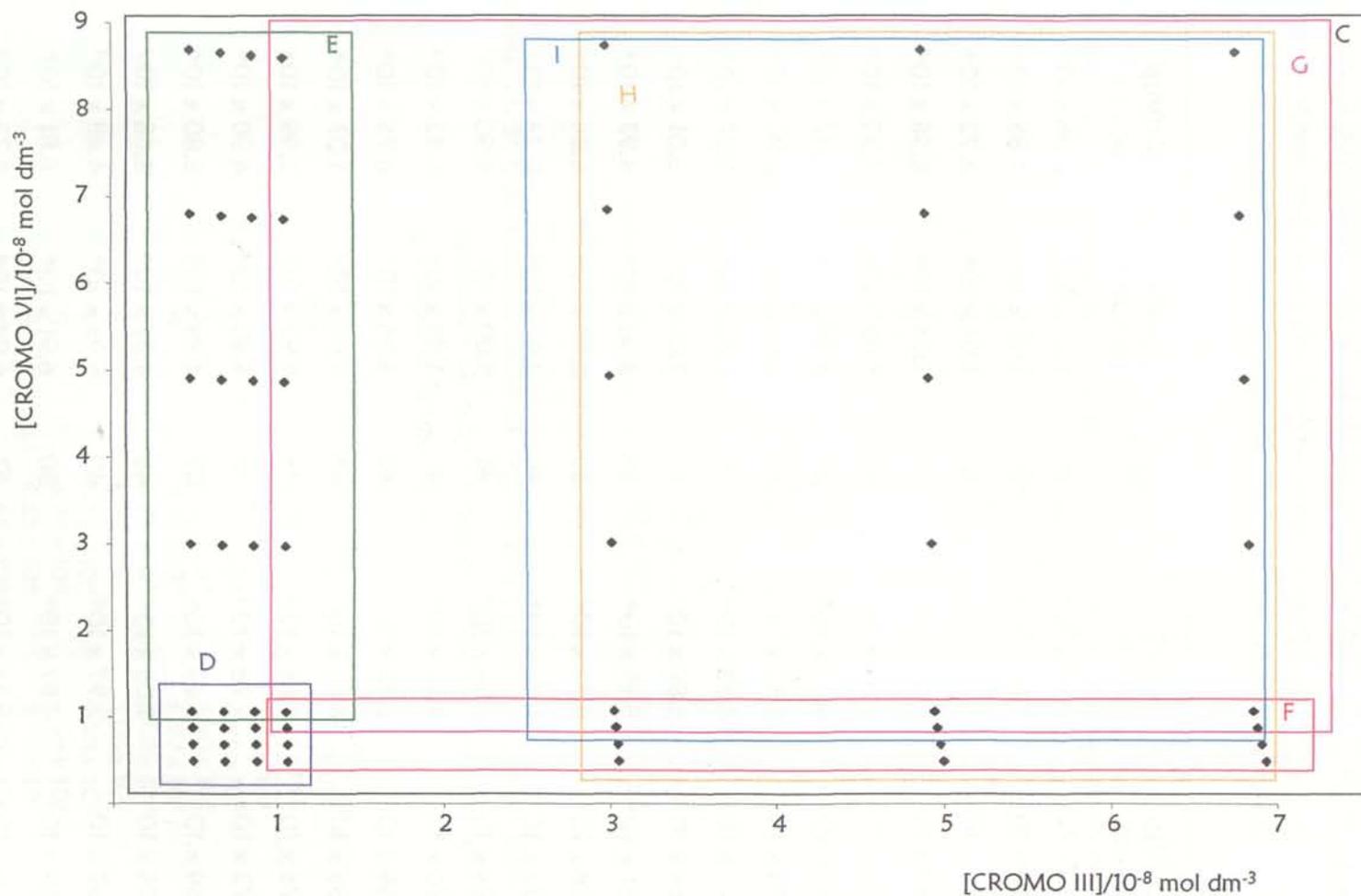


Figura VI. 5. 1. 3. Composición de las muestras de calibrado para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrados C, D, E, F, G, H e I)

Tabla VI. 5. 1. 1. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado C para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	4.90 × 10 ⁻⁹	4.90 × 10 ⁻⁹	29	1.05 × 10 ⁻⁸	2.96 × 10 ⁻⁸
2	4.88 × 10 ⁻⁹	6.84 × 10 ⁻⁹	30	1.05 × 10 ⁻⁸	4.85 × 10 ⁻⁸
3	4.86 × 10 ⁻⁹	8.75 × 10 ⁻⁹	31	1.04 × 10 ⁻⁸	6.72 × 10 ⁻⁸
4	4.84 × 10 ⁻⁹	1.07 × 10 ⁻⁸	32	1.04 × 10 ⁻⁸	8.58 × 10 ⁻⁸
5	4.83 × 10 ⁻⁹	2.99 × 10 ⁻⁸	33	3.05 × 10 ⁻⁸	4.92 × 10 ⁻⁹
6	4.81 × 10 ⁻⁹	4.90 × 10 ⁻⁸	34	3.04 × 10 ⁻⁸	6.87 × 10 ⁻⁹
7	4.79 × 10 ⁻⁹	6.80 × 10 ⁻⁸	35	3.03 × 10 ⁻⁸	8.80 × 10 ⁻⁹
8	4.77 × 10 ⁻⁹	8.68 × 10 ⁻⁸	36	3.02 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
9	6.84 × 10 ⁻⁹	4.88 × 10 ⁻⁹	37	3.01 × 10 ⁻⁸	3.01 × 10 ⁻⁸
10	6.81 × 10 ⁻⁹	6.81 × 10 ⁻⁹	38	3.00 × 10 ⁻⁸	4.93 × 10 ⁻⁸
11	6.78 × 10 ⁻⁹	8.72 × 10 ⁻⁹	39	2.99 × 10 ⁻⁸	6.84 × 10 ⁻⁸
12	6.76 × 10 ⁻⁹	1.06 × 10 ⁻⁸	40	2.97 × 10 ⁻⁸	8.73 × 10 ⁻⁸
13	6.73 × 10 ⁻⁹	2.98 × 10 ⁻⁸	41	5.00 × 10 ⁻⁸	4.90 × 10 ⁻⁹
14	6.70 × 10 ⁻⁹	4.89 × 10 ⁻⁸	42	4.98 × 10 ⁻⁸	6.83 × 10 ⁻⁹
15	6.68 × 10 ⁻⁹	6.77 × 10 ⁻⁸	43	4.96 × 10 ⁻⁸	8.75 × 10 ⁻⁹
16	6.65 × 10 ⁻⁹	8.65 × 10 ⁻⁸	44	4.94 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
17	8.75 × 10 ⁻⁹	4.86 × 10 ⁻⁹	45	4.92 × 10 ⁻⁸	2.99 × 10 ⁻⁸
18	8.72 × 10 ⁻⁹	6.78 × 10 ⁻⁹	46	4.90 × 10 ⁻⁸	4.90 × 10 ⁻⁸
19	8.69 × 10 ⁻⁹	8.69 × 10 ⁻⁹	47	4.88 × 10 ⁻⁸	6.80 × 10 ⁻⁸
20	8.65 × 10 ⁻⁹	1.06 × 10 ⁻⁸	48	4.87 × 10 ⁻⁸	8.68 × 10 ⁻⁸
21	8.62 × 10 ⁻⁹	2.97 × 10 ⁻⁸	49	6.93 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁹
22	8.59 × 10 ⁻⁹	4.87 × 10 ⁻⁸	50	6.91 × 10 ⁻⁸	6.81 × 10 ⁻⁹
23	8.56 × 10 ⁻⁹	6.75 × 10 ⁻⁸	51	6.88 × 10 ⁻⁸	8.72 × 10 ⁻⁹
24	8.52 × 10 ⁻⁹	8.62 × 10 ⁻⁸	52	6.85 × 10 ⁻⁸	1.06 × 10 ⁻⁸
25	1.07 × 10 ⁻⁸	4.84 × 10 ⁻⁹	53	6.83 × 10 ⁻⁸	2.98 × 10 ⁻⁸
26	1.06 × 10 ⁻⁸	6.76 × 10 ⁻⁹	54	6.80 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁸
27	1.06 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁹	55	6.77 × 10 ⁻⁸	6.77 × 10 ⁻⁸
28	1.05 × 10 ⁻⁸	1.05 × 10 ⁻⁸	56	6.75 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁸

Tabla VI. 5. 1. 2. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado D para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	4.90 × 10 ⁻⁹	4.90 × 10 ⁻⁹
2	4.88 × 10 ⁻⁹	6.84 × 10 ⁻⁹
3	4.86 × 10 ⁻⁹	8.75 × 10 ⁻⁹
4	4.84 × 10 ⁻⁹	1.07 × 10 ⁻⁸
5	6.84 × 10 ⁻⁹	4.88 × 10 ⁻⁹
6	6.81 × 10 ⁻⁹	6.81 × 10 ⁻⁹
7	6.78 × 10 ⁻⁹	8.72 × 10 ⁻⁹
8	6.76 × 10 ⁻⁹	1.06 × 10 ⁻⁸
9	8.75 × 10 ⁻⁹	4.86 × 10 ⁻⁹
10	8.72 × 10 ⁻⁹	6.78 × 10 ⁻⁹
11	8.69 × 10 ⁻⁹	8.69 × 10 ⁻⁹
12	8.65 × 10 ⁻⁹	1.06 × 10 ⁻⁸
13	1.07 × 10 ⁻⁸	4.84 × 10 ⁻⁹
14	1.06 × 10 ⁻⁸	6.76 × 10 ⁻⁹
15	1.06 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁹
16	1.05 × 10 ⁻⁸	1.05 × 10 ⁻⁸

Tabla VI. 5. 1. 3. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado E para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	4.84 × 10 ⁻⁹	1.07 × 10 ⁻⁸
2	4.83 × 10 ⁻⁹	2.99 × 10 ⁻⁸
3	4.81 × 10 ⁻⁹	4.90 × 10 ⁻⁸
4	4.79 × 10 ⁻⁹	6.80 × 10 ⁻⁸
5	4.77 × 10 ⁻⁹	8.68 × 10 ⁻⁸
6	6.76 × 10 ⁻⁹	1.06 × 10 ⁻⁸
7	6.73 × 10 ⁻⁹	2.98 × 10 ⁻⁸
8	6.70 × 10 ⁻⁹	4.89 × 10 ⁻⁸
9	6.68 × 10 ⁻⁹	6.77 × 10 ⁻⁸
10	6.65 × 10 ⁻⁹	8.65 × 10 ⁻⁸
11	8.65 × 10 ⁻⁹	1.06 × 10 ⁻⁸
12	8.62 × 10 ⁻⁹	2.97 × 10 ⁻⁸
13	8.59 × 10 ⁻⁹	4.87 × 10 ⁻⁸
14	8.56 × 10 ⁻⁹	6.75 × 10 ⁻⁸
15	8.52 × 10 ⁻⁹	8.62 × 10 ⁻⁸
16	1.05 × 10 ⁻⁸	1.05 × 10 ⁻⁸
17	1.05 × 10 ⁻⁸	2.96 × 10 ⁻⁸
18	1.05 × 10 ⁻⁸	4.85 × 10 ⁻⁸
19	1.04 × 10 ⁻⁸	6.72 × 10 ⁻⁸
20	1.04 × 10 ⁻⁸	8.58 × 10 ⁻⁸

Tabla VI. 5. 1. 4. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado F para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	1.07 × 10 ⁻⁸	4.84 × 10 ⁻⁹
2	1.06 × 10 ⁻⁸	6.76 × 10 ⁻⁹
3	1.06 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁹
4	1.05 × 10 ⁻⁸	1.05 × 10 ⁻⁸
5	3.05 × 10 ⁻⁸	4.92 × 10 ⁻⁹
6	3.04 × 10 ⁻⁸	6.87 × 10 ⁻⁹
7	3.03 × 10 ⁻⁸	8.80 × 10 ⁻⁹
8	3.02 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
9	5.00 × 10 ⁻⁸	4.90 × 10 ⁻⁹
10	4.98 × 10 ⁻⁸	6.83 × 10 ⁻⁹
11	4.96 × 10 ⁻⁸	8.75 × 10 ⁻⁹
12	4.94 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
13	6.93 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁹
14	6.91 × 10 ⁻⁸	6.81 × 10 ⁻⁹
15	6.88 × 10 ⁻⁸	8.72 × 10 ⁻⁹
16	6.85 × 10 ⁻⁸	1.06 × 10 ⁻⁸

Tabla VI. 5. 1. 5. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado G para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	1.06 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁹
2	1.05 × 10 ⁻⁸	1.05 × 10 ⁻⁸
3	1.05 × 10 ⁻⁸	2.96 × 10 ⁻⁸
4	1.05 × 10 ⁻⁸	4.85 × 10 ⁻⁸
5	1.04 × 10 ⁻⁸	6.72 × 10 ⁻⁸
6	1.04 × 10 ⁻⁸	8.58 × 10 ⁻⁸
7	3.03 × 10 ⁻⁸	8.80 × 10 ⁻⁹
8	3.02 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
9	3.01 × 10 ⁻⁸	3.01 × 10 ⁻⁸
10	3.00 × 10 ⁻⁸	4.93 × 10 ⁻⁸
11	2.99 × 10 ⁻⁸	6.84 × 10 ⁻⁸
12	2.97 × 10 ⁻⁸	8.73 × 10 ⁻⁸
13	4.96 × 10 ⁻⁸	8.75 × 10 ⁻⁹
14	4.94 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
15	4.92 × 10 ⁻⁸	2.99 × 10 ⁻⁸
16	4.90 × 10 ⁻⁸	4.90 × 10 ⁻⁸
17	4.88 × 10 ⁻⁸	6.80 × 10 ⁻⁸
18	4.87 × 10 ⁻⁸	8.68 × 10 ⁻⁸
19	6.88 × 10 ⁻⁸	8.72 × 10 ⁻⁹
20	6.85 × 10 ⁻⁸	1.06 × 10 ⁻⁸
21	6.83 × 10 ⁻⁸	2.98 × 10 ⁻⁸
22	6.80 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁸
23	6.77 × 10 ⁻⁸	6.77 × 10 ⁻⁸
24	6.75 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁸

Tabla VI. 5. 1. 6. *Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado H para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.*

Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	3.05 × 10 ⁻⁸	4.92 × 10 ⁻⁹
2	3.04 × 10 ⁻⁸	6.87 × 10 ⁻⁹
3	3.03 × 10 ⁻⁸	8.80 × 10 ⁻⁹
4	3.02 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
5	3.01 × 10 ⁻⁸	3.01 × 10 ⁻⁸
6	3.00 × 10 ⁻⁸	4.93 × 10 ⁻⁸
7	2.99 × 10 ⁻⁸	6.84 × 10 ⁻⁸
8	2.97 × 10 ⁻⁸	8.73 × 10 ⁻⁸
9	5.00 × 10 ⁻⁸	4.90 × 10 ⁻⁹
10	4.98 × 10 ⁻⁸	6.83 × 10 ⁻⁹
11	4.96 × 10 ⁻⁸	8.75 × 10 ⁻⁹
12	4.94 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
13	4.92 × 10 ⁻⁸	2.99 × 10 ⁻⁸
14	4.90 × 10 ⁻⁸	4.90 × 10 ⁻⁸
15	4.88 × 10 ⁻⁸	6.80 × 10 ⁻⁸
16	4.87 × 10 ⁻⁸	8.68 × 10 ⁻⁸
17	6.93 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁹
18	6.91 × 10 ⁻⁸	6.81 × 10 ⁻⁹
19	6.88 × 10 ⁻⁸	8.72 × 10 ⁻⁹
20	6.85 × 10 ⁻⁸	1.06 × 10 ⁻⁸
21	6.83 × 10 ⁻⁸	2.98 × 10 ⁻⁸
22	6.80 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁸
23	6.77 × 10 ⁻⁸	6.77 × 10 ⁻⁸
24	6.75 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁸

Tabla VI. 5. 1. 7. Concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) de las muestras del calibrado I para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Objeto	[Cr(III)]/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³
1	3.03 × 10 ⁻⁸	8.80 × 10 ⁻⁹
2	3.02 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
3	3.01 × 10 ⁻⁸	3.01 × 10 ⁻⁸
4	3.00 × 10 ⁻⁸	4.93 × 10 ⁻⁸
5	2.99 × 10 ⁻⁸	6.84 × 10 ⁻⁸
6	2.97 × 10 ⁻⁸	8.73 × 10 ⁻⁸
7	4.96 × 10 ⁻⁸	8.75 × 10 ⁻⁹
8	4.94 × 10 ⁻⁸	1.07 × 10 ⁻⁸
9	4.92 × 10 ⁻⁸	2.99 × 10 ⁻⁸
10	4.90 × 10 ⁻⁸	4.90 × 10 ⁻⁸
11	4.88 × 10 ⁻⁸	6.80 × 10 ⁻⁸
12	4.87 × 10 ⁻⁸	8.68 × 10 ⁻⁸
13	6.88 × 10 ⁻⁸	8.72 × 10 ⁻⁹
14	6.85 × 10 ⁻⁸	1.06 × 10 ⁻⁸
15	6.83 × 10 ⁻⁸	2.98 × 10 ⁻⁸
16	6.80 × 10 ⁻⁸	4.88 × 10 ⁻⁸
17	6.77 × 10 ⁻⁸	6.77 × 10 ⁻⁸
18	6.75 × 10 ⁻⁸	8.65 × 10 ⁻⁸

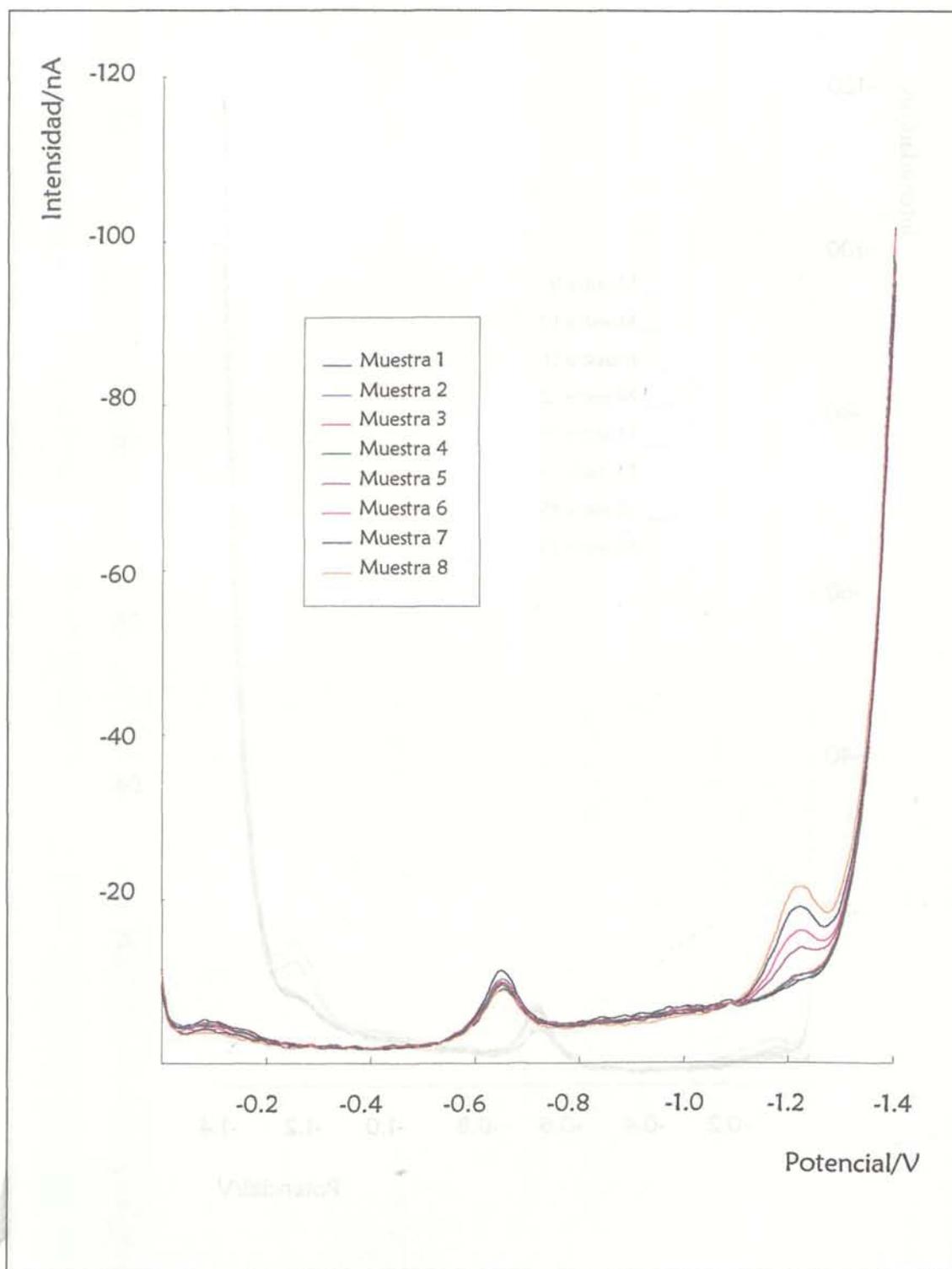


Figura VI. 5. 1. 4. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV (calibrado C).

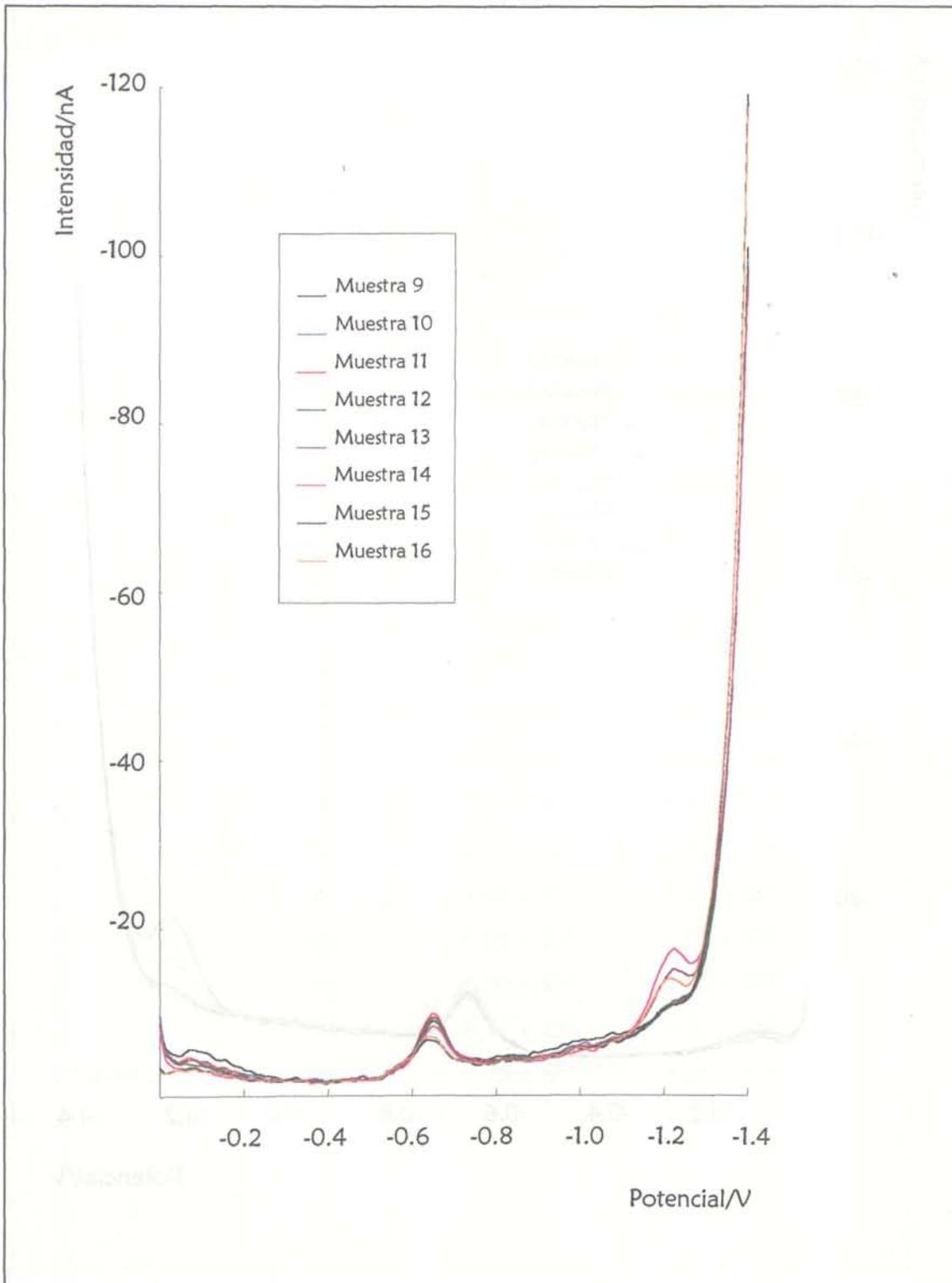


Figura VI. 5. 1. 5. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV (Calibrado C).

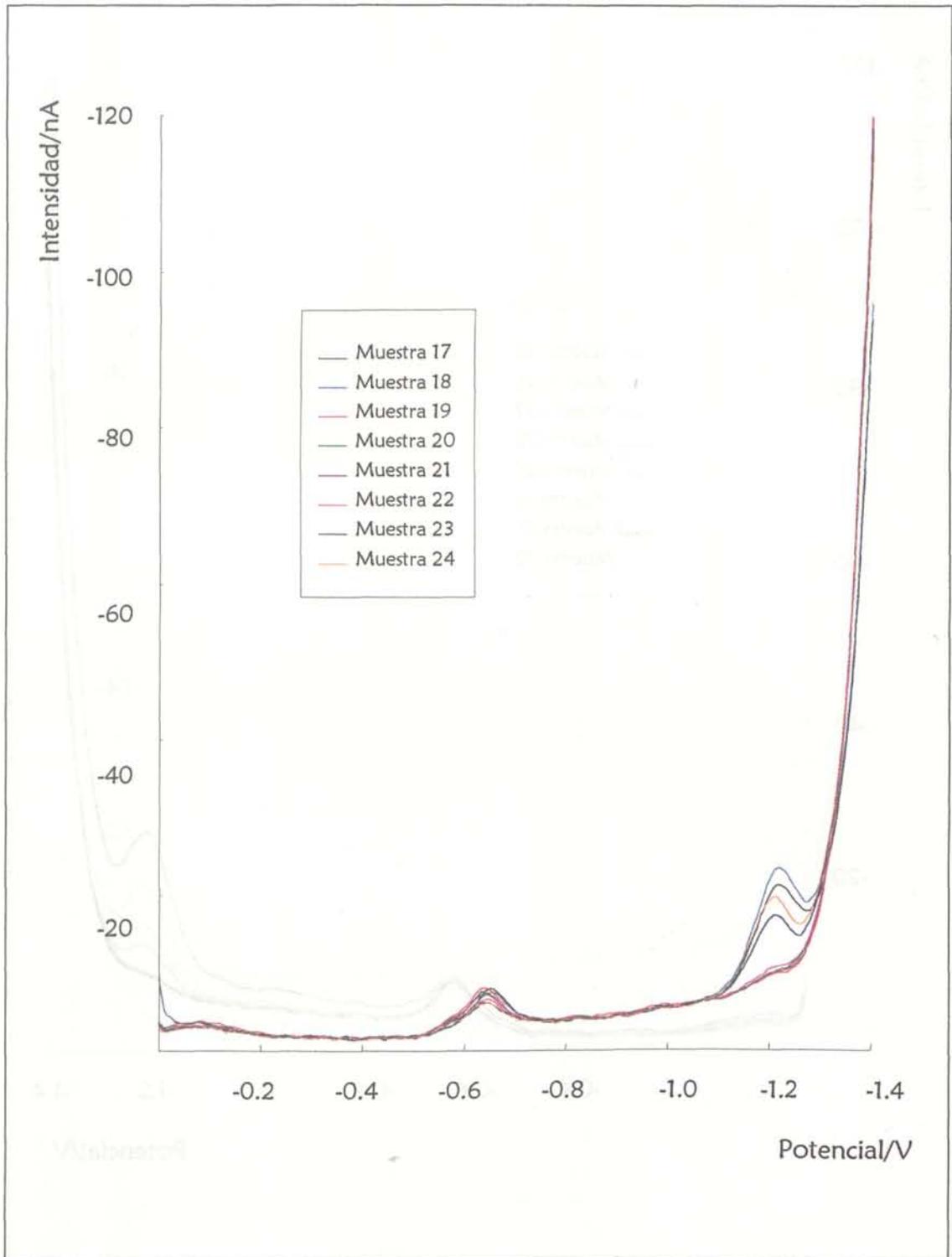


Figura VI. 5. 1. 6. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV (calibrado C).

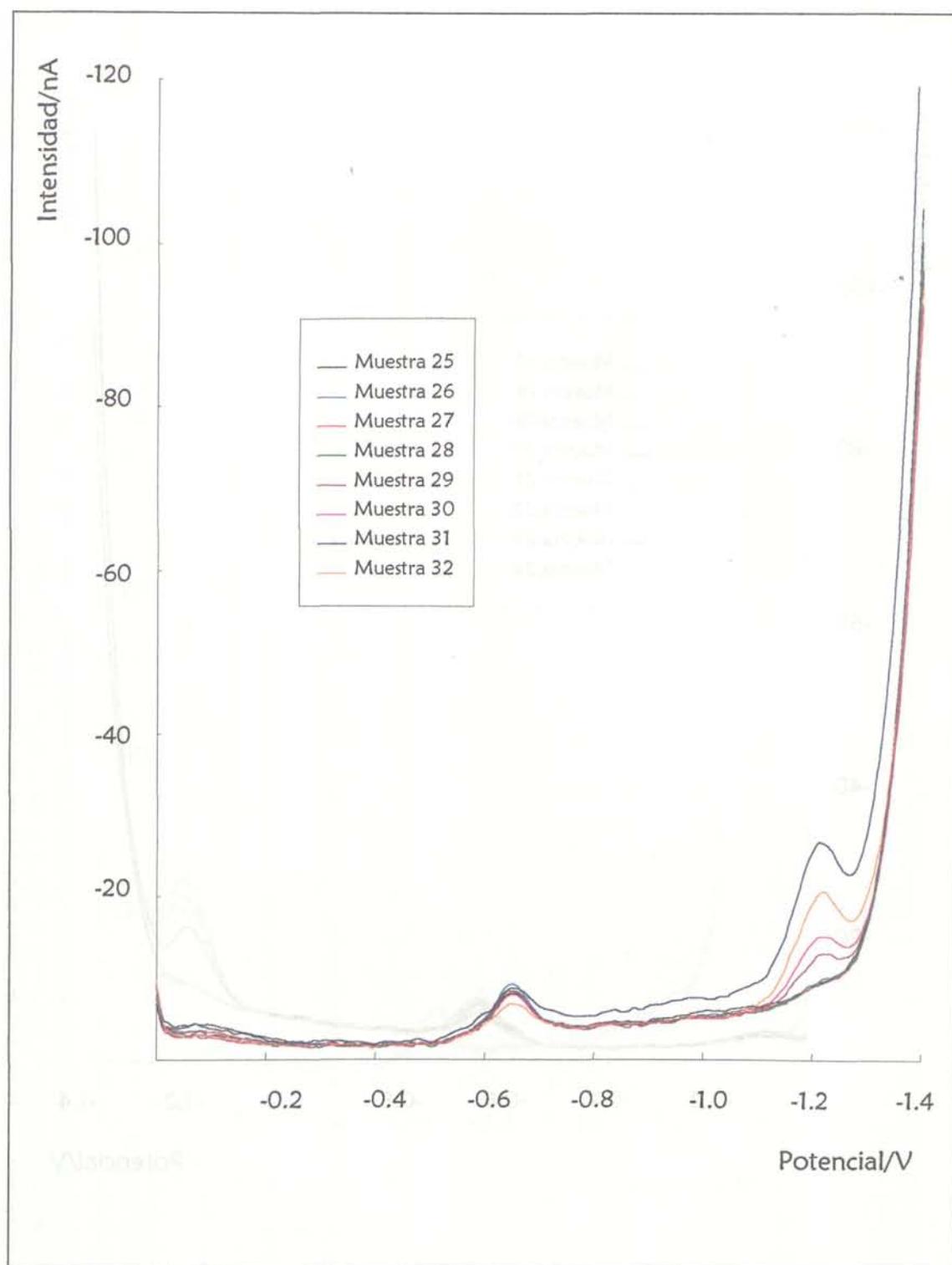


Figura VI. 5. 1. 7. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV (calibrado C).

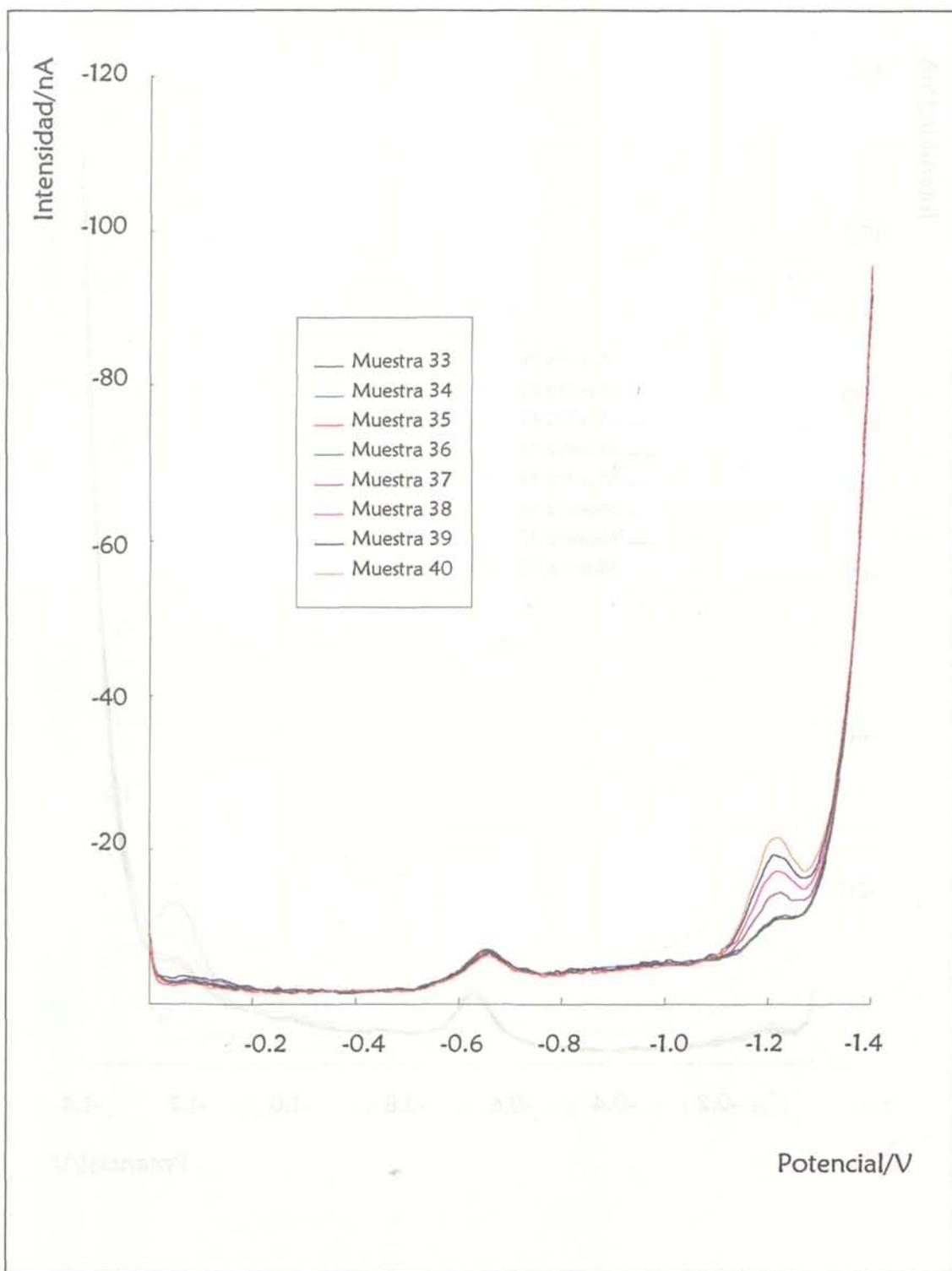


Figura VI. 5. 1. 8. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV (calibrado C).

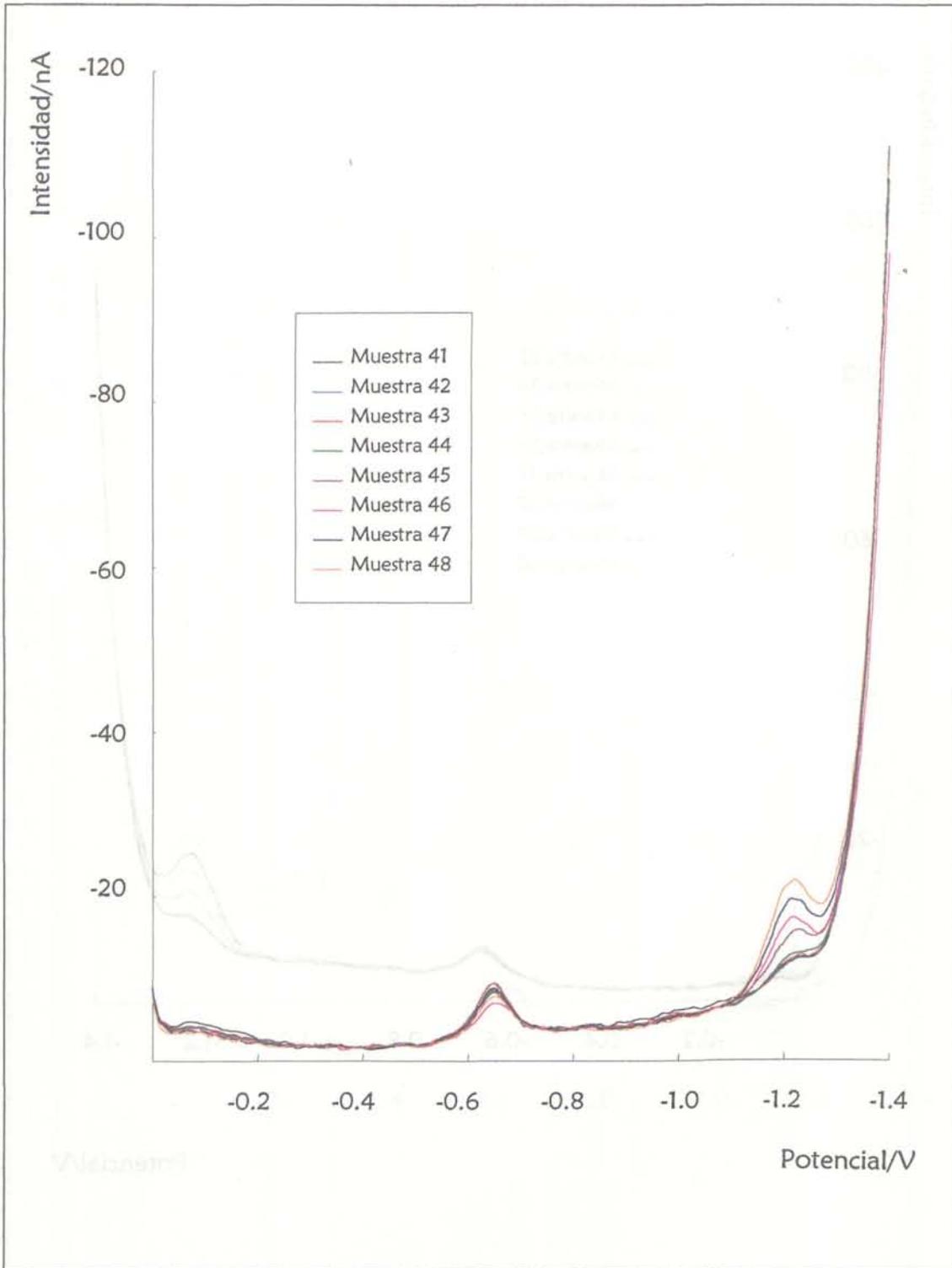


Figura VI. 5. 1. 9. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV (calibrado C).

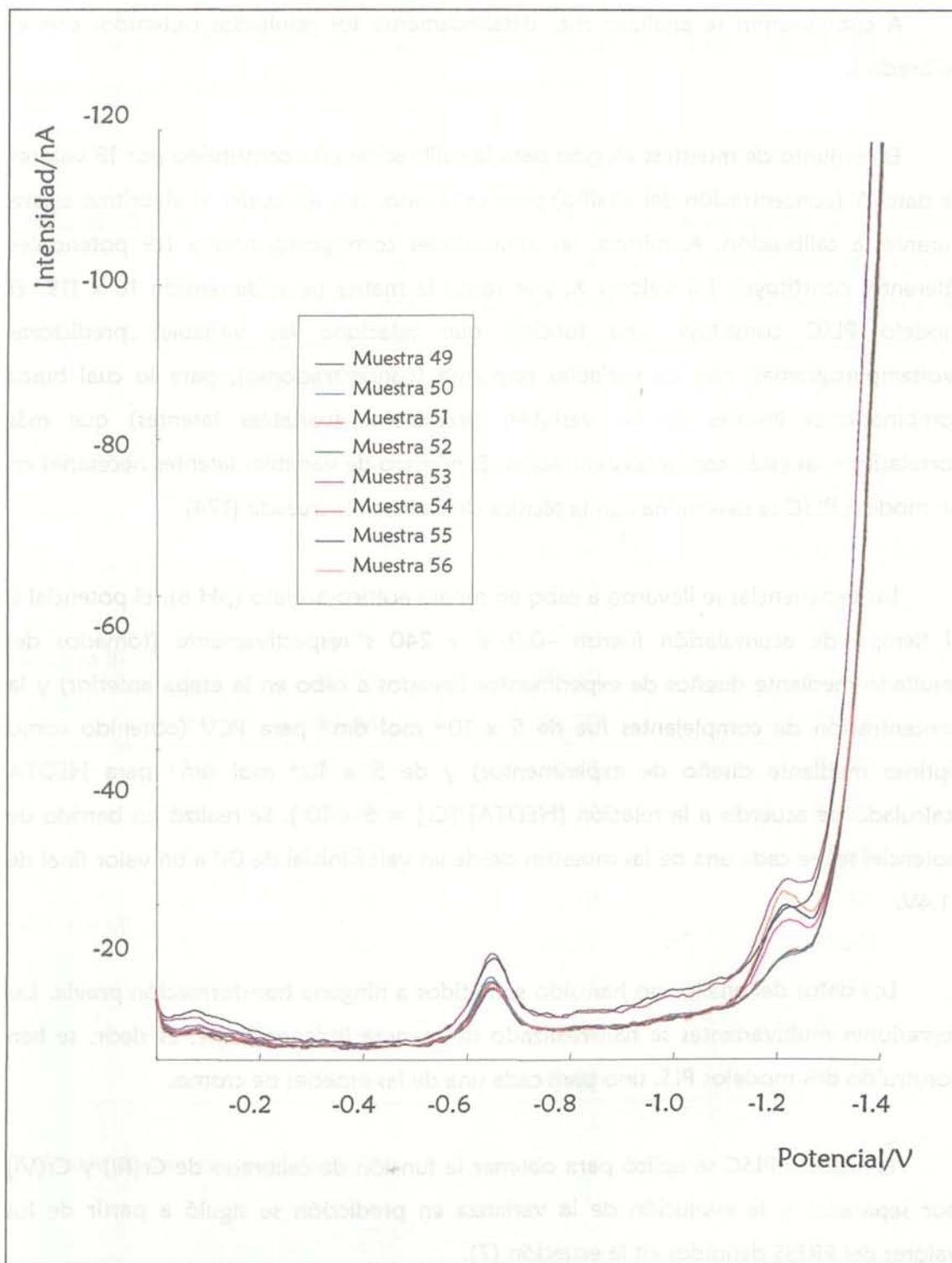


Figura VI. 5. 1. 10. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV (calibrado C).



A continuación se analizan más detalladamente los resultados obtenidos con el calibrado I.

El conjunto de muestras elegido para la calibración está constituido por 18 valores de datos Y (concentración del analito) para cada caso, con los cuales el algoritmo opera durante la calibración. Asimismo, las intensidades correspondientes a 119 potenciales diferentes constituyen los valores X , por tanto la matriz tiene dimensión 18×119 . El modelo PLSC constituye una función que relaciona las variables predictoras (voltamperogramas) con las variables respuesta (concentraciones), para lo cual busca combinaciones lineales de las variables predictoras (variables latentes) que más correlacionadas están con la concentración. El número de variables latentes necesarias en un modelo PLSC se determina con la técnica de validación cruzada [174].

Las experiencias se llevaron a cabo en medio acético-acetato (pH 6). El potencial y el tiempo de acumulación fueron -0.9 V y 240 s respectivamente (tomados del resultado mediante diseños de experimentos llevados a cabo en la etapa anterior) y la concentración de complejantes fue de 5×10^{-6} mol dm^{-3} para PCV (obtenido como óptimo mediante diseño de experimentos) y de 5×10^{-4} mol dm^{-3} para HEDTA (calculado de acuerdo a la relación $[\text{HEDTA}]/[\text{Cr}] = 5 \times 10^4$). Se realizó un barrido de potencial sobre cada una de las muestras desde un valor inicial de 0V a un valor final de -1.4 V.

Los datos del análisis no han sido sometidos a ninguna transformación previa. Las regresiones multivariantes se han realizado de manera independiente, es decir, se han construido dos modelos PLS, uno para cada una de las especies de cromo.

El modelo PLSC se aplicó para obtener la función de calibrado de Cr(III) y Cr(VI) por separado, y la evolución de la varianza en predicción se siguió a partir de los valores del PRESS definidos en la ecuación (7).

El cálculo de estos valores se hizo en tres grupos de cancelación (deletion groups), es decir, se construyó tres veces un modelo PLS para un número dado de variables latentes, eliminando en cada caso 6 objetos de los 18 iniciales. Si bien la muestra denotada como "15" fue considerada anómala y eliminada del conjunto de aprendizaje.

En la tabla VI. 5. 1. 9 se muestran los resultados obtenidos de varianza explicada y varianza en predicción para ambas especies de cromo.

Tabla VI. 5. 1. 9. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenidas con el modelo de calibración PLSC construido con 118 potenciales para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrado I).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	95.33	95.53	88.29
	2	96.64	97.00	95.03
	3	99.55	99.40	97.73
	4	99.84	99.20	97.85
Cromo VI	1	66.08	63.84	94.13
	2	98.26	98.34	97.86
	3	99.73	99.68	98.85
	4	99.86	99.78	99.12
	5	99.92	99.82	99.29
	6	99.97	99.83	99.34
	7	99.99	99.84	99.40
	8	99.99	99.84	99.40

(*) índice de las variables latentes.

Podemos ver como los resultados son mucho mejores que cuando se emplea HEDTA como único complejante.

Análisis de las variables latentes.

Con el fin de dar una interpretación a estas variables latentes se analizaron los scores de las muestras en cada variable latente, así como los loadings de los potenciales para la formación de estas.

Calibrado de Cr(VI).

Teniendo en cuenta que las variables iniciales no han sufrido ningún tratamiento previo de autoescalado, esta primera variable latente está relacionada en gran medida con las direcciones de variabilidad de las propias predictoras. La estructura de los loadings correspondiente a esta primera variable, representados en la figura VI. 5. 1. 11 (a) confirma esta interpretación. Puede verse que estos reproducen lo que sería un voltamperograma global medio. Los loadings toman valor negativo porque el proceso que tiene lugar es una reducción y por lo tanto, las intensidades medidas son negativas.

En la figura VI. 5. 1. 12(a) puede verse el plano donde se representan los scores de las dos primeras variables latentes. Se observa como la primera variable separa las muestras en grupos formados por muestras con el mismo contenido de Cr(III), mientras que la segunda variable latente separa los objetos de modo que quedan agrupados en cinco bloques caracterizados por contener la misma cantidad de Cr(VI) y separados dentro de un mismo bloque, en función de su contenido en Cr(III). La segunda variable latente, cuya contribución a la varianza en predicción es del 34.50 %, está relacionada con la concentración de Cr(VI). Los loadings para esta segunda variable latente se reflejan en figura VI. 5. 1. 11 (b).

En el plano donde se representan la primera y tercera variables latentes (figura VI. 5. 1. 12 (b)). Esta variable se introduce para mejorar el modelo construido con las otras dos variables latentes representando tan sólo el 1.34 % de la varianza en predicción.

El resto de las variables parecen estar relacionadas con algún objeto en concreto. Los loadings para dichas variables aparecen reflejados en la figura VI. 5. 1. 13.

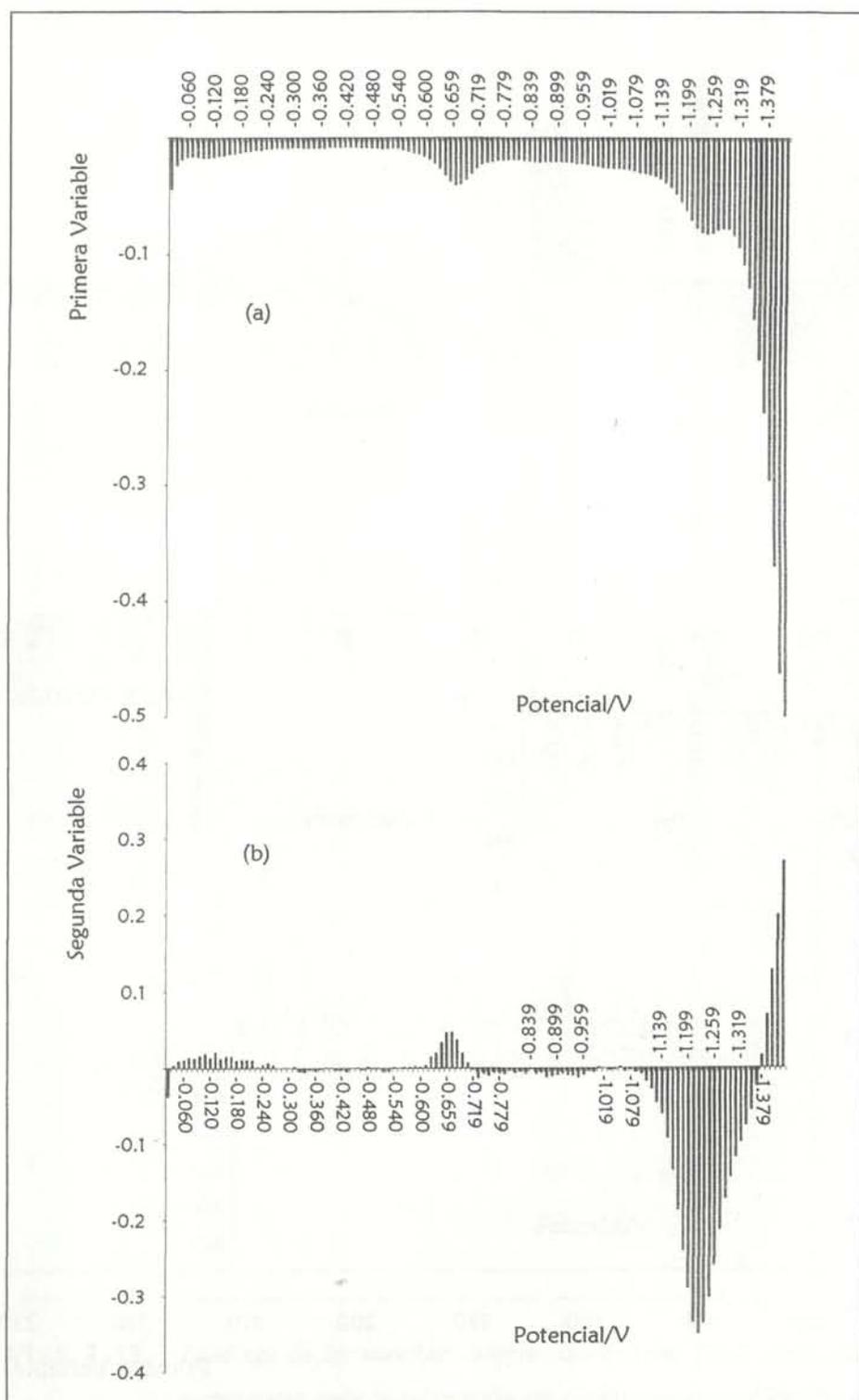


Figura VI. 5. 1. 11. Loadings de la primera y segunda variables latentes del modelo PLSC construido con 118 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrado I).

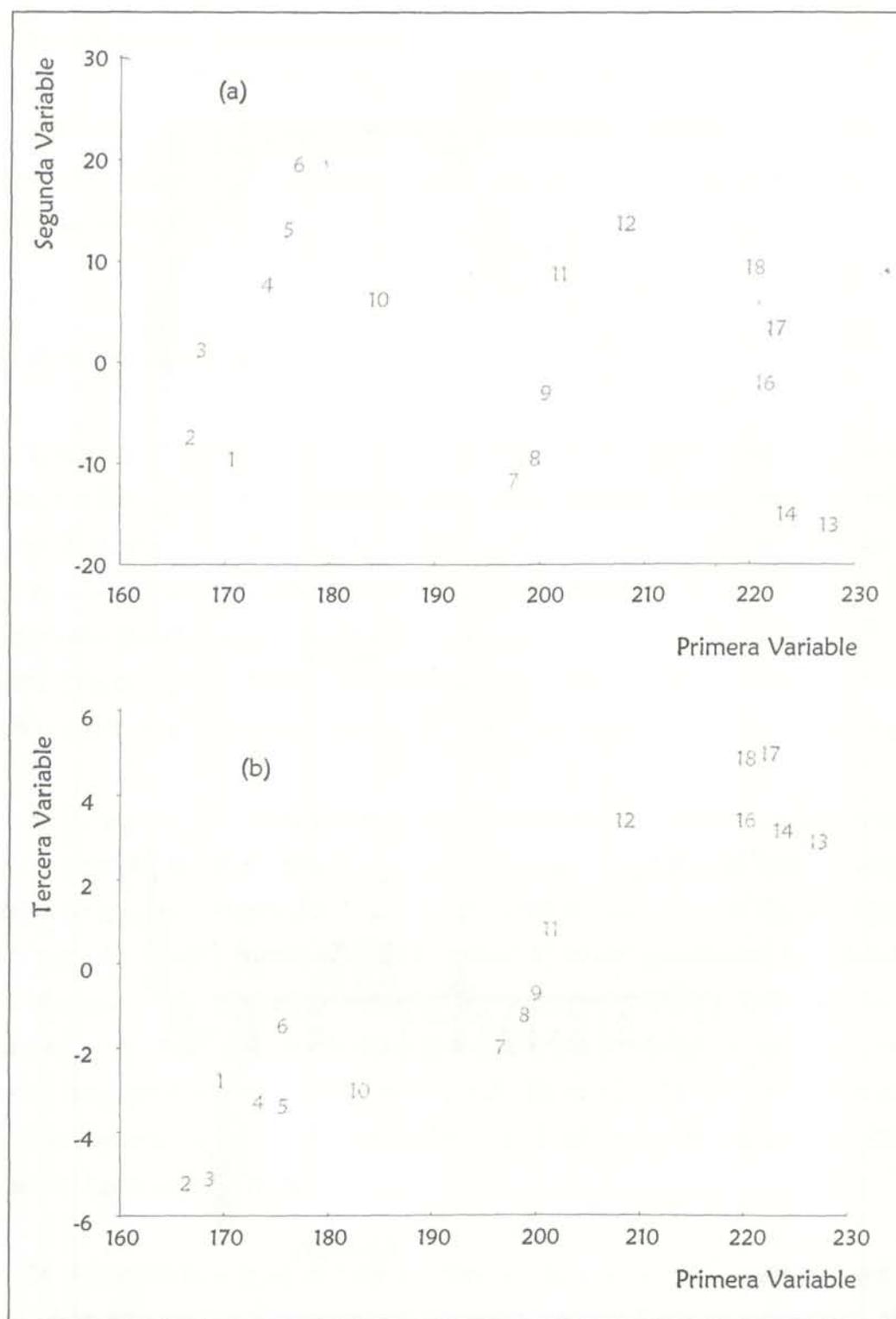


Figura VI. 5. 1. 12. Scores de las variables latentes del modelo PLSC construido con 118 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrado I).

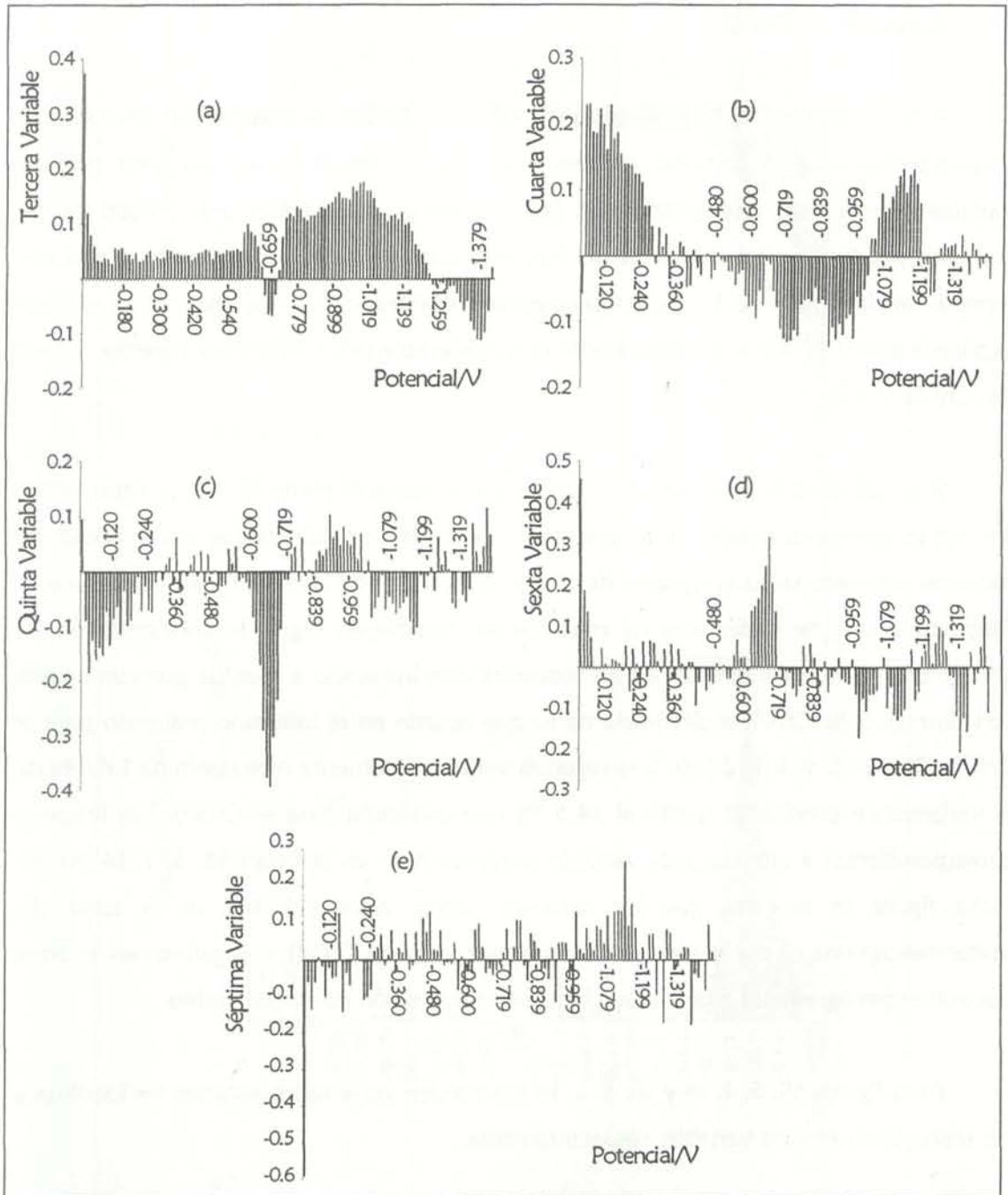


Figura VI. 5. 1. 13. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC construido con 118 potenciales para la calibración de Cr(VI) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrado I).

Calibrado de Cr(III).

Para el caso del Cr(III), en la figura VI. 5. 1. 14 (a) se representan los loadings correspondientes a la primera variable latente. Esta figura indica que esta primera variable latente está relacionada con las direcciones de máxima variabilidad de las variables predictoras, ya que estas no han sido autoescaladas previamente, y por ello reproducen la forma de los voltamperogramas registrados. La varianza en predicción explicada por la primera variable latente es considerable (95.53 %) muy superior al caso del Cr(VI) (63.84 %).

Si se observa la figura VI. 5. 1. 15 (a) que muestra el plano donde se representan los scores correspondientes a la primera y segunda variable puede verse como las muestras son ordenadas en grupos de similar concentración de Cr(III) respecto al eje X. Respecto al eje de ordenadas las muestras se distribuyen según la concentración de Cr(VI). En esta ocasión el valor de los scores va disminuyendo a medida que aumenta la concentración de Cr(VI) a diferencia de lo que ocurría en el calibrado realizado para el Cr(VI) (figura VI. 5. 1. 1. 2 (a)). Esta segunda variable solamente representa un 1.47 % de la varianza en predicción frente al 34.5 % que explicaba para el Cr(VI). Los loadings correspondientes a esta segunda variable se representan en la figura VI. 5. 1. 14 (b). En dicha figura se muestra que los loadings tienen valor positivo en la zona del voltamperograma que aumenta con la concentración de Cr(VI) y negativos en la zona del voltamperograma que disminuye con la concentración de dicho analito.

En la figuras VI. 5. 1. 16 y VI. 5. 1. 15 (b) pueden verse representados los loadings y los scores de la tercera variable respectivamente.

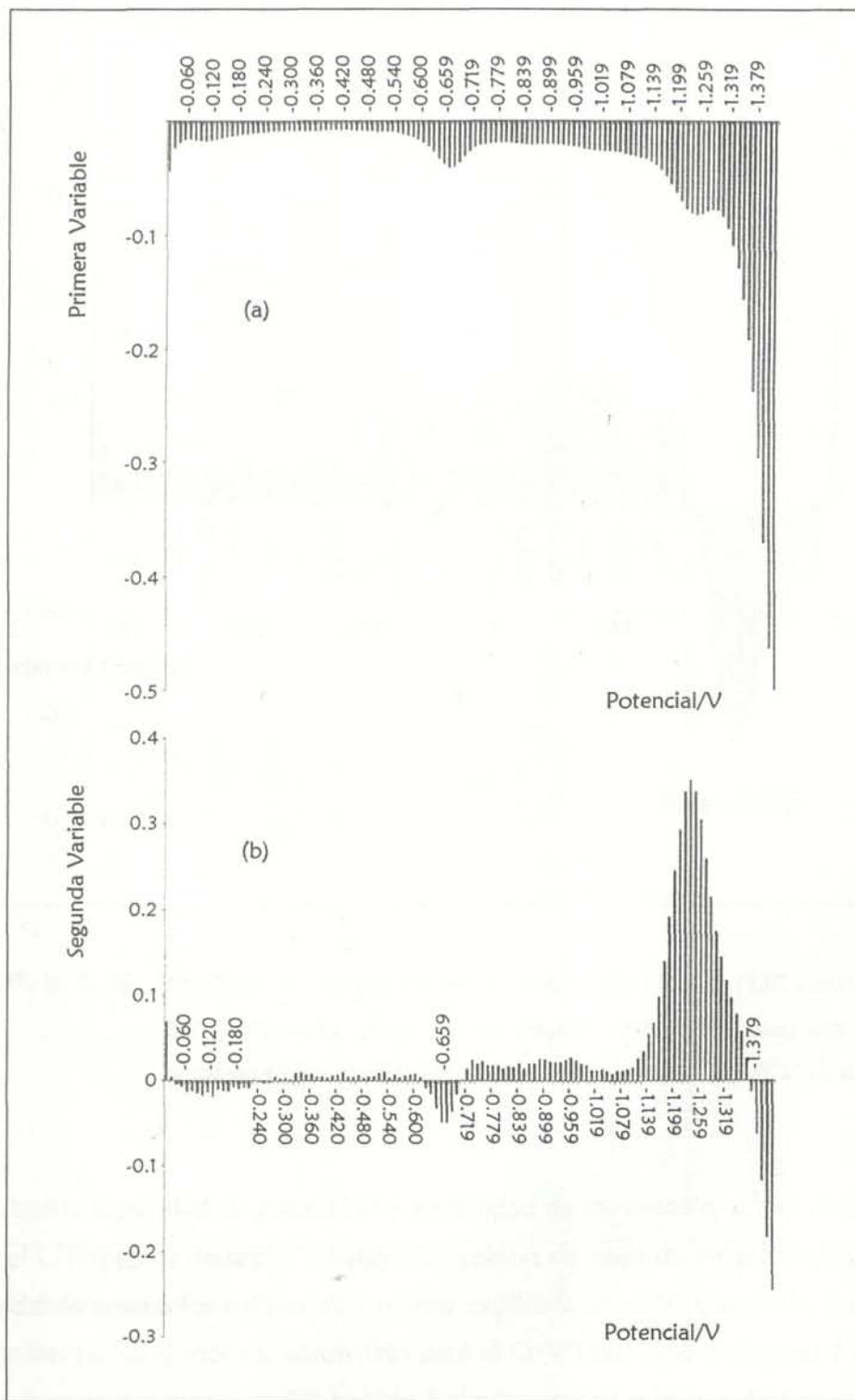


Figura VI. 5. 1. 14. Loadings de la primera y segunda variables latentes del modelo PLSC construido con 118 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrado I).

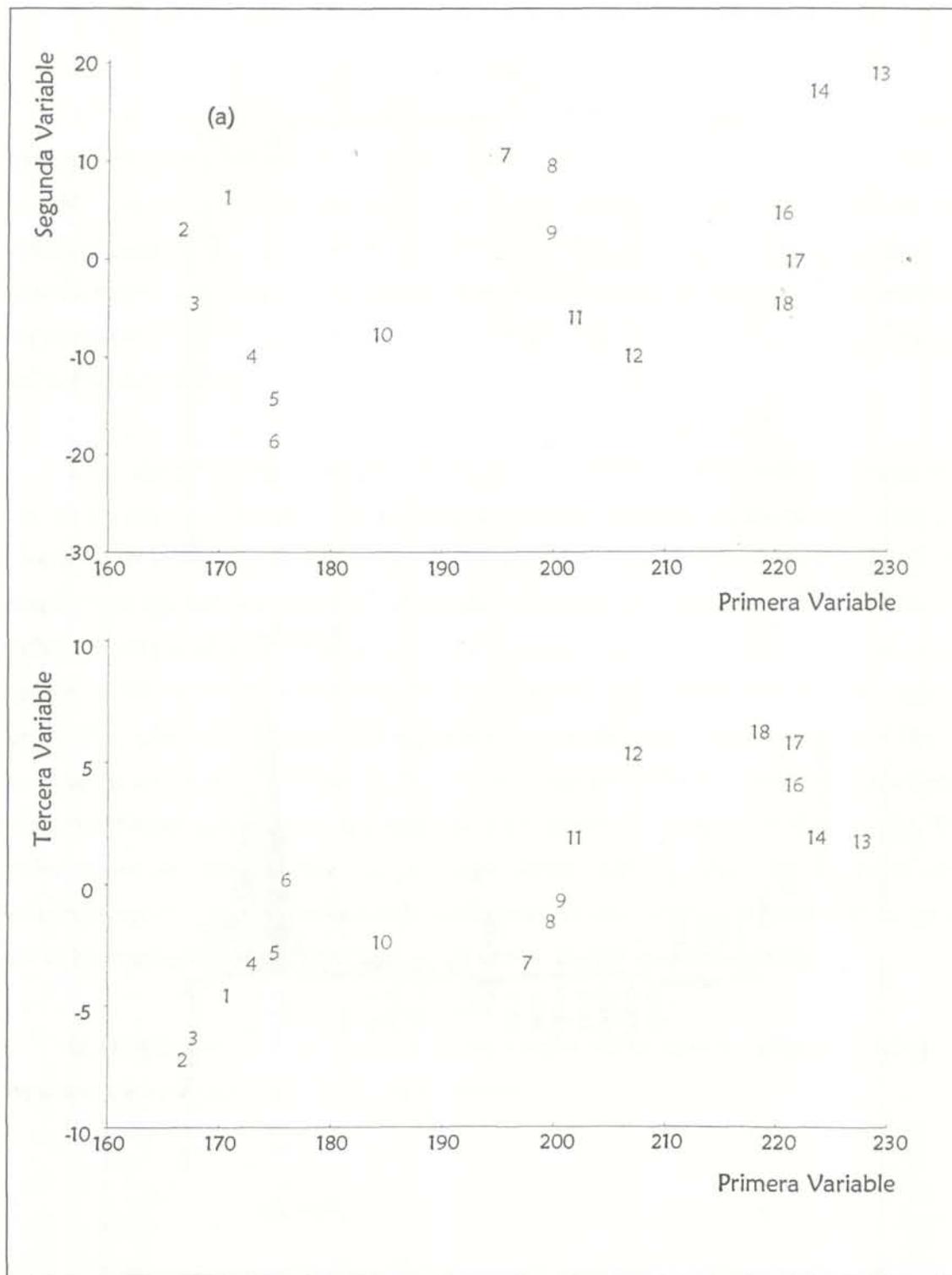


Figura VI. 5. 15. Scores de las variables latentes del modelo PLSC construido con 118 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrado I).

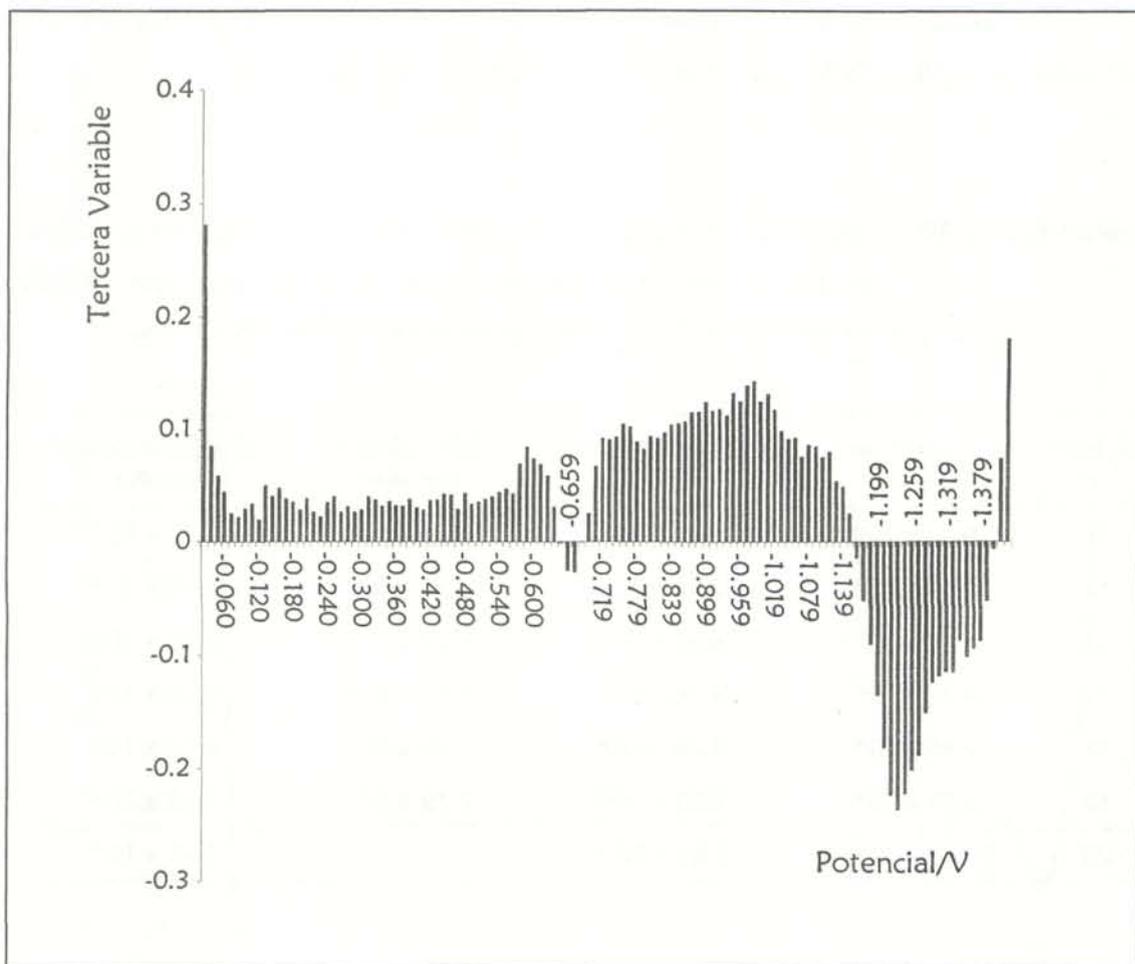


Figura VI. 5. 1. 16. *Loadings de la tercera variable latente del modelo PLSC construido con 118 potenciales para la calibración de Cr(III) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. (Calibrado I).*

La buena capacidad de predicción y estabilidad de los modelos construidos para el Cr(VI) y el Cr(III) viene dada por los elevados valores de varianza en predicción y por la proximidad de estos a los valores de varianza explicada en el bloque de las predictoras correspondiente. En el modelo construido para el Cr(VI) han sido necesarias 7 variables latentes mientras que para el Cr(III) ha sido 3 el número de variables seleccionadas.

También es posible confirmar la validez de los modelos obtenidos para ambas especies aplicando dichos modelos a la determinación de muestras test que no entraron nunca a formar parte del denominado conjunto de aprendizaje. La varianza de la regresión para este conjunto de evaluación se calculó a través del SEP (8).

En la tabla VI. 5. 1. 10 se muestran los valores de las concentraciones reales y calculadas de Cr(III) y Cr(VI) para 6 muestras test con sus valores del SEP.

Tabla VI. 5. 1. 10. *Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLS construido con 118 variables para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.*

Muestra Test	[Cr(III)]real/ mol dm ⁻³	[Cr(III)]encontrada/ mol dm ⁻³	[Cr(VI)]real/ mol dm ⁻³	[Cr ^{IV}]encontrada/ mol dm ⁻³
t1	6.50 × 10 ⁻⁸	6.46 × 10 ⁻⁸	1.50 × 10 ⁻⁸	1.41 × 10 ⁻⁸
t2	2.98 × 10 ⁻⁸	2.92 × 10 ⁻⁸	3.97 × 10 ⁻⁸	3.80 × 10 ⁻⁸
t3	6.48 × 10 ⁻⁸	6.35 × 10 ⁻⁸	4.23 × 10 ⁻⁸	4.39 × 10 ⁻⁸
t4	4.80 × 10 ⁻⁸	4.76 × 10 ⁻⁸	5.85 × 10 ⁻⁸	5.62 × 10 ⁻⁸
t5	6.85 × 10 ⁻⁸	6.78 × 10 ⁻⁸	7.71 × 10 ⁻⁸	7.70 × 10 ⁻⁸
t6	2.95 × 10 ⁻⁸	3.03 × 10 ⁻⁸	7.79 × 10 ⁻⁸	7.63 × 10 ⁻⁸
SEP		7.64 × 10 ⁻¹⁰		1.53 × 10 ⁻⁹

VI. 5. 2. Estudio de las interferencias por otros iones metálicos.

Con el objeto de observar el grado de aplicabilidad de nuestro método para la especiación de cromo en muestras reales, en las que pueden existir otros iones acompañando al cromo, se llevó a cabo un estudio de la posible interferencia que pudieran ejercer la presencia de distintos iones metálicos en la muestra objeto de análisis. Para ello, se añadieron distintas concentraciones de diferentes elementos para observar si su presencia modificaba la forma del voltamperograma que se obtiene cuando se tiene cromo en presencia de una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Los iones metálicos estudiados fueron, Al(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Fe(III), que suelen ser los más comúnmente presentes en muestras reales y los más estudiados por distintos autores [51]. En las figuras VI. 5. 2. 1-7 se recogen los voltamperogramas registrados para Cr(VI) y Cr(III) en presencia de los distintos iones metálicos y en distinto rango de concentración de estos.

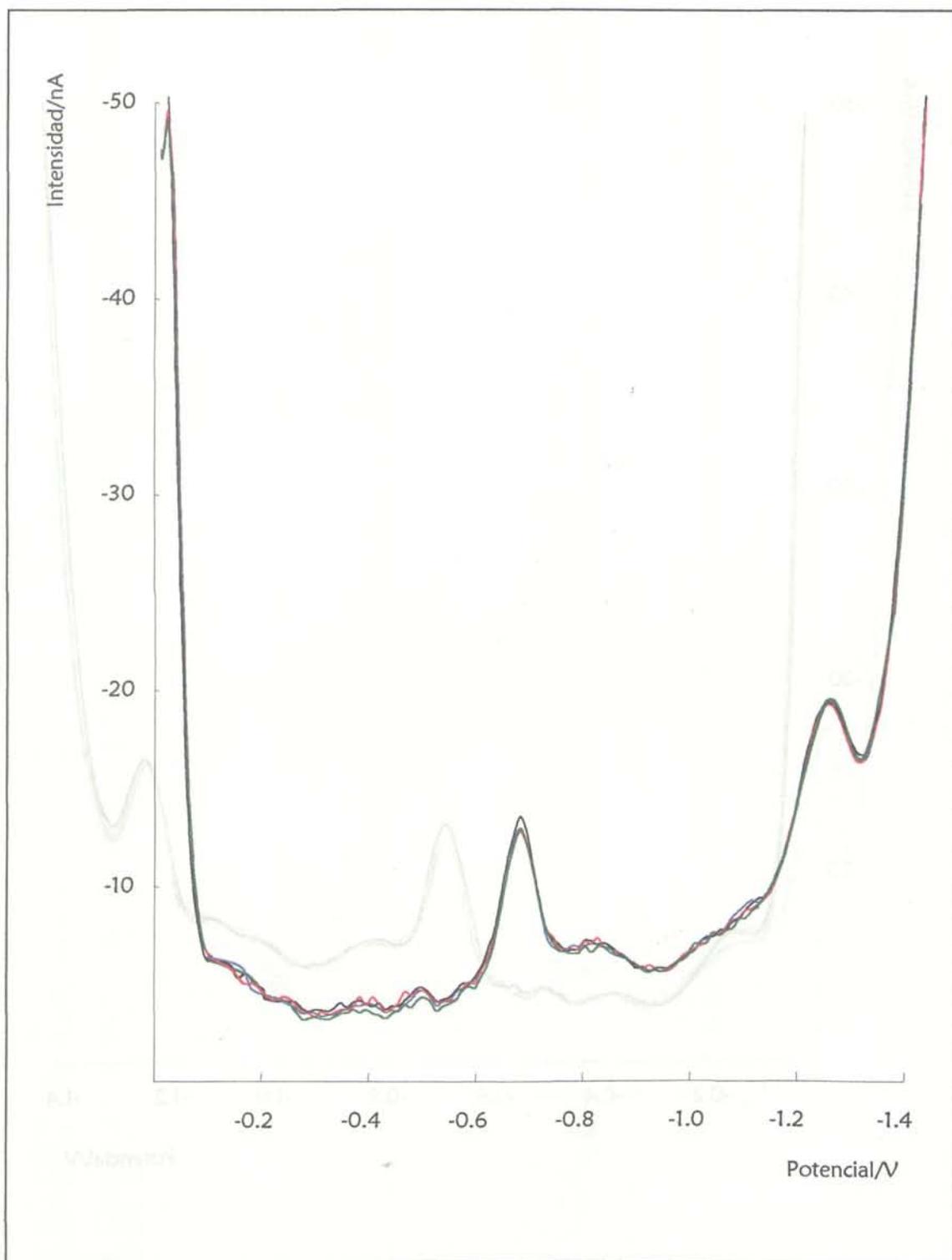


Figura VI. 5. 2. 1. Voltamperogramas obtenidos en presencia de Al(III) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. $t_{dep} = 240$ s; $E_{dep} = -0.9$ V; pH = 6. $[Cr(VI)] = 10^{-8}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-4}$; $[PCV] = 5 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} . ___ [Al(III)] = 0; ___ [Al(III)] = 10^{-8} ; ___ [Al(III)] = 10^{-6} ; ___ [Al(III)] = 10^{-4} mol dm^{-3}

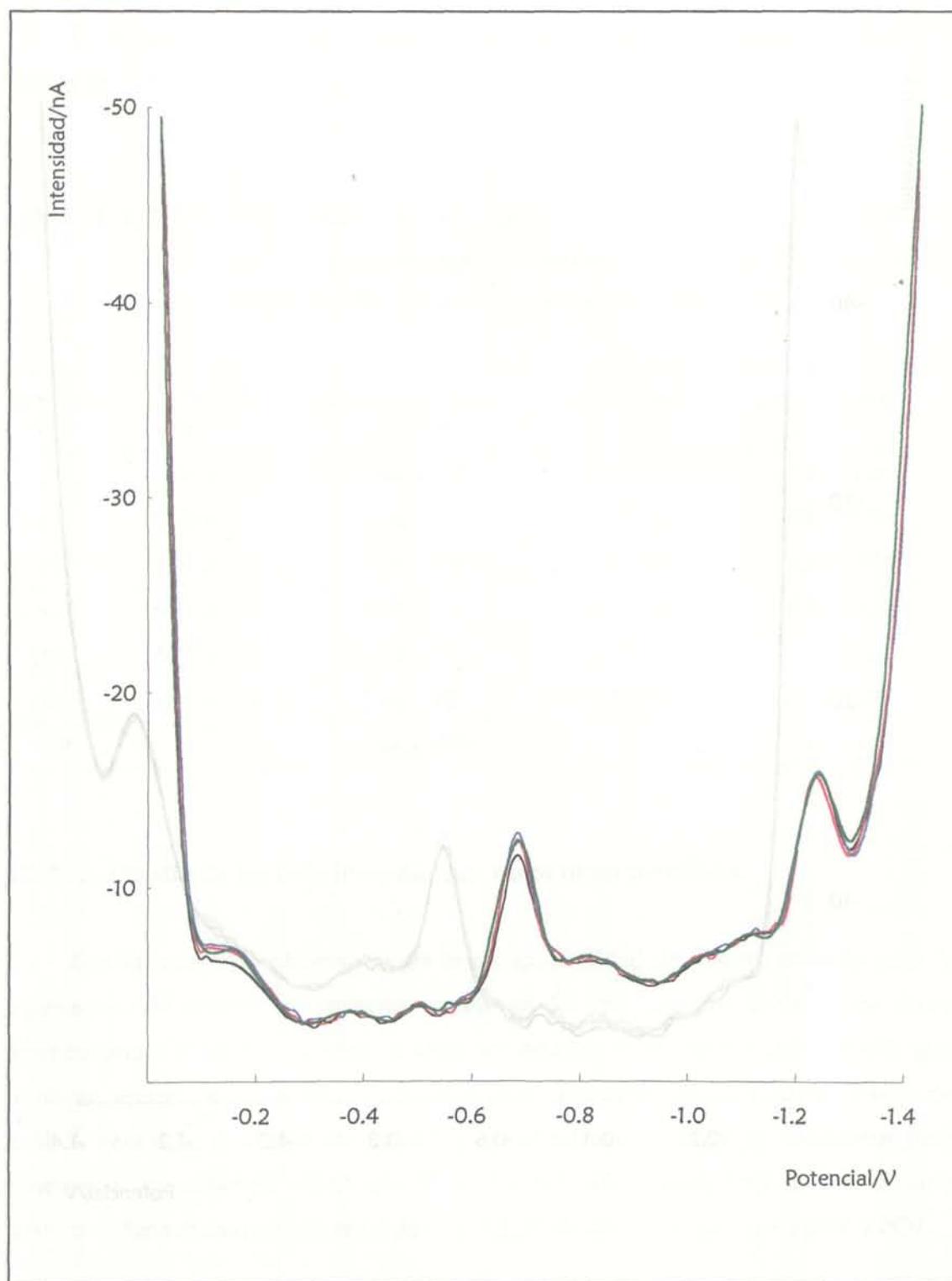


Figura VI. 5. 2. 2. Voltamperogramas obtenidos en presencia de Ni(II) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. $t_{dep} = 240$ s; $E_{dep} = -0.9$ V; pH = 6. $[Cr(VI)] = 10^8$; $[HEDTA] = 5 \times 10^4$; $[PCV] = 5 \times 10^6$ mol dm^{-3} . ___ $[Ni(II)] = 0$; ___ $[Ni(II)] = 10^8$; ___ $[Ni(II)] = 10^6$; ___ $[Ni(II)] = 10^4$ mol dm^{-3} .

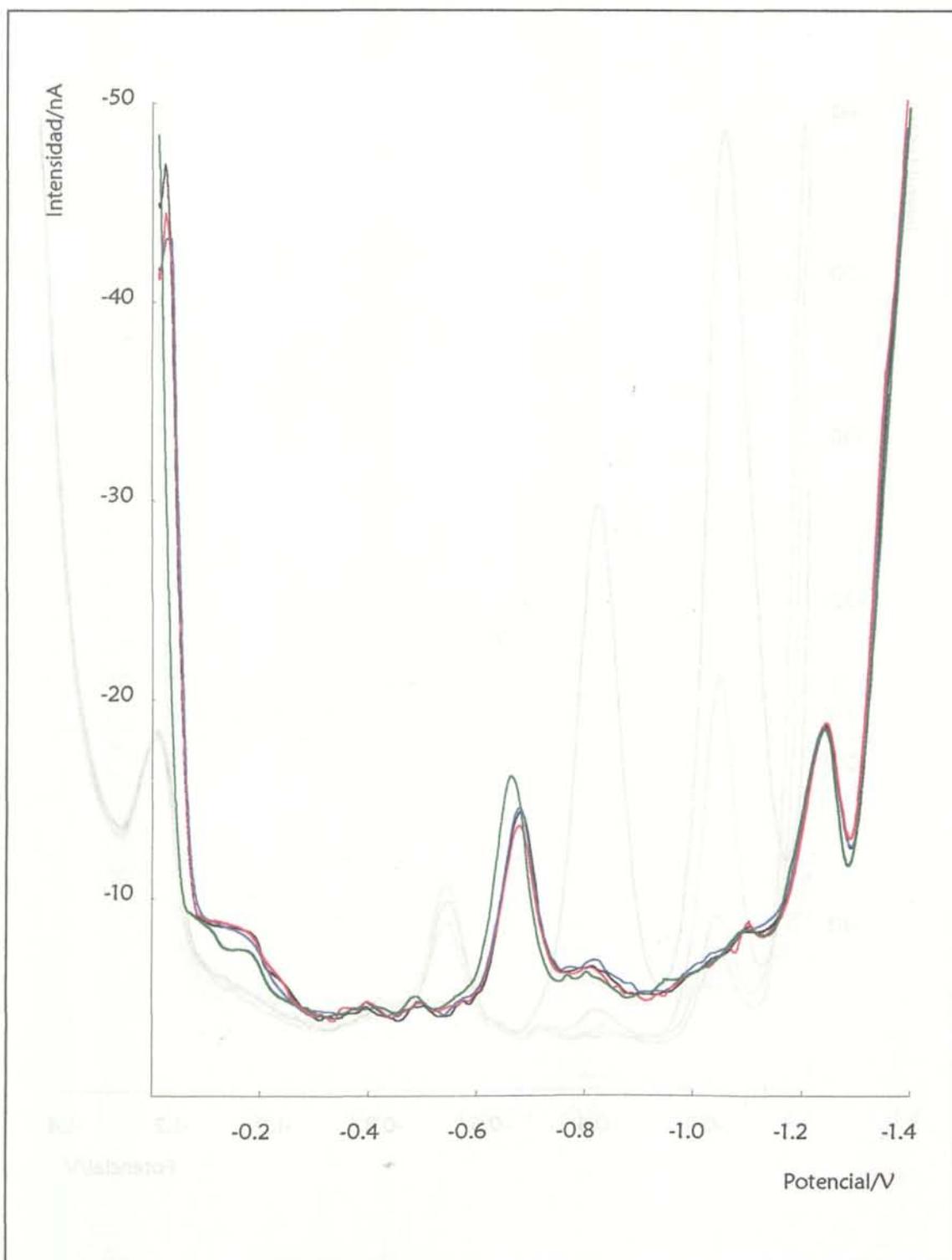


Figura VI. 5. 2. 3. Voltamperogramas obtenidos en presencia de Co(II) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. $t_{\text{dep}} = 240$ s; $E_{\text{dep}} = -0.9$ V; pH = 6. $[\text{Cr(VI)}] = 10^8$; $[\text{HEDTA}] = 5 \times 10^4$; $[\text{PCV}] = 5 \times 10^6$ mol dm^{-3} . ___ $[\text{Co(II)}] = 0$; ___ $[\text{Co(II)}] = 10^8$; ___ $[\text{Co(II)}] = 10^6$; ___ $[\text{Co(II)}] = 10^4$ mol dm^{-3}

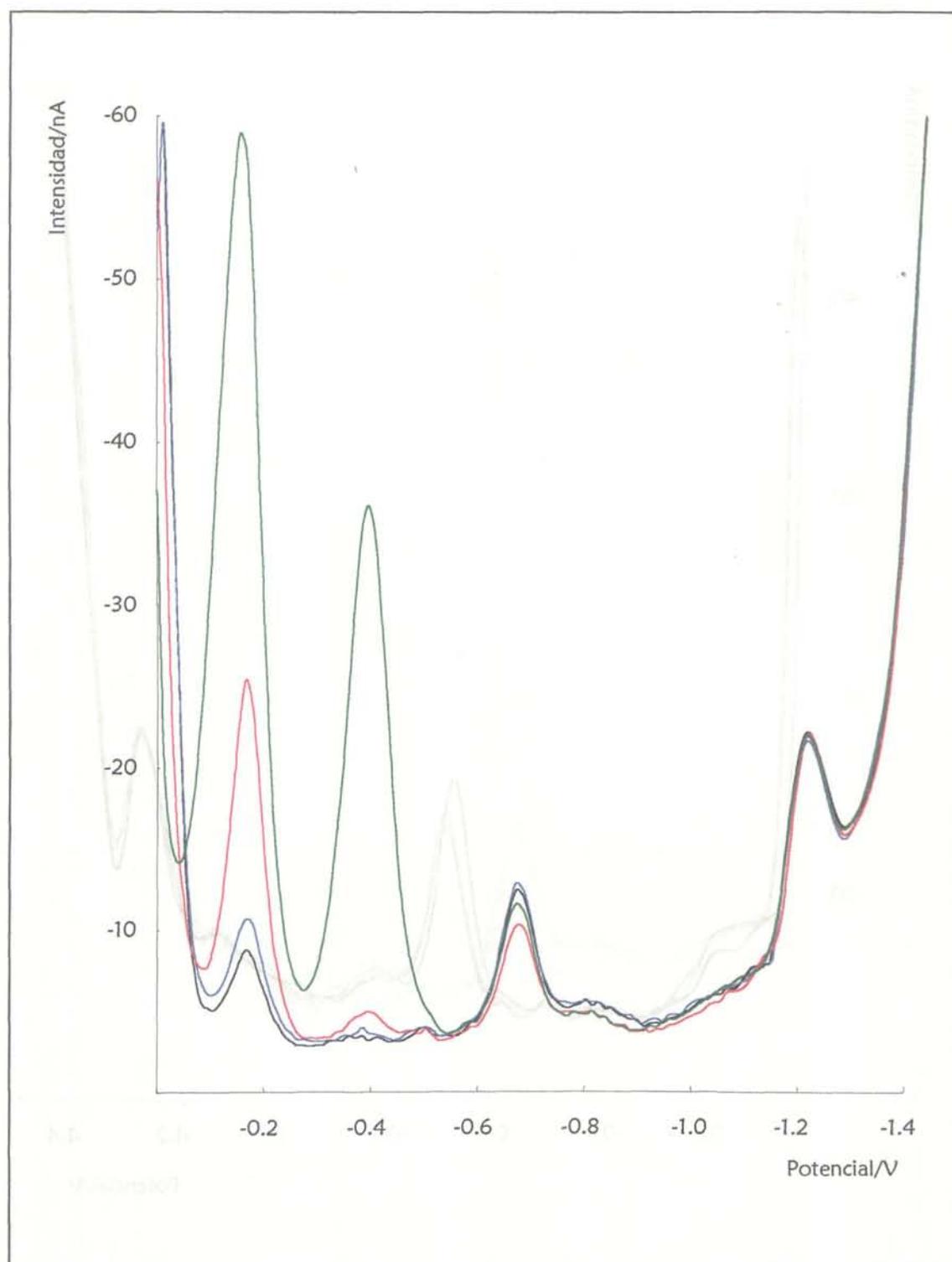


Figura VI. 5. 2. 4. Voltamperogramas obtenidos en presencia de Cu(II) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. t_{dep} , 240 s; $E_{\text{dep}} = -0.9$ V; pH = 6. $[\text{Cr(VI)}] = 10^8$; $[\text{HEDTA}] = 5 \times 10^4$; $[\text{PCV}] = 5 \times 10^6$ mol dm^{-3} , ___ $[\text{Cu(II)}] = 0$; ___ $[\text{Cu(II)}] = 10^8$; ___ $[\text{Cu(II)}] = 10^6$; ___ $[\text{Cu(II)}] = 10^4$ mol dm^{-3} .

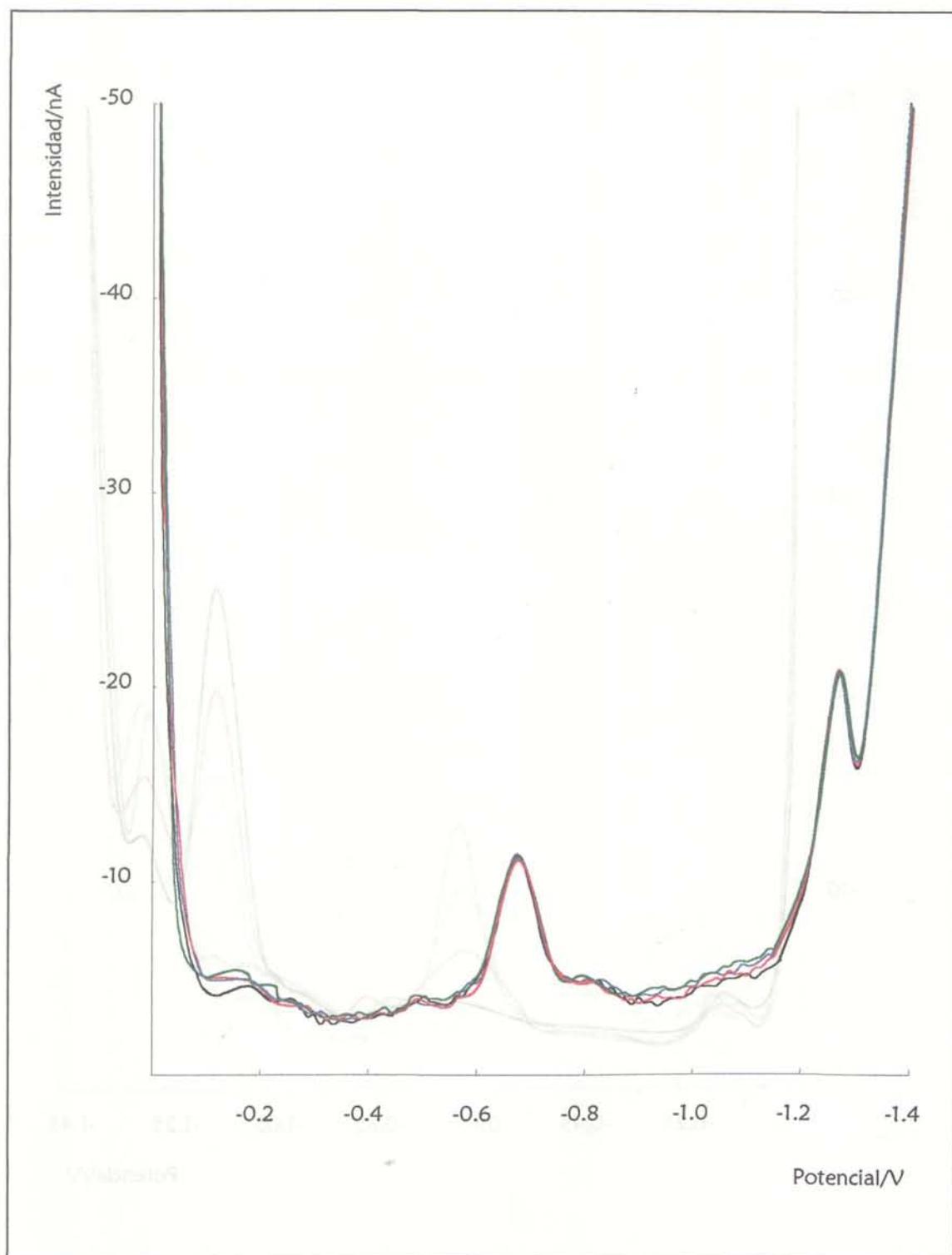


Figura VI. 5. 2. 5. Voltamperogramas obtenidos en presencia de $Zn(II)$ mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. $t_{dep} = 240$ s; $E_{dep} = -0.9$ V; $pH = 6$. $[Cr(VI)] = 10^{-8}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-4}$; $[PCV] = 5 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} , ___ $[Zn(II)] = 0$; ___ $[Zn(II)] = 10^{-8}$; ___ $[Zn(II)] = 10^{-6}$; ___ $[Zn(II)] = 10^{-4}$ mol dm^{-3}

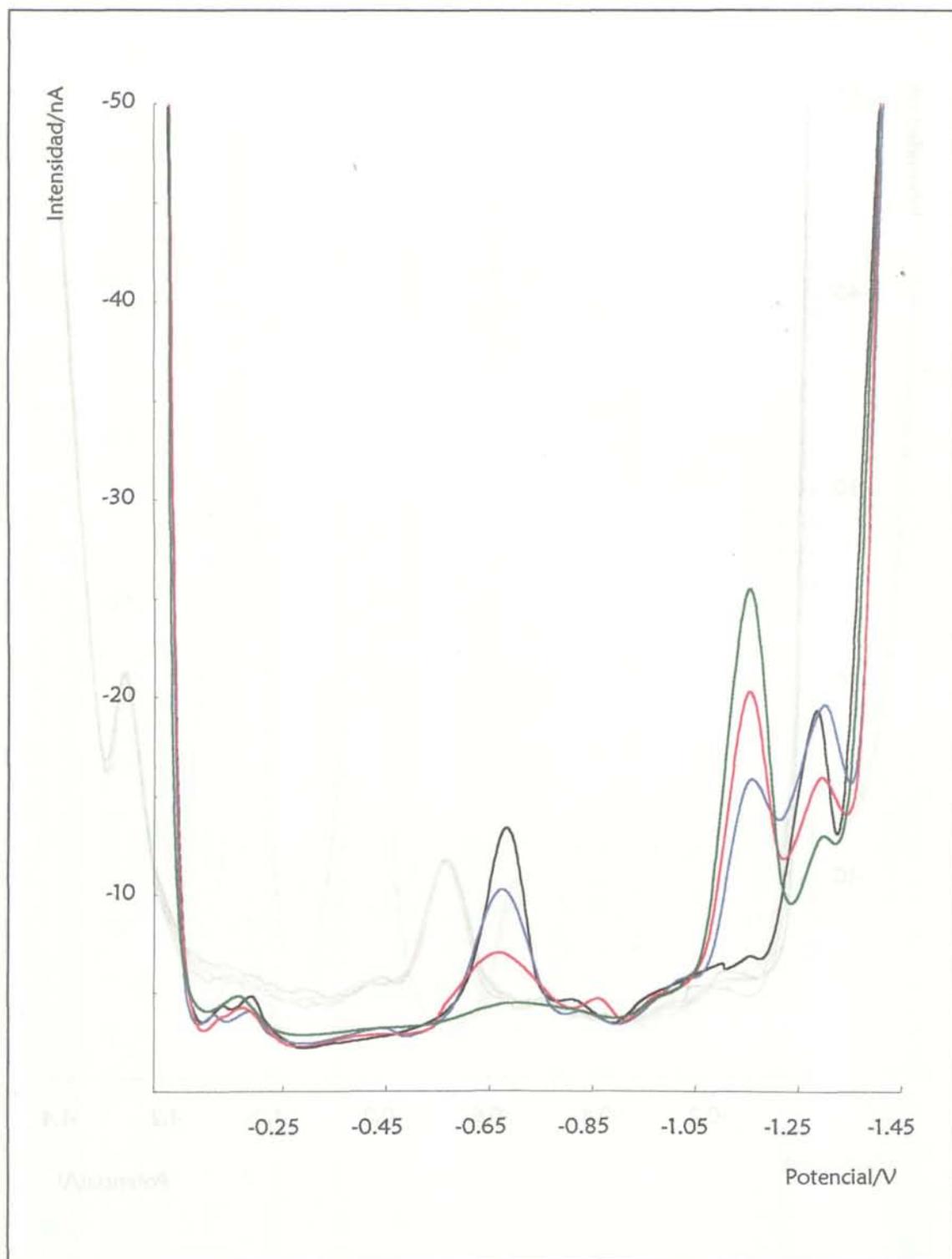


Figura VI. 5. 2. 6. Voltamperogramas obtenidos en presencia de Cd(II) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. $t_{\text{dep}} = 240 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = -0.9 \text{ V}$; $\text{pH} = 6$. $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-8}$; $[\text{HEDTA}] = 5 \times 10^{-4}$; $[\text{PCV}] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. ___ $[\text{Cd(II)}] = 0$; ___ $[\text{Cd(II)}] = 10^{-8}$; ___ $[\text{Cd(II)}] = 10^{-6}$; ___ $[\text{Cd(II)}] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

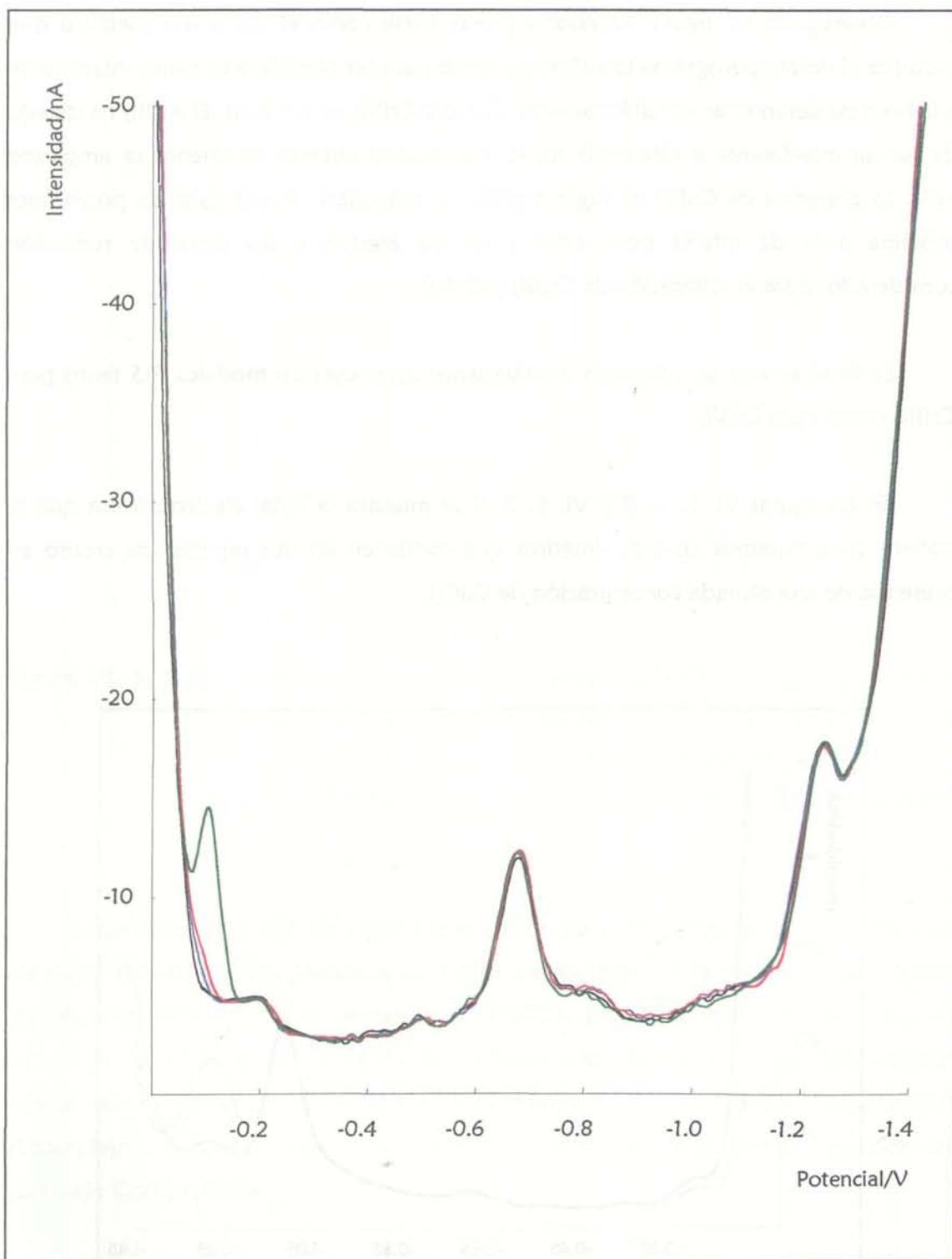


Figura VI. 5. 2. 7. Voltamperogramas obtenidos en presencia de $Fe(III)$ mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV. $t_{dep} = 240$ s; $E_{dep} = -0.9$ V; pH = 6. $[Cr(VI)] = 10^8$; $[HEDTA] = 5 \times 10^4$; $[PCV] = 5 \times 10^6$ mol dm^{-3} , ___ $[Fe(III)] = 0$; ___ $[Fe(III)] = 10^8$; ___ $[Fe(III)] = 10^6$; ___ $[Fe(III)] = 10^4$ mol dm^{-3}

Observando las figuras anteriores puede verse como el único ion metálico que modifica el voltamperograma lo suficiente como para ser considerado como interferente a la hora de determinar simultáneamente Cr(III) y Cr(VI) es el Cd(II). El Al(III) ha dejado de ser un interferente a diferencia de lo que ocurría cuando solamente se empleaba PCV. La presencia de Cu(II) da lugar a picos de reducción en una zona de potenciales próxima a la de interés pero estos picos no afectan a los picos de reducción considerados para la calibración de Cr(III) y Cr(VI).

Se llevó a cabo un calibrado multivariante construyendo modelos PLS tanto para Cr(III) como para Cr(VI).

En las figuras VI. 5. 2. 8 y VI. 5. 2. 9 se muestra la señal electroquímica que se obtiene para muestras acuosas sintéticas que contienen las dos especies de cromo en presencia de una elevada concentración de Cd(II).

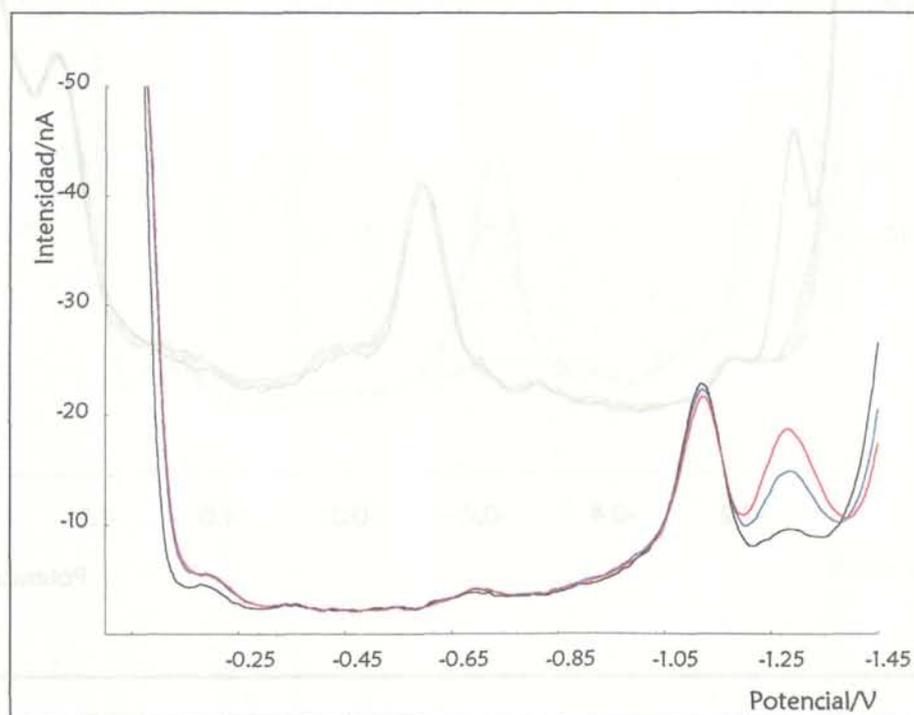


Figura VI. 5. 2. 8. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV, $[Cr(III)] = 2.86 \times 10^{-8}$; $[Cd(II)] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ y adiciones de Cr(VI). --- $[Cr(VI)] = 9.52 \times 10^{-9}$; --- $[Cr(VI)] = 4.67 \times 10^{-8}$; --- $[Cr(VI)] = 8.26 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$, $E_{dep} = -0.9 \text{ V}$; $t_{dep} = 240 \text{ s}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-4}$; $[PCV] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

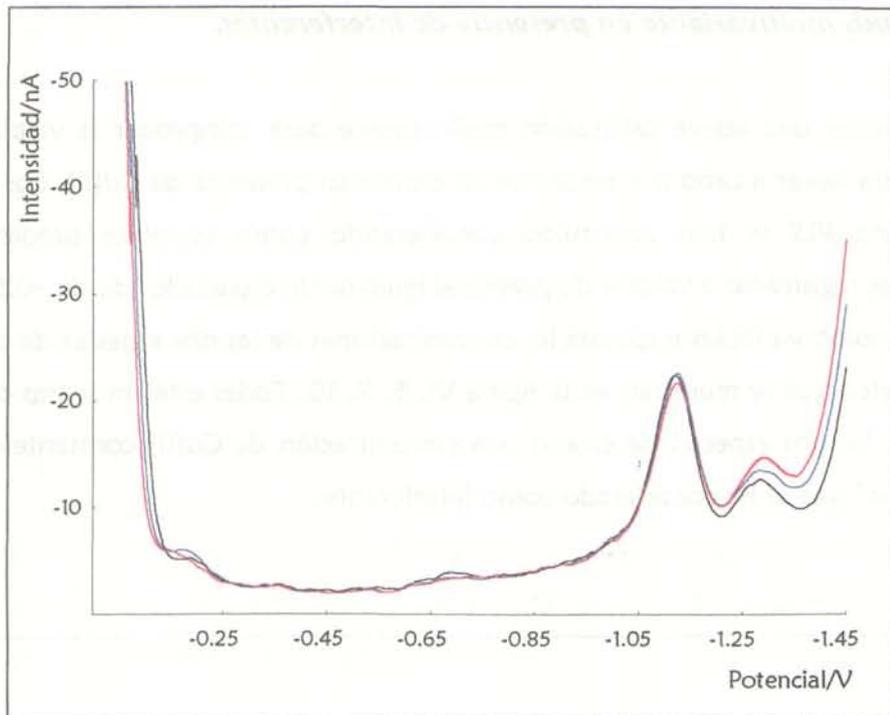


Figura VI. 5. 2. 9. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV, $[Cr(VI)] = 2.83 \times 10^{-8}$; $[Cd(II)] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ y adiciones de Cr(III). ___ $[Cr(III)] = 2.83 \times 10^{-9}$; ___ $[Cr(III)] = 6.48 \times 10^{-8}$; ___ $[Cr(III)] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $E_{dep} = -0.9 \text{ V}$; $t_{dep} = 240 \text{ s}$; $[HEDTA] = 5 \times 10^{-4}$; $[PCV] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

La presencia de Cd(II) da lugar a la aparición de un nuevo pico de reducción a un potencial de -1.13 V . La presencia de Cd(II) parece impedir la reducción del agente complejante PCV o bien la presencia de HEDTA impide la aparición del pico de reducción del complejo Cd(II)-PCV que ya había sido descrito en el capítulo anterior cuando solamente existía PCV en el medio. La adición de Cr(III) modifica el pico debido al complejo Cr(III)-HEDTA pero no parece influir claramente en el pico de reducción del complejo Cd(II)-HEDTA.

Análisis multivariante en presencia de interferentes.

Se realizó una nueva calibración multivariante para comprobar la viabilidad del método para llevar a cabo la especiación de cromo en presencia de Cd(II). Los modelos de calibrado PLS se han construido considerando como variables predictoras las intensidades registradas a valores de potencial igualmente espaciados desde -0.5 V hasta -1.45 V, y como variables respuesta las concentraciones de las dos especies de cromo de los 30 objetos que se muestran en la figura VI. 5. 2. 10. Todas estas muestras contienen además de las dos especies de cromo una concentración de Cd(II) constante e igual a 10^{-4} mol dm $^{-3}$ que se ha considerado como interferente.

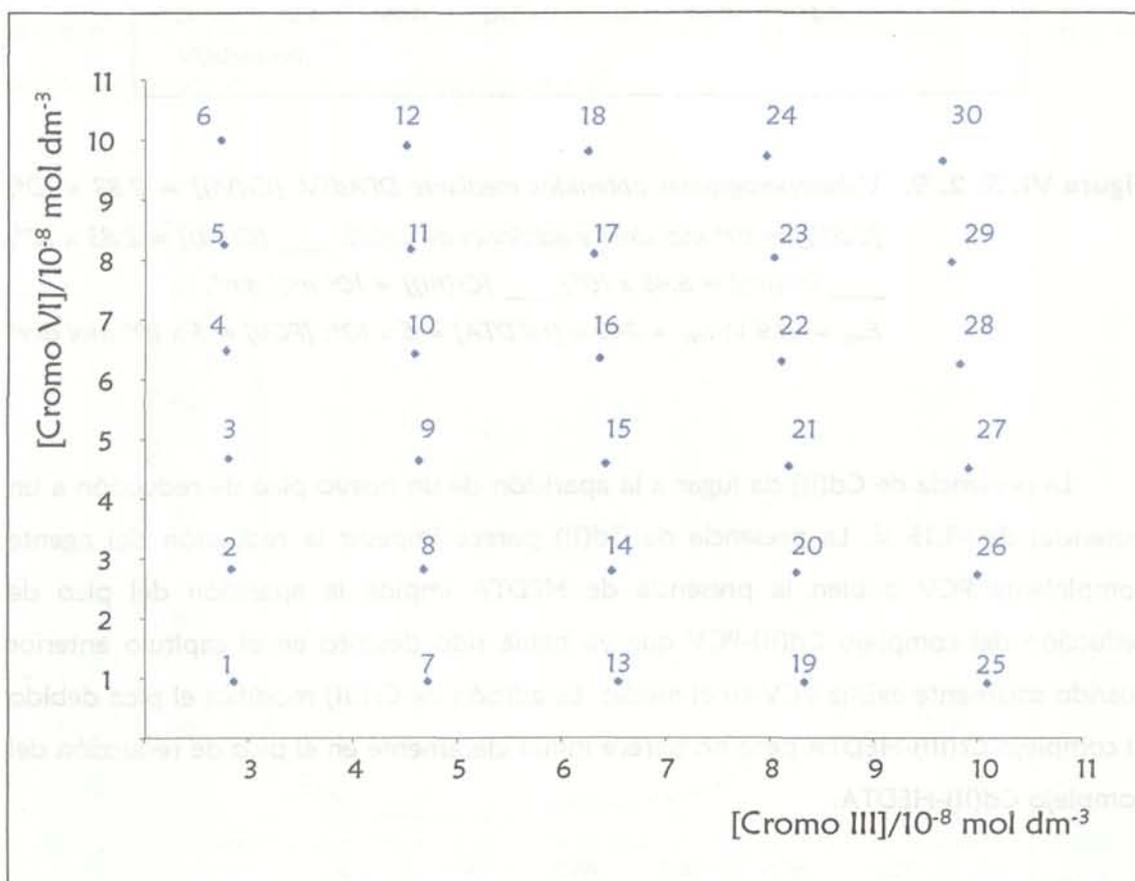


Figura VI. 5. 2. 10. Composición de las muestras utilizadas para el calibrado conjunto de Cr(III) y Cr(VI) en presencia de Cd(II).

Los datos del análisis no han sido sometidos a ninguna transformación previa y se ha utilizado un método de validación cruzada [174] para evaluar la varianza en predicción de los modelos construidos. Las regresiones multivariantes se han realizado de manera independiente para cada una de las especies, es decir, se han construido dos modelos PLS, uno para Cr(VI) y otro para Cr(III).

Los voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejante HEDTA y PCV correspondientes a las muestras del calibrado realizado en presencia de Cd(II) se reflejan en las figuras VI. 5. 2. 11-15.

Si se utiliza como conjunto de aprendizaje el total de las muestras el resultado obtenido en varianza en predicción es del 97.72% para Cr(III) y del 99.52% para el Cr(VI) con 9 variables latentes para ambas especies.

Cuando se comparan los resultados obtenidos de concentración de Cr(III) y Cr(VI) reales y calculados por los modelos construidos, se obtiene como errores relativos medios en valor absoluto un 4.19% para Cr(III) y un 2.34% para Cr(VI). Aunque los resultados son buenos para Cr(III) la varianza en predicción a penas supera el 97%, por eso se llevó a cabo un nuevo calibrado eliminando del conjunto de aprendizaje las muestras de menor concentración de Cr(III) (objetos 1, 2, 3, 4, 5 y 6) por ser los que peor respuesta voltamperométrica daban.

En la tabla VI. 5. 2. 10 se recogen los valores de varianza explicada y varianza en predicción obtenidos para los modelos PLS construidos.

El error relativo medio que se obtiene en este nuevo calibrado es del 2.55 % para el Cr(III) y del 1.80 % para el Cr(VI). Se observa que ha mejorado considerablemente para el Cr(III) con respecto al calibrado en el que se emplea el conjunto completo de muestras.

Para validar la estabilidad de los modelos PLS construidos en presencia de Cd(II) estos se aplicaron a un conjunto test compuesto de muestras. En la tabla VI. 5. 2. 11 se reflejan los valores de las concentraciones de Cr(III) y Cr(VI) reales y calculadas con el modelo PLS construido para las muestras test con sus valores del SEP.

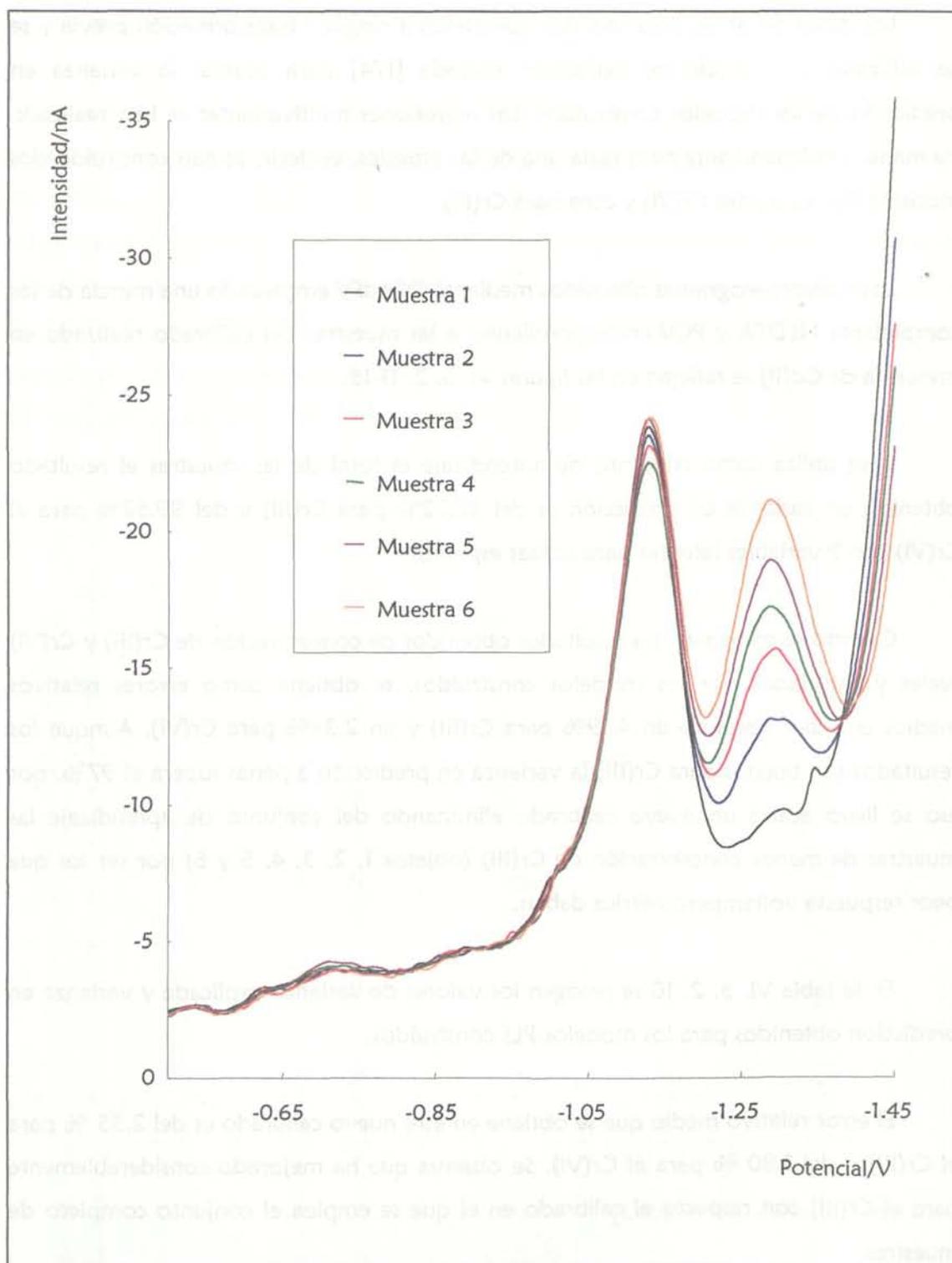


Figura VI. 5. 2. 11. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).

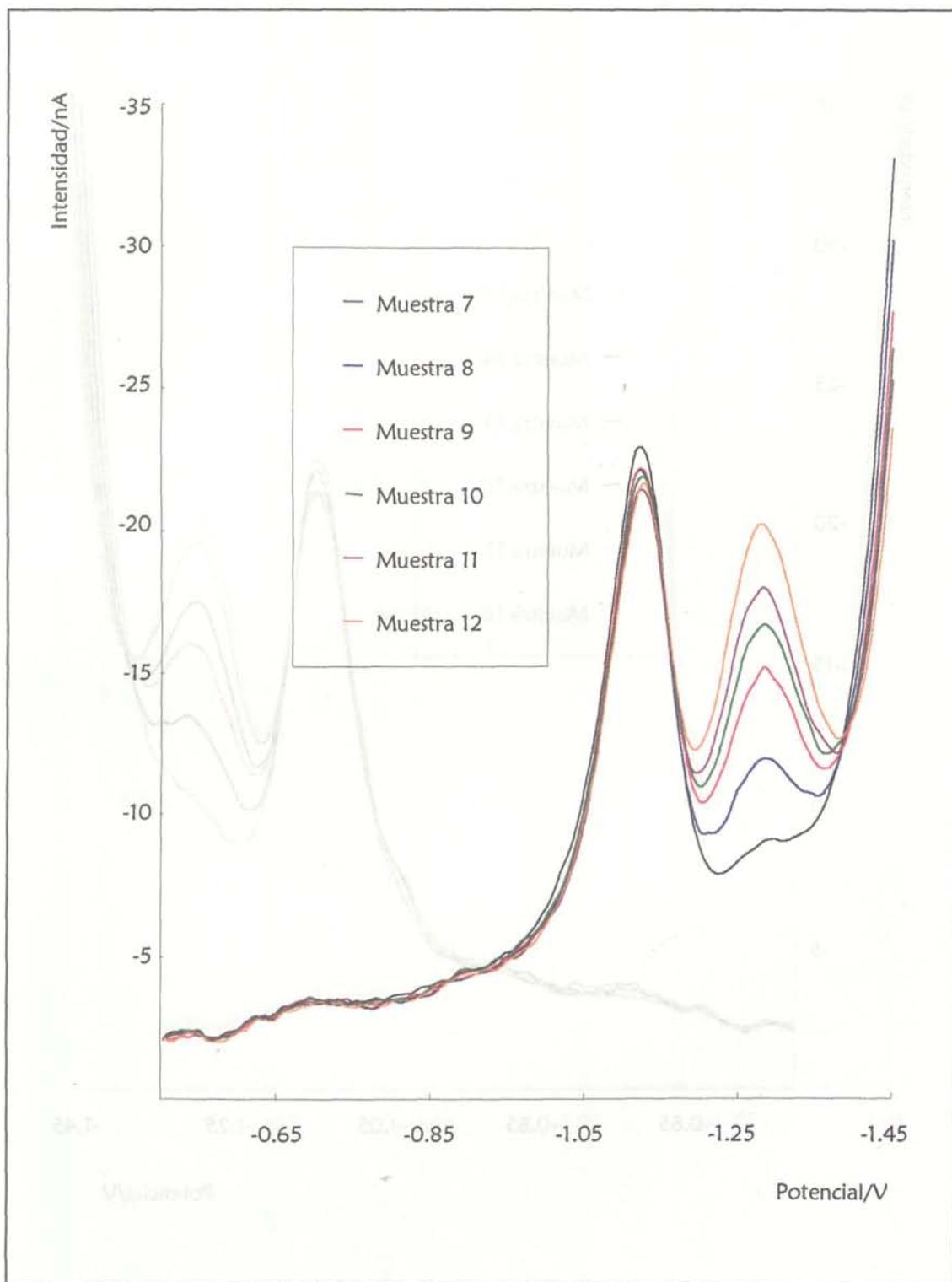


Figura VI. 5. 2. 12. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).

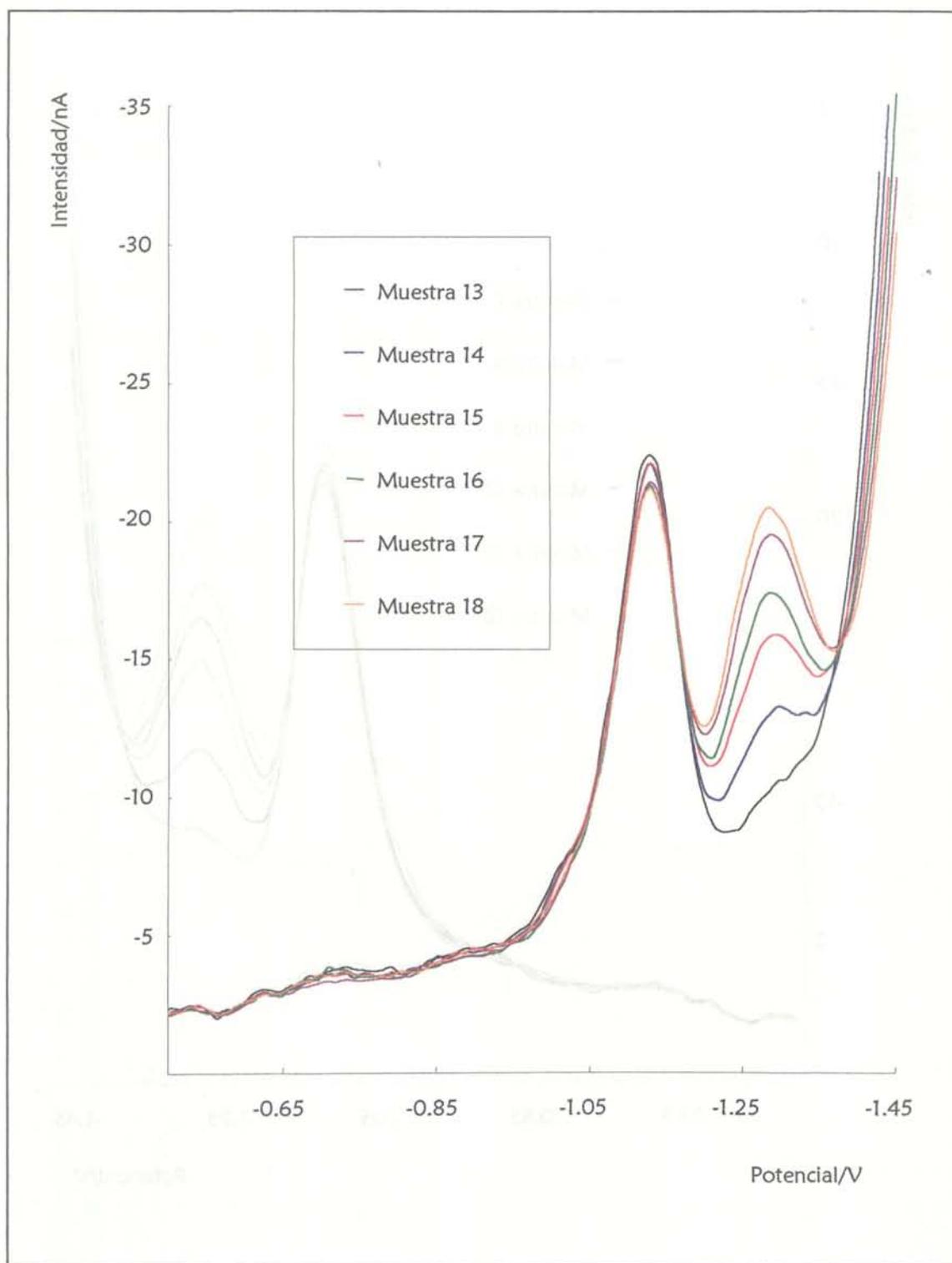


Figura VI. 5. 2. 13. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).

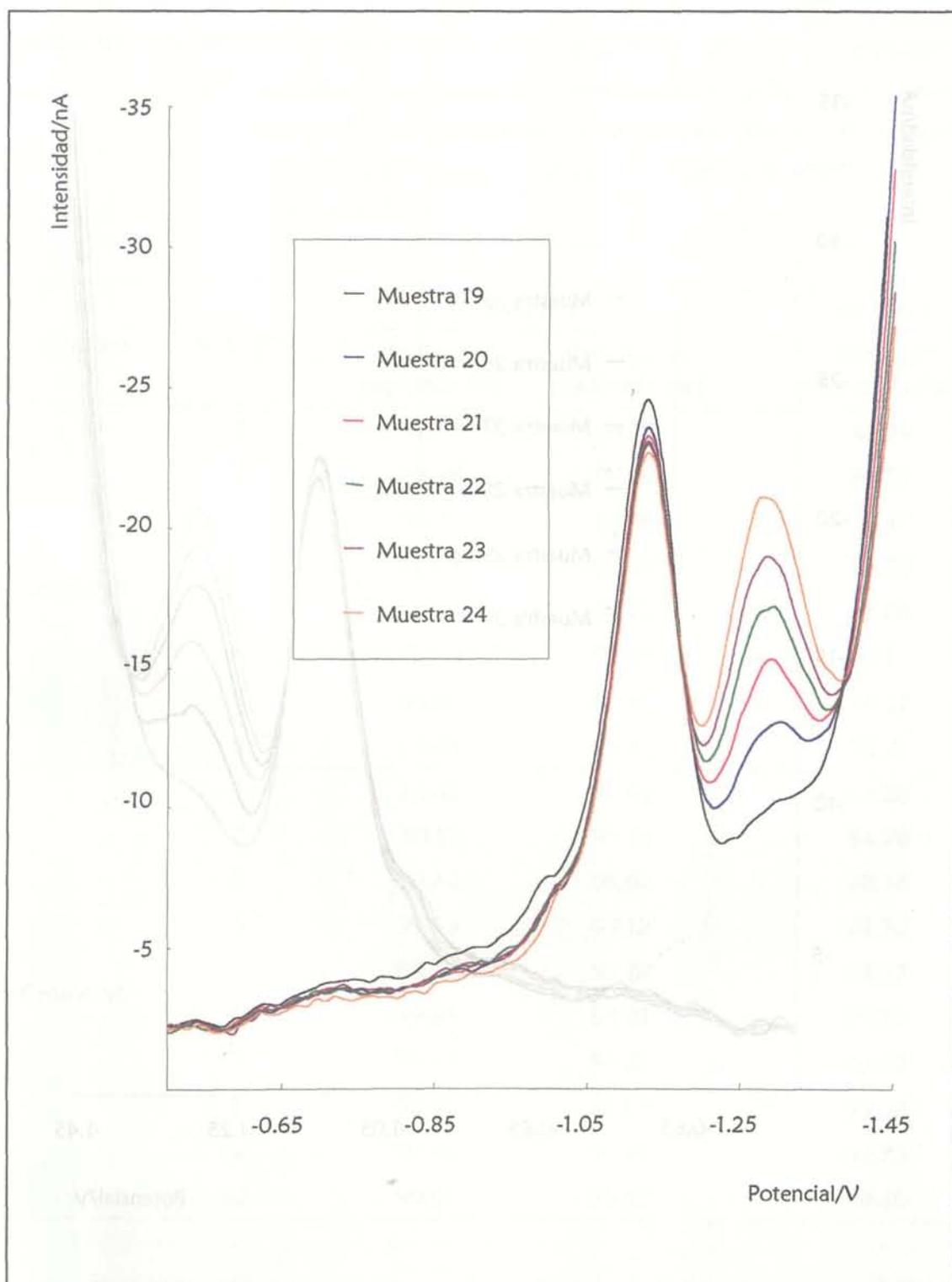


Figura VI. 5. 2. 14. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).

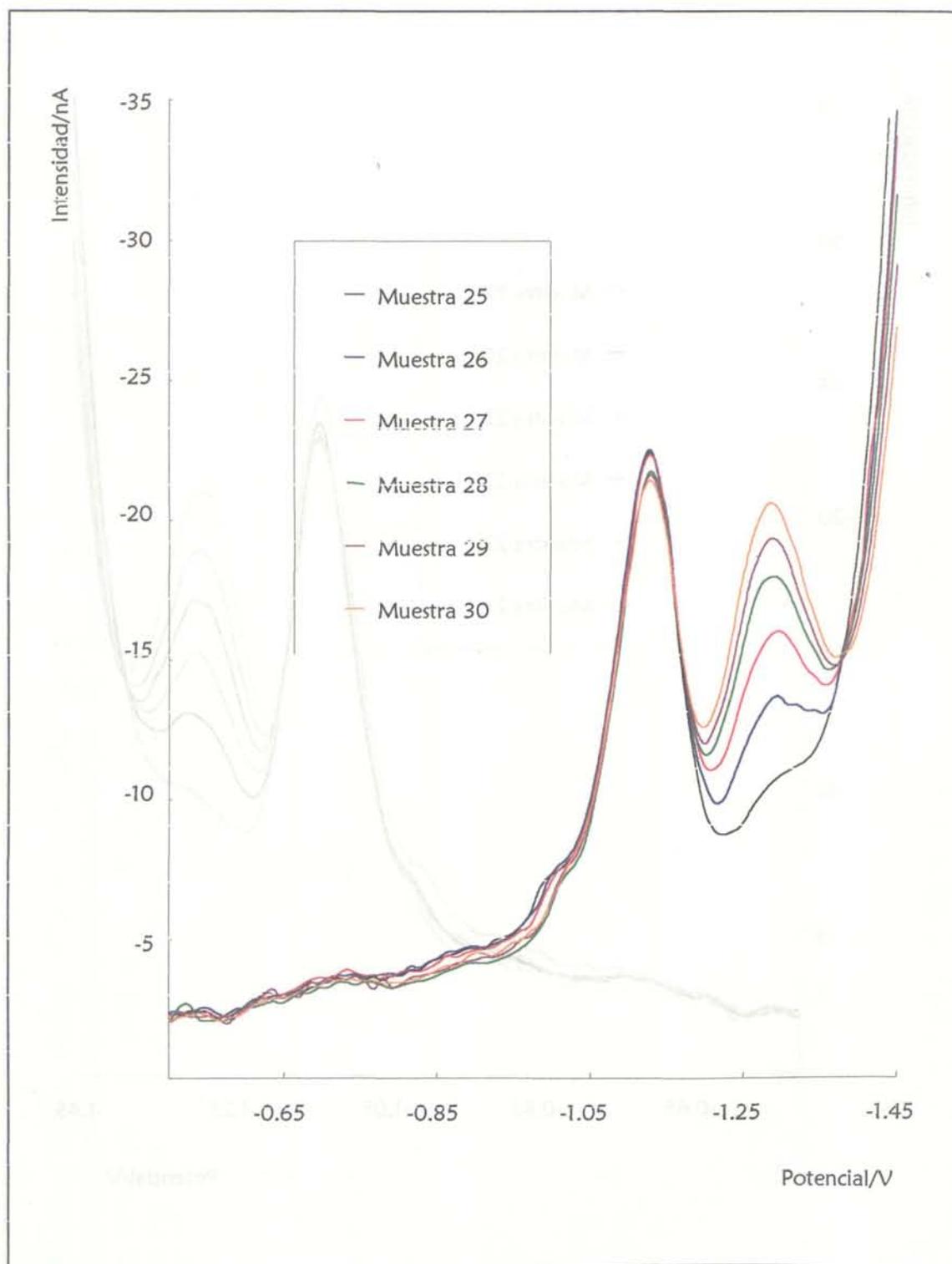


Figura VI. 5. 2. 15. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).

Tabla VI. 5. 2. 10. *Varianza explicada en los bloques de las predictoras y respuesta, y varianza en predicción para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) obtenida con los modelos de calibración PLS para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	93.94	94.18	87.28
	2	93.98	94.49	93.33
	3	94.36	94.96	98.19
	4	98.63	98.30	98.70
	5	99.27	98.72	99.04
	6	99.68	99.26	99.13
	7	99.87	99.45	99.21
	8	99.94	99.42	99.21
Cromo VI	1	76.42	70.98	87.28
	2	99.11	98.74	94.78
	3	99.40	98.97	98.36
	4	99.59	99.12	98.70
	5	99.77	99.18	98.87
	6	99.85	99.41	99.13
	7	99.94	99.55	99.22
	8	99.96	99.59	99.22
	9	99.98	99.61	99.22
	10	99.99	99.59	99.30

Tabla VI. 5. 2. 11. Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLSC construido en presencia de Cd(II) para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

Muestra	Concentración de Cr(VI)/mol dm ⁻³		Concentración de Cr(III)/mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
t1	2.00 × 10 ⁻⁸	2.11 × 10 ⁻⁸	4.69 × 10 ⁻⁸	4.54 × 10 ⁻⁸
t2	7.30 × 10 ⁻⁸	7.25 × 10 ⁻⁸	5.00 × 10 ⁻⁸	5.07 × 10 ⁻⁸
t3	5.48 × 10 ⁻⁸	5.55 × 10 ⁻⁸	5.86 × 10 ⁻⁸	5.84 × 10 ⁻⁸
t4	2.00 × 10 ⁻⁸	2.09 × 10 ⁻⁸	8.48 × 10 ⁻⁸	8.72 × 10 ⁻⁸
t5	9.43 × 10 ⁻⁸	9.38 × 10 ⁻⁸	7.48 × 10 ⁻⁸	7.41 × 10 ⁻⁸
t6	5.38 × 10 ⁻⁸	5.50 × 10 ⁻⁸	9.86 × 10 ⁻⁸	8.52 × 10 ⁻⁸
SEP		8.61 × 10 ⁻¹⁰		5.69 × 10 ⁻⁹

Sólo la muestra denotada como t6 presenta un error elevado para el Cr(III). En general se comete mayor error en la determinación de Cr(III) en muestras problema.

Para intentar dar una interpretación química a las variables latentes se analizaron los loadings de cada una de ellas. En la figura VI. 5. 2. 16 se representan los loadings correspondientes a las tres primeras variables latentes del calibrado de Cr(VI) y en la figura VI. 5. 2. 17 las seis restantes. En cuanto al Cr(III) los loadings de las variables latentes son los que se representan en las figuras VI. 5. 2. 18 y VI. 5. 2. 19.

La primera variable latente es idéntica para las dos especies de cromo aunque explica mayor varianza en predicción para Cr(III) que para Cr(VI) y reproduce la forma del voltamperograma. Como ocurre siempre que los datos no han sido normalizados la primera variable latente esta relacionada con las direcciones de variabilidad de las variables predictoras. El resto de las variables latentes permiten la diferenciación de las muestras según el contenido de Cr(III) y Cr(VI).

A la vista de los resultados podemos concluir que es viable la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV y

utilizando una calibración multivariante PLS en presencia de una elevada concentración de Cd(II) que actúa como interferente.

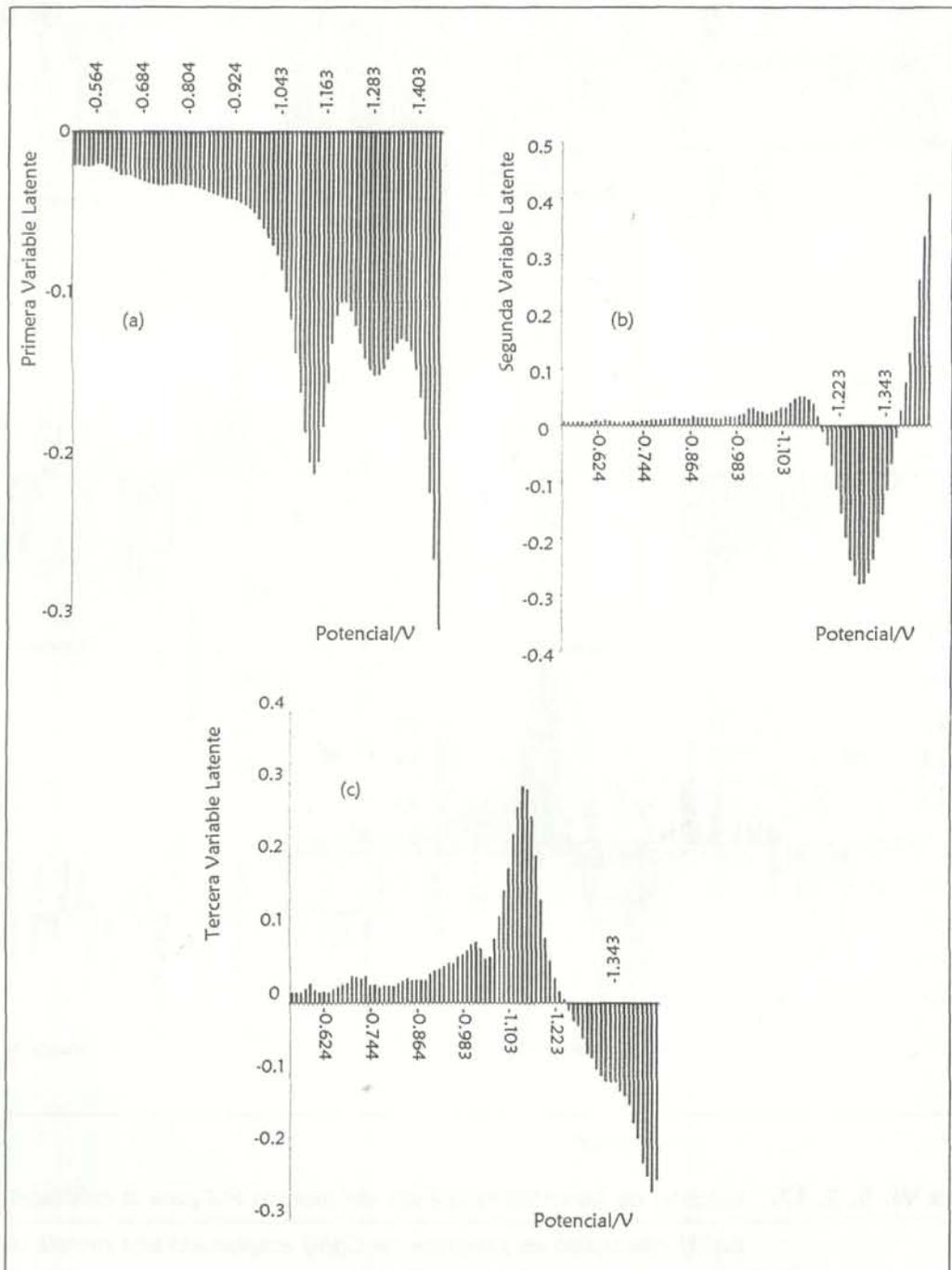


Figura VI. 5. 2. 16. Loadings de las variables latentes del modelo PLS para la calibración de Cr(VI) construido con 81 potenciales en presencia de Cd(II) empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

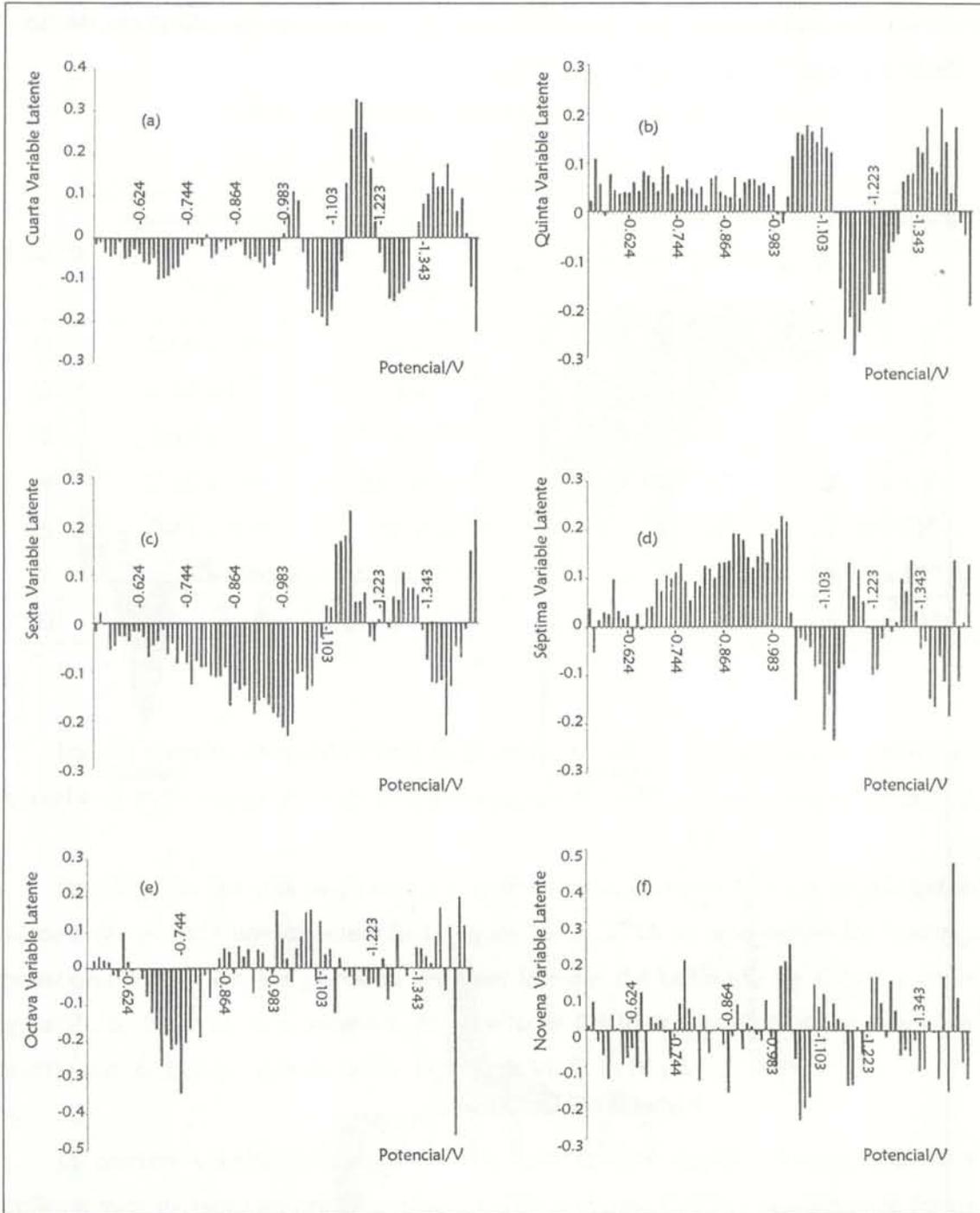


Figura VI. 5. 2. 17. Loadings de las variables latentes del modelo PLS para la calibración de Cr(VI) construido en presencia de Cd(II) empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

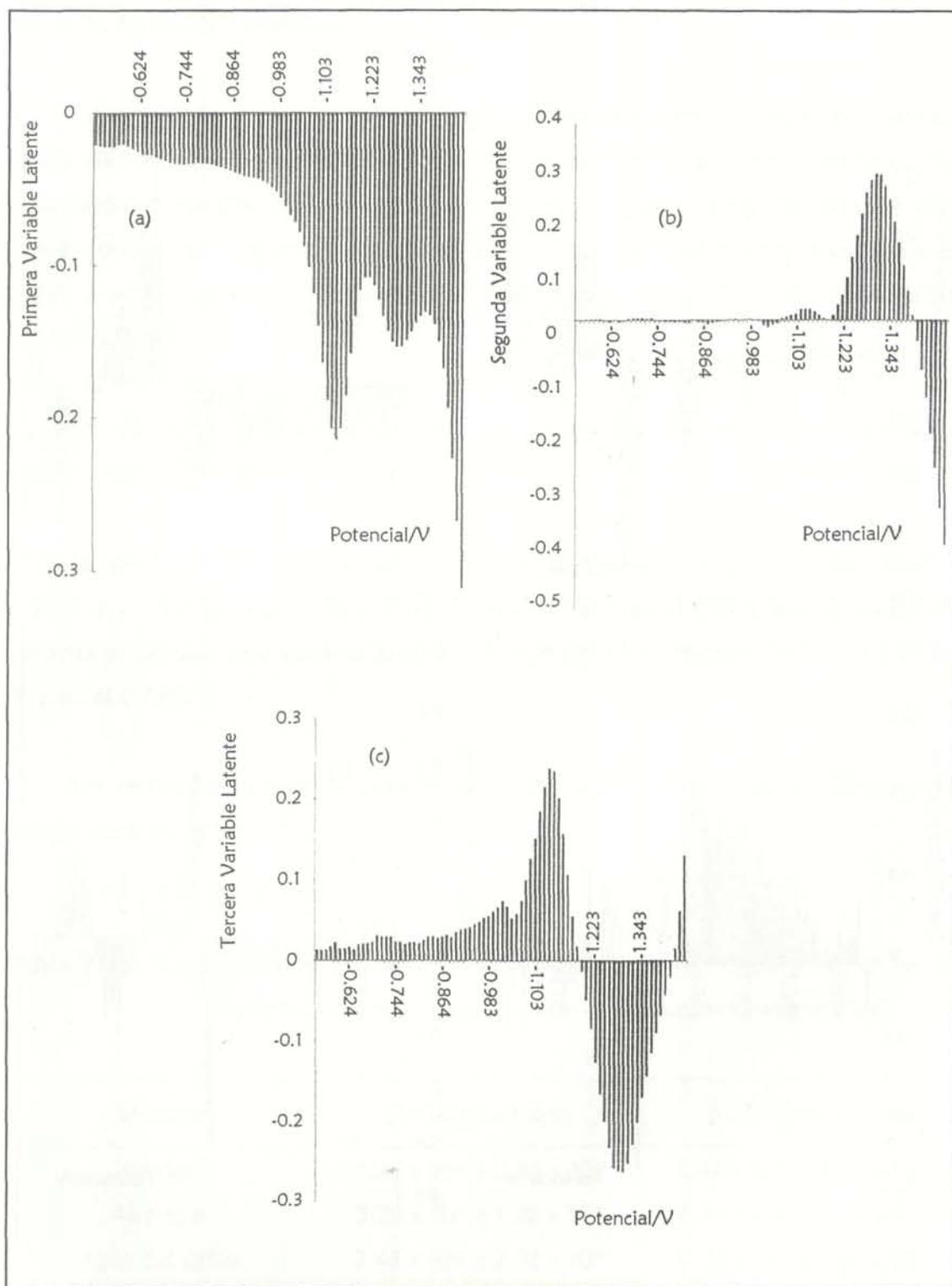


Figura VI. 5. 2. 18. Loadings de las variables latentes del modelo PLS para la calibración de Cr(III) construido en presencia de Cd(II) empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

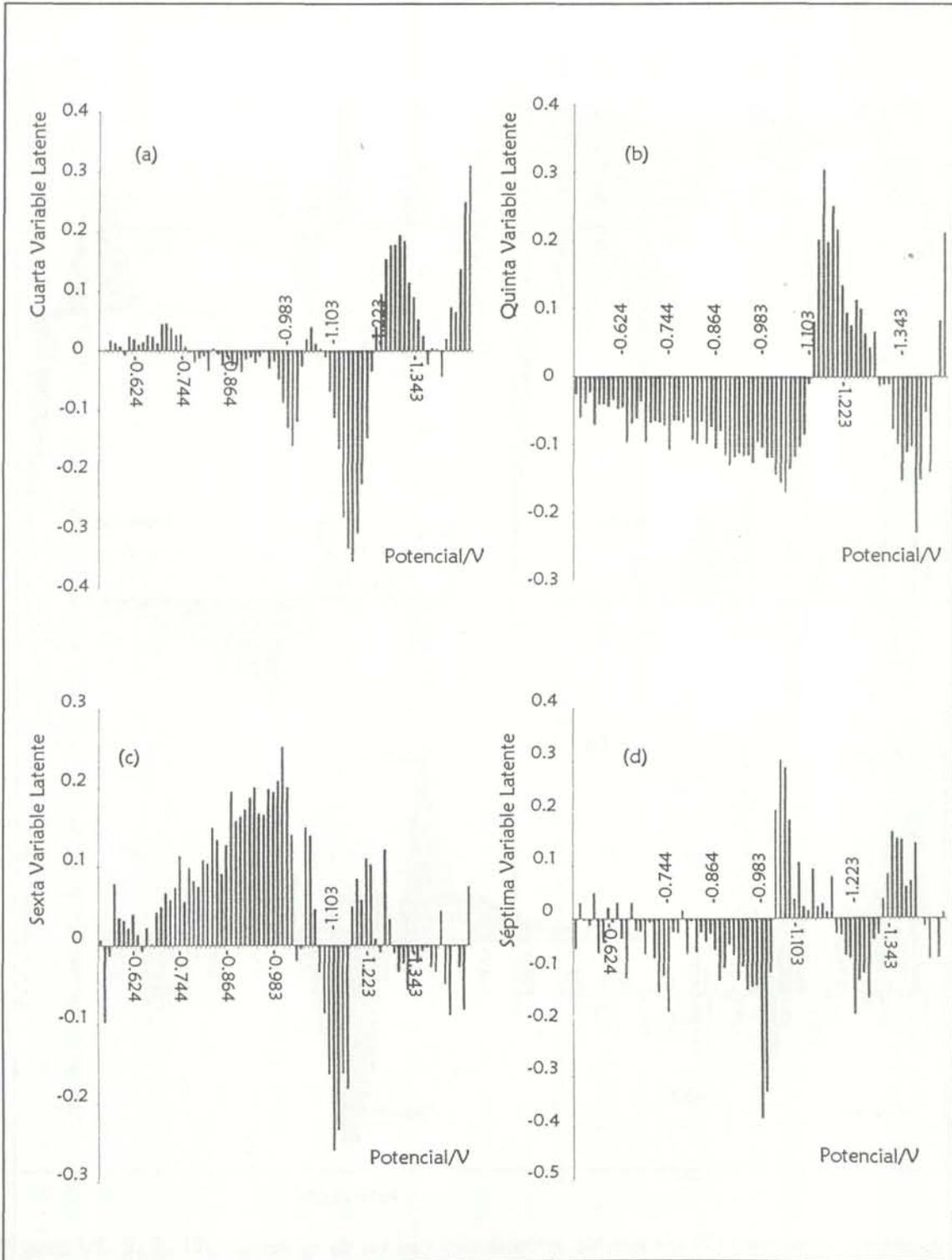


Figura VI. 5. 2. 19. Loadings de las variables latentes del modelo PLS para la calibración de Cr(III) construido en presencia de Cd(II) empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

VI. 5. 3. Aplicación analítica.

En vista de los buenos resultados que se obtienen cuando se intenta llevar a cabo la especiación de cromo empleando muestras sintéticas se decidió llevar a cabo dicha especiación en muestras reales como aguas minerales y agua del grifo, donde tiene gran interés conocer que proporción del cromo total que contiene, se encuentra en forma de Cr(VI) (agente cancerígeno) si tenemos en cuenta que se trata de aguas destinadas al consumo.

La respuesta voltamperométrica que se obtiene para las diferentes muestras de agua se refleja en la figura VI. 5. 3. 1.

Se construyó un nuevo calibrado PLS entre los siguientes rangos de concentración: 3×10^{-8} y 7×10^{-8} para el Cr(III) y entre 10^{-8} y 1.1×10^{-7} para el Cr(VI). Los resultados de varianza en predicción y varianza explicada fueron del 99.50 % para Cr(III) y del 99.36 % para el Cr(VI).

Los resultados obtenidos para las diferentes muestras de agua de consumo se reflejan en la tabla VI. 5. 3. 1.

Tabla VI. 5. 3. 1. Resultados obtenidos para la concentración de Cr(III) y Cr(VI) en las diferentes muestras de agua mediante calibración multivariante (PLSC).

Muestra	[Cr(III)]/mol dm ⁻³	[Cr(VI)]/mol dm ⁻³
Perrier	$5.86 \times 10^{-8} \pm 2.35 \times 10^{-9}$	$6.47 \times 10^{-8} \pm 5.23 \times 10^{-9}$
Alcampo	$3.79 \times 10^{-8} \pm 1.02 \times 10^{-9}$	$7.46 \times 10^{-8} \pm 3.46 \times 10^{-9}$
Agua del Grifo	$3.43 \times 10^{-8} \pm 2.06 \times 10^{-9}$	$3.00 \times 10^{-8} \pm 1.36 \times 10^{-9}$

Para confirmar los resultados obtenidos mediante análisis multivariante se llevó a cabo la determinación del contenido en Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV empleando DTPA como complejante. En secciones anteriores se describe más detalladamente este método de especiación.

Se llevaron a cabo 5 calibrados univariantes para cada una de las muestras estudiadas para determinar su contenido en Cr(VI). A continuación se realizaron otros cinco calibrados para cada una de las muestras tras haber sido sometidas a un proceso de digestión por radiación UV de 3 ml de muestra junto con 3 ml de H_2O_2 y 100 μ l de NH_3 durante 4 horas. Los calibrados realizados en las muestras digeridas permiten determinar la concentración de cromo total de las muestras. Finalmente la concentración de Cr(III) se calcula por diferencia.

A diferencia de lo que ocurría con el agua residual de peletera, en este tipo de aguas, que presentan una matriz menos compleja, es posible obtener el pico de reducción del complejo Cr(III)-DTPA sin necesidad de tener que someter a la muestra a un proceso de digestión. De modo que, sí se puede llevar a cabo la especiación de cromo mediante calibración univariante con este complejante, siendo necesarias siempre dos etapas. La figura VI. 5. 3. 2 recoge las respuestas voltamperométricas para las diferentes muestras de agua digeridas y sin digerir obtenidas mediante DPAdSV con DTPA.

Las condiciones experimentales empleadas fueron: potencial de acumulación, -1.0 V; tiempo de acumulación, 100 s; pH, 6 y concentración de complejante, 0.04 mol dm^{-3} . Estas condiciones experimentales fueron obtenidas empleando la metodología del diseño de experimentos como las óptimas para la determinación de cromo en medio acuoso mediante DPAdSV empleando DTPA como agente complejante [151].

La disolución de la celda electroquímica presentaba un volumen de 20 ml de los cuales 5 ml fueron del agua objeto de análisis (digerida o sin digerir) y el resto electrolito soporte (KNO_3 0.5 mol dm^{-3}). El pH del medio se modificó con NaOH y HNO_3 .

En las tablas VI. 5. 3. 2-13 se recogen los resultados de cada uno de los cinco calibrados realizados sobre las muestras digeridas y sin digerir, así como los parámetros de calibración obtenidos para las distintas regresiones llevadas a cabo.

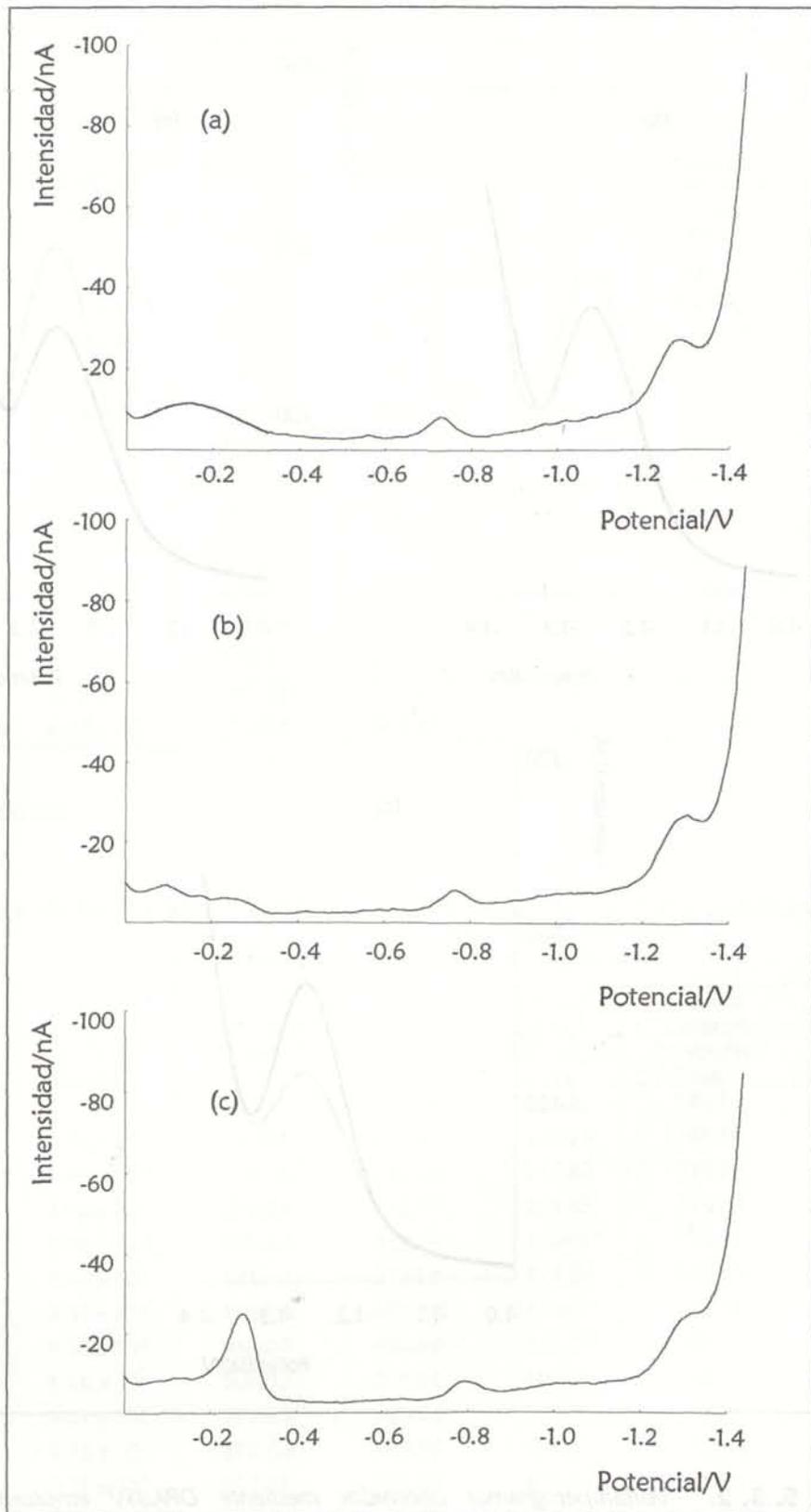


Figura VI. 5. 3. 1. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en diferentes muestras de agua. (a) agua mineral "Perrier". (b) agua mineral "Alcampo". (c) agua del grifo.

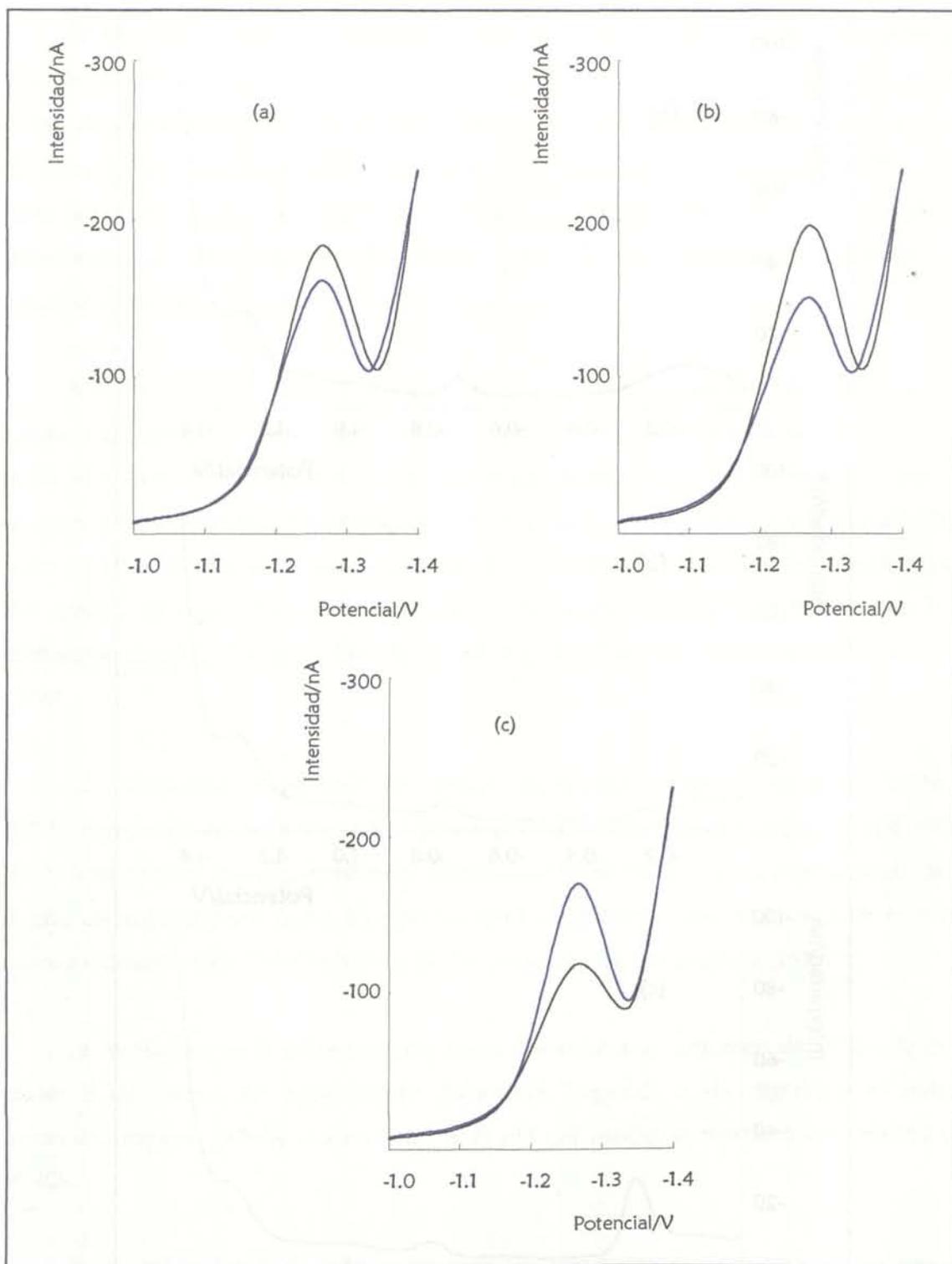


Figura VI. 5. 3. 2. Voltamperogramas obtenidos mediante DPAdSV empleando DTPA como complejante para las diferentes muestras de agua.

(a) Agua mineral "Perrier", ___ sin digerir ___ digerida.

(a) Agua mineral "Alcampo", ___ sin digerir ___ digerida.

(a) Agua del grifo, ___ sin digerir ___ digerida.

Tabla VI. 5. 3. 2. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en agua "Perrier" sin digerir.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Primer Calibrado/ Intensidad/ nA	Segundo Calibrado/ Intensidad/ nA	Tercer Calibrado/ Intensidad/ nA	Cuarto Calibrado/ Intensidad/ nA	Quinto Calibrado/ Intensidad/ nA
0	0	153.30	150.25	146.95	154.95	150.65
1	4.97 × 10 ⁻⁹	200.05	200.01	193.65	205.65	190.02
2	9.90 × 10 ⁻⁹	274.95*	244.59	235.62	246.95	240.30
3	1.48 × 10 ⁻⁸	295.94	295.67	290.15*	295.60	285.65
4	1.96 × 10 ⁻⁸	341.25	339.42	325.67	340.51	330.02
5	2.44 × 10 ⁻⁸	375.86	381.55	375.45	389.96*	372.45
6	2.91 × 10 ⁻⁸	422.55	425.65	421.25*	425.62	415.26
7	3.38 × 10 ⁻⁸	475.91	478.98*	455.60	485.67*	458.67
8	3.85 × 10 ⁻⁸	520.15	513.26	495.95	515.26	510.21
9	4.31 × 10 ⁻⁸	555.25	560.25	550.15*	552.34	569.95
10	4.75 × 10 ⁻⁸	590.12	599.85	580.09	595.67	599.02*
11	5.21 × 10 ⁻⁸	650.65	645.95	625.02	655.45*	630.05
12	5.66 × 10 ⁻⁸	678.25	688.51	660.91	678.92	680.25
13	6.10 × 10 ⁻⁸	715.24	739.90*	725.65*	720.34	725.64
14	6.54 × 10 ⁻⁸	770.91	765.45	745.92	760.95	756.95*

* Puntos outlier.

Tabla VI. 5. 3. 3. Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en agua "Perrier" digerida.

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Primer Calibrado/ Intensidad/ nA	Segundo Calibrado/ Intensidad/ nA	Tercer Calibrado/ Intensidad/ nA	Cuarto Calibrado/ Intensidad/ nA	Quinto Calibrado/ Intensidad/ nA
0	0	140.15	135.62	142.25	143.50	139.58
1	4.97 × 10 ⁻⁹	186.94	186.25	190.25	189.56	185.45
2	9.90 × 10 ⁻⁹	230.16	230.00	235.62	233.25	230.16
3	1.48 × 10 ⁻⁸	280.54	275.85	281.45	278.59	281.20
4	1.96 × 10 ⁻⁸	325.62	320.74	350.15*	321.54	322.00
5	2.44 × 10 ⁻⁸	371.48	371.98	375.84	370.25	365.95
6	2.91 × 10 ⁻⁸	405.24	405.30	410.02	415.65	415.20
7	3.38 × 10 ⁻⁸	461.29	480.63	465.29	469.95	453.92
8	3.85 × 10 ⁻⁸	501.02	505.26	500.05	500.02*	500.05
9	4.31 × 10 ⁻⁸	555.98	540.28	540.12	530.15	560.21*
10	4.75 × 10 ⁻⁸	573.00	580.95	590.15	578.54*	585.94
11	5.21 × 10 ⁻⁸	625.35	620.29	625.59	615.26	620.10
12	5.66 × 10 ⁻⁸	655.15	670.16	667.59	654.85	667.12
13	6.10 × 10 ⁻⁸	700.05	705.64	710.26	700.12*	715.65
14	6.54 × 10 ⁻⁸	735.45	758.88*	745.95	750.41	780.26*

* Puntos outlier.

Tabla VI. 5. 3. 4. *Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en agua "Alcampo" sin digerir.*

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Primer Calibrado Intensidad/ nA	Segundo Calibrado Intensidad/ nA	Tercer Calibrado Intensidad/ nA	Cuarto Calibrado Intensidad/ nA	Quinto Calibrado Intensidad/ nA
0	0	170.15	168.50	165.05	171.00	174.20
1	4.97 × 10 ⁻⁹	220.14	215.00	215.00	220.05	222.70
2	9.90 × 10 ⁻⁹	258.35	260.05	260.06	260.14	268.32
3	1.48 × 10 ⁻⁸	320.64*	310.20*	305.14	310.25	340.12*
4	1.96 × 10 ⁻⁸	350.05	348.55	350.69	346.00	355.24
5	2.44 × 10 ⁻⁸	400.10	400.05*	410.25*	400.00*	410.21*
6	2.91 × 10 ⁻⁸	450.26*	452.13*	440.55	433.02	445.85
7	3.38 × 10 ⁻⁸	478.00	475.00	480.01	475.95	490.21
8	3.85 × 10 ⁻⁸	525.90	535.95*	525.69	520.16	535.26
9	4.31 × 10 ⁻⁸	563.00	560.00	570.15	562.23	580.01
10	4.75 × 10 ⁻⁸	610.05	600.01	610.25	605.05	615.07
11	5.21 × 10 ⁻⁸	651.26	640.00	660.95*	645.12	678.29*
12	5.66 × 10 ⁻⁸	690.00	695.55*	690.15	670.24*	700.02
13	6.10 × 10 ⁻⁸	728.00	730.25*	730.02	710.26*	740.50
14	6.54 × 10 ⁻⁸	770.15	760.05	770.24	765.05	778.30

* Puntos outlier.

Tabla VI. 5. 3. 5. *Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en agua "Alcampo" digerida.*

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Primer Calibrado Intensidad/ nA	Segundo Calibrado Intensidad/ nA	Tercer Calibrado Intensidad/ nA	Cuarto Calibrado Intensidad/ nA	Quinto Calibrado Intensidad/ nA
0	0	129.20	127.95	124.55	129.86	128.05
1	4.97 × 10 ⁻⁹	175.05	174.05	170.06	176.02	173.00
2	9.90 × 10 ⁻⁹	230.15	220.51	215.25	220.34	225.60
3	1.48 × 10 ⁻⁸	265.00	270.45	260.00	270.03	266.25
4	1.96 × 10 ⁻⁸	315.29	605.26*	302.00	315.29	310.20
5	2.44 × 10 ⁻⁸	355.02	645.59*	356.92*	340.12*	375.48*
6	2.91 × 10 ⁻⁸	400.06	400.01	390.01	400.20	400.01
7	3.38 × 10 ⁻⁸	490.21*	450.12	425.00*	451.03	450.00
8	3.85 × 10 ⁻⁸	484.51	490.27	460.50*	480.10	480.03
9	4.31 × 10 ⁻⁸	525.65	518.64*	520.15	520.10	510.26*
10	4.75 × 10 ⁻⁸	560.15	570.03	558.90	560.05	570.12
11	5.21 × 10 ⁻⁸	605.24	651.45*	610.25*	610.25	610.25
12	5.66 × 10 ⁻⁸	650.02	660.90	630.05*	630.05*	650.04
13	6.10 × 10 ⁻⁸	700.03	700.02	680.10	690.24	698.54
14	6.54 × 10 ⁻⁸	740.15	736.00	723.06	720.00	730.21

* Puntos outlier.

Tabla VI. 5. 3. 6. *Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en agua del grifo sin digerir.*

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Primer Calibrado Intensidad/ nA	Segundo Calibrado Intensidad/ nA	Tercer Calibrado Intensidad/ nA	Cuarto Calibrado Intensidad/ nA	Quinto Calibrado Intensidad/ nA
0	0	68.25	64.75	71.20	65.00	68.70
1	4.97 × 10 ⁻⁹	115.00	115.24	116.32	110.30	121.03
2	9.90 × 10 ⁻⁹	160.21	160.30	162.27	159.06	160.25
3	1.48 × 10 ⁻⁸	225.64	200.10	210.36	204.23	215.07
4	1.96 × 10 ⁻⁸	250.14	245.26	250.95	221.32*	251.63
5	2.44 × 10 ⁻⁸	300.12	254.59*	300.21*	255.32*	300.51
6	2.91 × 10 ⁻⁸	345.02	330.23	359.96*	338.05	334.02
7	3.38 × 10 ⁻⁸	380.00	386.26*	384.35*	390.21	380.21
8	3.85 × 10 ⁻⁸	469.95*	415.23	420.13	419.06	410.24
9	4.31 × 10 ⁻⁸	451.20*	495.68*	490.21*	478.54	420.36*
10	4.75 × 10 ⁻⁸	501.23	500.21	500.03	520.13	503.24
11	5.21 × 10 ⁻⁸	555.31	540.12	540.29	532.16*	564.59*
12	5.66 × 10 ⁻⁸	600.21	589.65	581.23	500.02*	590.02
13	6.10 × 10 ⁻⁸	631.25	630.12	620.03	640.12	630.12
14	6.54 × 10 ⁻⁸	670.12	660.15	660.00	675.24	666.49

* Puntos outlier.

Tabla VI. 5. 3. 7. *Datos experimentales para los calibrados de Cr(VI) realizados con DTPA como complejante en agua del grifo digerida.*

Adición	[Cr(VI)]/ mol dm ⁻³	Primer Calibrado Intensidad/ nA	Segundo Calibrado Intensidad/ nA	Tercer Calibrado Intensidad/ nA	Cuarto Calibrado Intensidad/ nA	Quinto Calibrado Intensidad/ nA
0	0	145.20	143.21	151.60	140.90	137.84
1	4.97 × 10 ⁻⁹	192.31	199.12*	199.62	190.25	190.23
2	9.90 × 10 ⁻⁹	240.15	215.23*	240.12*	232.16	228.00
3	1.48 × 10 ⁻⁸	280.12	280.10	291.26	294.58*	281.45
4	1.96 × 10 ⁻⁸	323.60	323.65	334.58	300.12*	320.01
5	2.44 × 10 ⁻⁸	350.24*	375.48*	380.16	363.25	370.26
6	2.91 × 10 ⁻⁸	371.20*	420.15*	451.26*	410.23	410.59
7	3.38 × 10 ⁻⁸	462.31	450.21	466.59	439.21	448.23
8	3.85 × 10 ⁻⁸	500.21	510.32*	525.89*	500.50	492.57
9	4.31 × 10 ⁻⁸	540.12	536.00	552.93	534.00	540.12
10	4.75 × 10 ⁻⁸	580.12	576.26	615.23*	581.26	578.63
11	5.21 × 10 ⁻⁸	650.30*	625.31	636.00	620.35	625.69
12	5.66 × 10 ⁻⁸	661.20	670.12*	695.23*	657.02	700.20*
13	6.10 × 10 ⁻⁸	710.21	700.01	720.12	700.12	710.26
14	6.54 × 10 ⁻⁸	735.00	740.23	760.02	737.00	740.15

* Puntos outlier.

Tabla VI. 5. 3. 8. *Parámetros de calibración obtenidos con distintos métodos de regresión para los diferentes calibrados de cromo con DTPA en agua "Perrier" sin digerir.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.220	9.439	9.327 ± 0.179
Tno. Indep. (nA)	160.209	155.992	154.780 ± 7.205
Coef. De determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	9.193		6.094
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.481	9.479	9.424 ± 0.070
Tno. Indep. (nA)	152.107	150.820	152.649 ± 2.591
Coef. De determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	4.164		2.302
Nº de datos	15	15	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.209	9.081	9.126 ± 0.084
Tno. Indep. (nA)	147.763	147.243	147.418 ± 3.210
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	2.580
Desviación Estándar Residual	6.516		0.999
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.266	9.176	9.222 ± 0.057
Tno. Indep. (nA)	158.928	159.698	157.650 ± 2.243
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.408		1.938
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.434	9.236	9.339 ± 0.105
Tno. Indep. (nA)	146.044	148.574	146.642 ± 3.695
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.487		3.260

Tabla VI. 5. 3. 9. *Parámetros de calibración obtenidos con distintos métodos de regresión para los diferentes calibrados de cromo con DTPA en agua "Perrier" sdigerida.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	15
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.151	9.367	9.151 ± 0.194
Tno. Indep. (nA)	144.333	140.122	144.333 ± 7.550
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.998
Desviación Estándar Residual	6.999		6.999
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.392	9.330	9.339 ± 0.119
Tno. Indep. (nA)	138.978	136.164	138.324 ± 4.351
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	8.139		3.820
Nº de datos	15	15	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.198	9.312	9.252 ± 0.109
Tno. Indep. (nA)	148.296	142.212	144.900 ± 4.374
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	7.305		3.852
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.136	9.281	9.182 ± 0.115
Tno. Indep. (nA)	145.101	141.713	143.687 ± 4.299
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.468		3.802
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.538	9.333	9.359 ± 0.103
Tno. Indep. (nA)	136.414	139.233	139.306 ± 3.709
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	8.405		3.276

Tabla VI. 5. 3. 10. *Parámetros de calibración obtenidos con distintos métodos de regresión para los diferentes calibrados de cromo con DTPA en agua "Alcampo" sin digerir.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.112	9.145	9.162 ± 0.088
Tno. Indep. (nA)	174.870	170.101	171.494 ± 3.600
Coef. De determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	5.353		3.018
Nº de datos	15	15	9
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.096	9.009	9.033 ± 0.037
Tno. Indep. (nA)	173.075	171.154	170.085 ± 1.380
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	7.366		1.013
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.246	9.203	9.237 ± 0.068
Tno. Indep. (nA)	170.255	169.338	168.782 ± 2.608
Coef. De determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	5.460		2.302
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	8.935	9.146	9.067 ± 0.686
Tno. Indep. (nA)	174.670	168.172	171.739 ± 2.969
Coef. De determ. (R ²)	0.999	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	5.565		2.524
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.224	9.197	9.257 ± 0.070
Tno. Indep. (nA)	171.001	178.166	176.250 ± 2.840
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	8.873		2.319

Tabla VI. 5. 3. 11. *Parámetros de calibración obtenidos con distintos métodos de regresión para los diferentes calibrados de cromo con DTPA en agua "Alcampo" digerida.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.218	9.184	9.215 ± 0.140
Tno. Indep. (nA)	133.973	130.948	130.891 ± 5.501
Coef. De determ. (R ²)	0.995	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	13.698		5.013
Nº de datos	15	15	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	8.343	9.405	9.341 ± 0.099
Tno. Indep. (nA)	202.898	128.797	129.361 ± 3.626
Coef. De determ. (R ²)	0.752	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	103.789		2.969
Nº de datos	15	15	10
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.097	9.157	9.140 ± 0.234
Tno. Indep. (nA)	124.754	124.514	124.447 ± 7.142
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	6.907		1.142
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.028	9.178	9.071 ± 0.155
Tno. Indep. (nA)	132.841	132.446	133.529 ± 5.902
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	7.443		5.184
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.175	9.232	9.236 ± 0.115
Tno. Indep. (nA)	132.143	129.350	130.061 ± 4.518
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	8.209		3.993

Tabla VI. 5. 3. 12. *Parámetros de calibración obtenidos con distintos métodos de regresión para los diferentes calibrados de cromo con DTPA en agua del grifo sin digerir.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.191	9.406	9.183 ± 0.197
Tno. Indep. (nA)	74.738	68.264	73.314 ± 7.653
Coef. De determ. (R ²)	0.994	0.998	0.998
Desviación Estándar Residual	14.313		6.938
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.254	9.116	9.146 ± 0.107
Tno. Indep. (nA)	65.593	65.592	66.494 ± 4.287
Coef. De determ. (R ²)	0.995	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	14.213		3.701
Nº de datos	15	15	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	8.991	8.951	8.972 ± 0.054
Tno. Indep. (nA)	77.685	74.582	73.636 ± 2.199
Coef. De determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	10.170		1.828
Nº de datos	15	15	11
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.096	9.501	9.422 ± 0.177
Tno. Indep. (nA)	63.569	65.323	65.488 ± 6.743
Coef. De determ. (R ²)	0.980	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	27.661		5.490
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.067	9.204	9.081 ± 0.157
Tno. Indep. (nA)	71.720	66.854	72.976 ± 5.878
Coef. De determ. (R ²)	0.994	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	13.996		5.333

Tabla VI. 5. 3. 13. *Parámetros de calibración obtenidos con distintos métodos de regresión para los diferentes calibrados de cromo con DTPA en agua del grifo digerida.*

	Regresión LS	Regresión LMS	Regresión LS sin outlier
Nº de datos	15	15	12
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.254	9.118	9.110 ± 0.131
Tno. Indep. (nA)	140.530	147.012	147.536 ± 5.166
Coef. De determ. (R ²)	0.994	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	14.906		4.419
Nº de datos	15	15	9
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.189	9.129	9.134 ± 0.096
Tno. Indep. (nA)	144.266	143.326	143.770 ± 4.116
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	8.342		2.543
Nº de datos	15	15	10
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.412	9.266	9.288 ± 0.026
Tno. Indep. (nA)	153.838	153.546	152.847 ± 0.983
Coef. De determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	9.995		0.759
Nº de datos	15	15	13
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.129	9.167	9.135 ± 0.140
Tno. Indep. (nA)	141.947	140.082	141.993 ± 5.806
Coef. De determ. (R ²)	0.998	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	8.703		4.727
Nº de datos	15	15	14
Sensibilidad x 10 ⁻⁹ (nA mol ⁻¹ dm ³)	9.387	9.366	9.249 ± 0.115
Tno. Indep. (nA)	138.222	136.319	140.409 ± 4.328
Coef. De determ. (R ²)	0.997	0.999	0.999
Desviación Estándar Residual	9.995		3.945

Rendimiento del proceso de digestión

Con el objetivo de expresar la cantidad de cromo presente en las distintas muestras de agua de forma correcta, se llevó a cabo un estudio de la recuperación según la Guía Eurachem [161]. Diez muestras de concentración 10^{-7} mol dm^{-3} de Cr(VI) fueron analizadas mediante DPAdSV empleando DTPA como complejante. Cinco de ellas no fueron digeridas previamente, mientras que las otras cinco fueron sometidas a radiación UV. Se tomó una concentración de 10^{-7} mol dm^{-3} porque resulta ser similar al contenido global de cromo de las muestras de agua calculado mediante PLS. Las cantidades de cromo obtenidas mediante adición estándar en cada una de las dos situaciones se muestran en la tabla VI. 5. 3. 14. La recuperación media para cinco muestras es 102.1 con un RSD de 2.35. Esto nos lleva a un valor estimado del factor de recuperación (F) de

$$F = \left(\frac{100}{102.1} \right) \pm \frac{(2.35/102.1)}{\sqrt{5}} = 0.98 \pm 0.01$$

La concentración de cromo en las distintas muestras de agua tras el proceso de digestión vendrá dada por las expresiones que ya se han descrito en secciones anteriores.

$$C_{\text{Cr agua}} = C_{\text{Cr encontrada}} \times F \pm u_T \quad (16)$$

El valor de u_T se determina según las ecuaciones (12), (13) y (14) descritas en la sección en la sección III. 4. 2.

Para comprobar si los resultados obtenidos mediante los distintos métodos electroquímicos son válidos, se llevó a cabo un análisis de las distintas muestras mediante espectroscopía de absorción atómica con cámara de grafito. Esta técnica sólo permite llevar a cabo la determinación del contenido total de cromo, a no ser, que se realicen primero laboriosos procesos de separación.

Los resultados que se obtienen para las distintas muestras con los diferentes métodos se reflejan en las tablas VI. 5.3. 15-17 donde puede apreciarse que los valores hallados por los distintos métodos son similares, lo que da cuenta de la viabilidad del método descrito para la especiación de cromo empleando la regresión multivariante

PLS. Además, el objetivo que se pretendía de disminuir el límite de detección que era en torno a 10^{-7} mol dm^{-3} de Cr(VI) y 10^{-5} mol dm^{-3} para Cr(III) cuando se trabaja con PCV como único complejante se ha visto cumplido puesto que empleando la mezcla de complejantes es posible detectar concentraciones de Cr(VI) en torno a 10^{-8} mol dm^{-3} y de Cr(III) en torno a 3×10^{-8} mol dm^{-3} .

Tabla VI. 5. 3. 14. Resultados de los ensayos de recuperación realizados en muestras digeridas y sin digerir empleando DTPA como complejante. [Cr(VI)] añadida 10^{-7} = mol dm^{-3} .

	[Cr(VI)] encontrada/mol dm^{-3}		Recuperación	
	Sin digestión	Con digestión	Sin digestión	Con digestión
	1.12×10^{-7}	9.98×10^{-8}	112.0	99.8
	1.03×10^{-7}	1.05×10^{-7}	103.0	105.0
	9.99×10^{-8}	1.04×10^{-7}	99.9	104.0
	1.05×10^{-7}	9.99×10^{-8}	105.0	99.9
	9.97×10^{-8}	1.02×10^{-7}	99.7	102.0
\bar{x}	1.04×10^{-7}	1.02×10^{-7}	103.9	102.1
S	6.03×10^{-9}	2.35×10^{-9}	5.03	2.35
RSD	0.05	0.02	0.05	0.02

Tabla VI. 5. 3. 15. *Resultados obtenidos de concentración de Cr(III), Cr(VI) y cromo total con los diferentes métodos en agua mineral "Perrier".*

Método	[Cr(VI)]/mol dm ⁻³	[Cr(III)]/mol dm ⁻³	[Cr]total/mol dm ⁻³
PLSC	$6.47 \times 10^{-8} \pm 5.23 \times 10^{-9}$	$5.86 \times 10^{-8} \pm 2.35 \times 10^{-9}$	$1.23 \times 10^{-7} \pm 7.58 \times 10^{-9}$
DPAdSV con DTPA	$6.41 \times 10^{-8} \pm 4.72 \times 10^{-9}$	$5.59 \times 10^{-8} \pm 1.35 \times 10^{-8}$	$1.20 \times 10^{-7} \pm 8.80 \times 10^{-9}$
Absorción Atómica	—	—	$1.08 \times 10^{-7} \pm 8.37 \times 10^{-9}$

Tabla VI. 5. 3. 16. *Resultados obtenidos de concentración de Cr(III), Cr(VI) y cromo total con los diferentes métodos en agua mineral "Alcampo".*

Método	[Cr(VI)]/mol dm ⁻³	[Cr(III)]/mol dm ⁻³	[Cr]total/mol dm ⁻³
PLSC	$7.46 \times 10^{-8} \pm 3.46 \times 10^{-9}$	$3.79 \times 10^{-8} \pm 1.02 \times 10^{-9}$	$1.12 \times 10^{-7} \pm 4.48 \times 10^{-9}$
DPAdSV con DTPA	$7.35 \times 10^{-8} \pm 3.13 \times 10^{-9}$	$3.75 \times 10^{-8} \pm 1.13 \times 10^{-8}$	$1.11 \times 10^{-7} \pm 8.15 \times 10^{-9}$
Absorción Atómica	—	—	$9.65 \times 10^{-8} \pm 8.03 \times 10^{-9}$

Tabla VI. 5. 3. 17. *Resultados obtenidos de concentración de Cr(III), Cr(VI) y cromo total con los diferentes métodos en agua del grifo.*

Método	[Cr(VI)]/mol dm ⁻³	[Cr(III)]/mol dm ⁻³	[Cr]total/mol dm ⁻³
PLSC	$3.00 \times 10^{-8} \pm 1.36 \times 10^{-9}$	$3.43 \times 10^{-8} \pm 2.06 \times 10^{-9}$	$6.43 \times 10^{-8} \pm 3.42 \times 10^{-9}$
DPAdSV con DTPA	$3.01 \times 10^{-8} \pm 4.47 \times 10^{-9}$	$3.18 \times 10^{-8} \pm 9.03 \times 10^{-9}$	$6.19 \times 10^{-8} \pm 4.56 \times 10^{-9}$
Absorción Atómica	—	—	$7.09 \times 10^{-8} \pm 6.52 \times 10^{-9}$

VII. SELECCIÓN DE VARIABLES EN LA ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV.

VII. 1. INTRODUCCIÓN

En secciones anteriores se ha demostrado como la calibración PLSC permite la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI), es decir, la especiación de cromo incluso en presencia de interferentes como el Cd(II) o el Al(III). En todos los casos la calibración PLSC se realizó empleando un gran número de variables (intensidades medidas a determinados potenciales) sin embargo, cabe pensar que no todas las variables predictoras sean características de los analitos analizados ya que algunas de ellas estarán relacionadas con otros componentes presentes en las muestras, como impurezas, electrolito soporte, etc.

La selección de variables basada en mejorar la capacidad de predicción de la concentración de las dos especies de cromo con el modelo PLSC, encontraría aquellos potenciales más útiles para diferenciar los analitos de interés y facilitaría la interpretación de señales voltamperométricas solapadas.

El problema de seleccionar variables para maximizar la capacidad de predicción es inabordable con las técnicas de optimización clásicas, debido a la imposibilidad de expresar en una ecuación formal la relación entre el conjunto de potenciales y el criterio para optimizar. Además, el espacio de las variables independientes, formado por todos los posibles subconjuntos extraídos del total de potenciales, es discreto y no es viable una exploración de todos los casos.

Se ha utilizado un algoritmo genético para la búsqueda del óptimo (por el procedimiento descrito en la sección II. 4. 1. En concreto el que se ha usado [127], realiza operaciones similares a los intercambios de material genético que se lleva a cabo en los cromosomas, para conseguir un conjunto de variables tal que se mejore la capacidad de predicción del modelo PLSC con validación cruzada total. Por un proceso que simula la evolución de la población biológica, la cual debe adaptarse al medio y que sufre mutaciones capaces de iniciar nuevos caminos evolutivos, un algoritmo genético, más que hacia una solución óptima estrictamente, nos conduce hacia una familia de soluciones suficientemente buenas entre las más aceptables que pueden ser elegidas.

Cada vez que se realiza un proceso de cálculo con el algoritmo genético, se obtienen 500 modelos de PLSC con diferentes grupos de variables que buscan una varianza en predicción adecuadamente alta. La frecuencia con que aparece cada potencial en los 500 modelos de PLSC es una indicación de su importancia en la calibración. Los valores de los parámetros que intervinieron en este caso según se ha descrito en la sección II. 4. 1 fueron $n\text{-can} = 5$, $n\text{-pop} = 20$, $p\text{-cross} = 50\%$, $p\text{-mut} = 1\%$ y $n\text{-tot} = 100$.

Se ha llevado a cabo una selección de variables en cada uno de los ejemplos en los que se ha aplicado calibración PLSC con validación total para la especiación de cromo mediante DPAdSV en ausencia y presencia de interferentes.

Una vez que fueron seleccionados los potenciales se realizó con estos una regresión PLSC. Posteriormente se llevó a cabo una comparación de los resultados obtenidos al aplicar el modelo de regresión PLSC con y sin selección de variables.

Los resultados obtenidos para los distintos ejemplos se recogen en los siguientes apartados.

VII. 2. SELECCIÓN DE VARIABLES EN LA ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO PCV COMO AGENTE COMPLEJANTE.

En la sección V. 4. se ha demostrado que es posible llevar a cabo la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como agente complejante y utilizando como método de regresión, la regresión multivariante PLSC con validación cruzada total. El número de variable predictoras (intensidades medidas) fue de 84. Es lógico pensar que no todas estas variables predictoras sean características de los analitos analizados ya que algunas de ellas estarán relacionadas con otros componentes presentes en las muestras, como impurezas, electrolito soporte, etc.

Por este motivo, se utilizó el algoritmo genético para llevar a cabo la selección de los potenciales que aportaban más información en la determinación de las especies de cromo.

Los potenciales seleccionados para el Cr(VI) fueron: -0.012, -0.036, -0.048, -0.085, -0.121, -0.193, -0.217, -0.229, -0.242, -0.302, -0.350, -0.447, -0.471, -0.483, -0.495, -0.507, -0.592, -0.653, -0.665, -0.689, -0.713, -0.737, -0.773, -0.785 y -0.943 V y para Cr(III): 0, -0.024, -0.085, -0.108, -0.133, -0.193, -0.314, -0.326, -0.362, -0.386, -0.459, -0.543, -0.688, -0.700, -0.725, -0.737, -0.749, -0.761, -0.797, -0.809, -0.833, -0.845, -0.918, -0.930, -0.978 y -1.003 V.

En la figuras VII. 2. 1 y VII. 2. 2 se señalan en verde para el Cr(III) y en azul para el Cr(VI) las variable seleccionadas por el algoritmo genético para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como complejante.

VII. 2. 1. Análisis multivariante.

Con los potenciales señalados en las figuras VII. 2. 1 y VII. 2. 2 se han construido los correspondientes modelos de regresión PLSC para las dos especies de cromo.

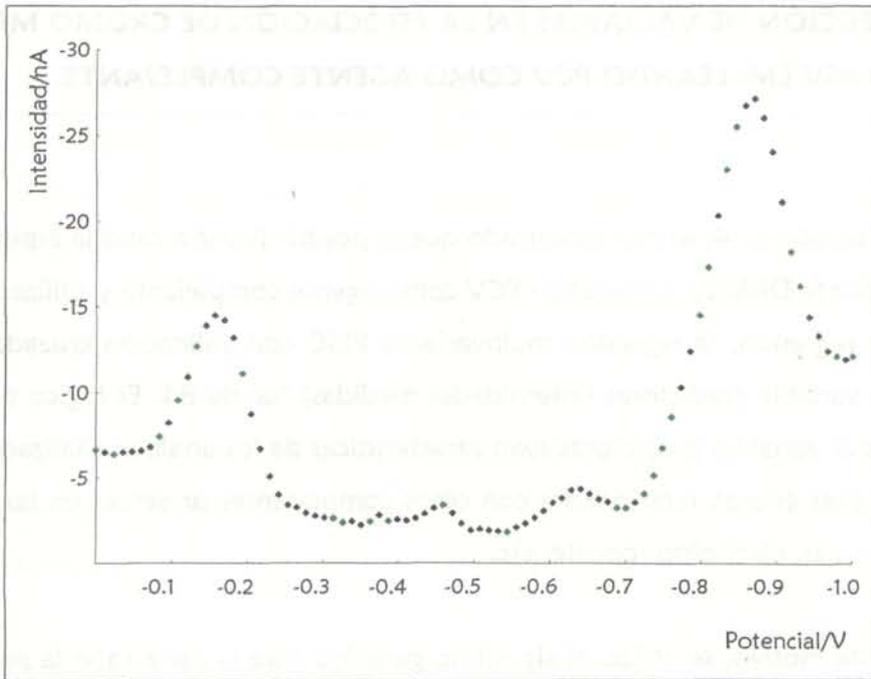


Figura VII. 2. 1. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(III) en el calibrado PLSC con PCV.

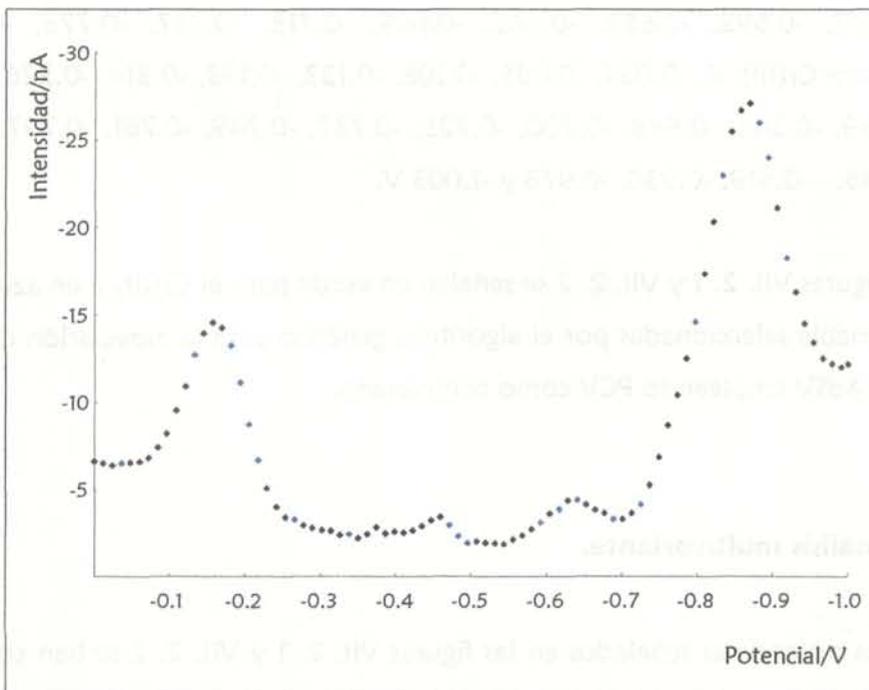


Figura VII. 2. 2. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(VI) en el calibrado PLSC con PCV.

El conjunto de muestras elegido para llevar a cabo la calibración es el denotado como M en la sección V. 4. 1. El conjunto de aprendizaje está constituido por 47 muestras que contienen distintas concentraciones de las dos especies de cromo. Dichas concentraciones constituyen los valores de datos Y. Asimismo, las intensidades correspondientes a 25 potenciales en el caso del Cr(VI) y a 26 en el caso del Cr(III) constituyen los valores X, por tanto la matriz tiene dimensión 47×25 para el Cr(VI) y 47×26 para el Cr(III). El modelo PLSC constituye una función que relaciona las variables predictoras (intensidades medidas a los diferentes potenciales) con las variables respuesta (concentraciones), para lo cual busca combinaciones lineales de las variables predictoras denominadas variables latentes. El número de variables latentes necesarias en un modelo PLSC se determina con la técnica de la validación cruzada [174].

En la tabla VII. 2. 1. 1 se muestra la evolución de la varianza obtenida en la calibración de cada especie de cromo utilizando los potenciales seleccionados mediante el algoritmo genético. Tanto para el Cr(III) como para el Cr(VI) se ha reducido en un número de variables latentes que hace máxima la varianza en predicción. El porcentaje de varianza explicada es ligeramente inferior cuando se realiza la selección de variables previa, aunque la diferencia es sólo del 0.05 %.

Se analizó con más detalle el significado de las tres primeras variables latentes por ser las que mayor porcentaje de varianza explicaban.

Análisis de las variables latentes

En la calibración de Cr(VI) el plano que representa los scores de la primera y de la segunda variable latente (figura VII. 2. 1. 1 (a)) tiene una estructura análoga a la observada en la calibración con las 84 variables originales. La interpretación de ambas variables coincide con la anteriormente analizada.

La tercera variable latente a_3 igual que ocurría cuando las variables no se seleccionaron representa una oposición entre la parte del voltamperograma que aumenta en intensidad con la concentración global de cromo y la que disminuye en intensidad cuando aumenta la concentración de Cr(VI), por eso las muestras se separan según la concentración global de cromo y se distribuyen en torno a la diagonal cuando

se representan los scores de la primera variable latente frente a los de la tercera (figura VII. 2. 1. 1 (b)).

Tabla VII. 2. 1. 1. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción obtenidas a partir del modelo PLSC con selección de potenciales por algoritmo genético. (Especiación de cromo mediante DPAdSV con PCV).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	93.70	93.17	83.88
	2	97.98	97.97	91.29
	3	99.24	99.21	96.90
	4	99.53	99.47	97.20
	5	99.60	99.56	98.30
	6	99.72	99.66	98.80
	7	99.85	99.70	98.99
	8	99.87	99.56	99.10
Cromo VI	1	73.15	73.28	80.47
	2	93.03	91.94	84.86
	3	99.16	99.06	97.17
	4	99.69	99.40	97.36
	5	99.73	99.71	98.63
	6	99.83	99.79	98.83
	7	99.87	99.74	98.93

* índice de las variables latentes.

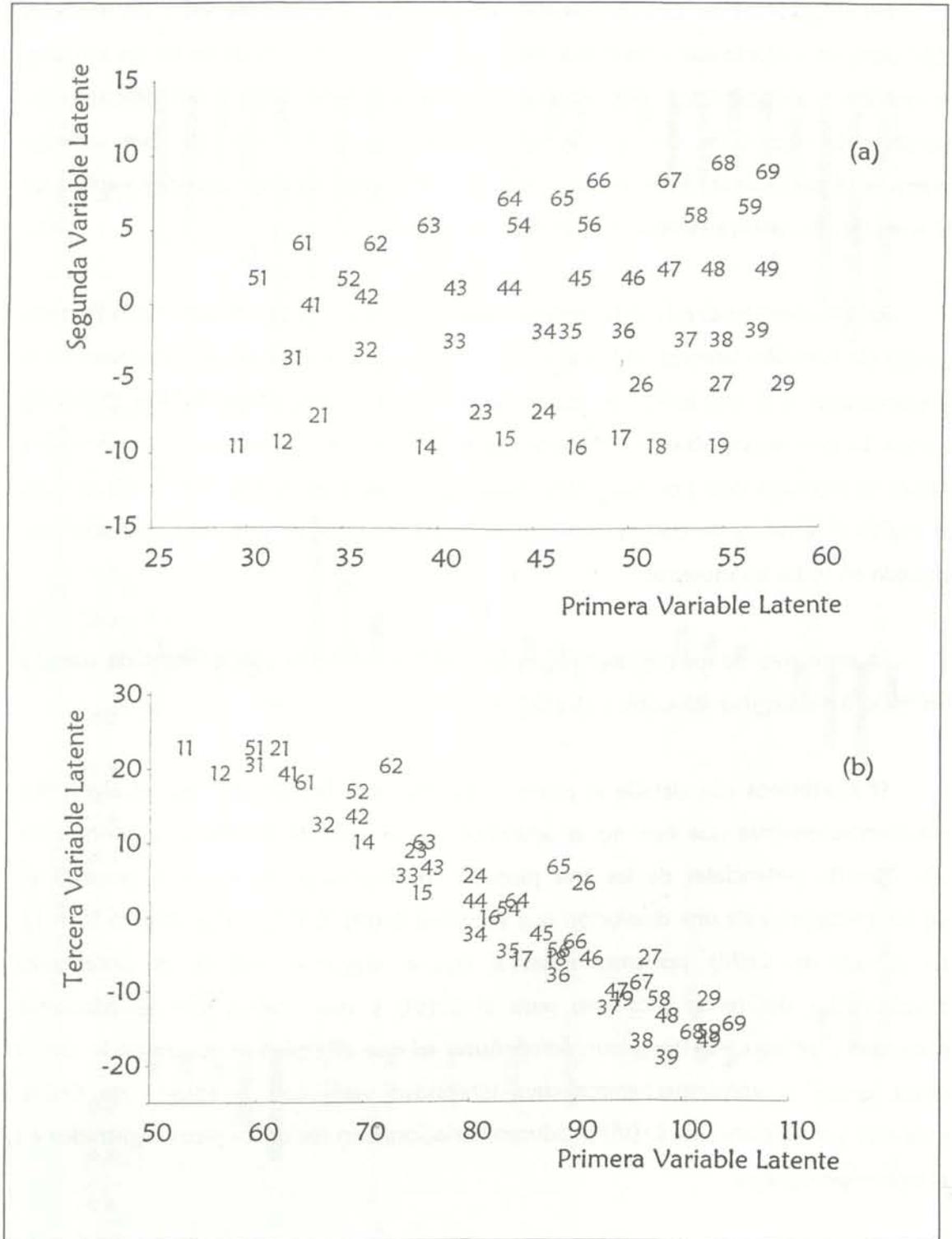


Figura VII. 2. 1. 1. Scores obtenidos para las variables latentes a partir de la aplicación del modelo PLSC a 25 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para Cr(VI) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV.

En la figura VII. 2. 1. 2 se muestran los loadings correspondientes a los modelos PLSC obtenidos tras la selección de variables para el Cr(VI). La estructura de los loadings de la primera variable latente reproduce, como en el caso en el que no se seleccionaron variables, la aportación de cada variable al voltamperograma inicial. Esta variable latente está fuertemente relacionada con la concentración total de cromo y explica un porcentaje de varianza elevado (73.28%).

Para el caso del Cr(III) se ha representado los scores correspondientes a la primera y segunda variables latentes en la figura VII. 2. 1. 3 (a). Los objetos se distribuyen en la diagonal debido a que ambas variables hacen referencia a la concentración global de cromo. La primera variable latente explica un 93.17% de la varianza en predicción valor mayor que el explicado por la primera variable latente para el caso del Cr(VI), lo cual es lógico si tenemos en cuenta que el Cr(III) se encuentra en una concentración más elevada en todas las muestras.

La estructura de los loadings (figura VII. 2. 1. 4) coincide con la obtenida cuando no se lleva a cabo una selección de variables.

Si analizamos con detalle el proceso de selección de variables por el algoritmo genético se observa que éste no es arbitrario. En el caso del Cr(VI), el algoritmo ha seleccionado potenciales de los tres picos de reducción de interés que presenta el voltamperograma de una disolución que contiene Cr(III), Cr(VI) y PCV (figura V. 1. 1). En el caso del Cr(III), podemos observar que es mayor el número de potenciales seleccionados del tercer pico que para el Cr(VI) y que apenas son seleccionados potenciales de los otros dos picos. Se confirma así que este pico se corresponde con la única zona del voltamperograma cuya intensidad varía con la adición de Cr(III), mientras que adiciones de Cr(VI) producen variaciones en todos los picos registrados en el voltamperograma.

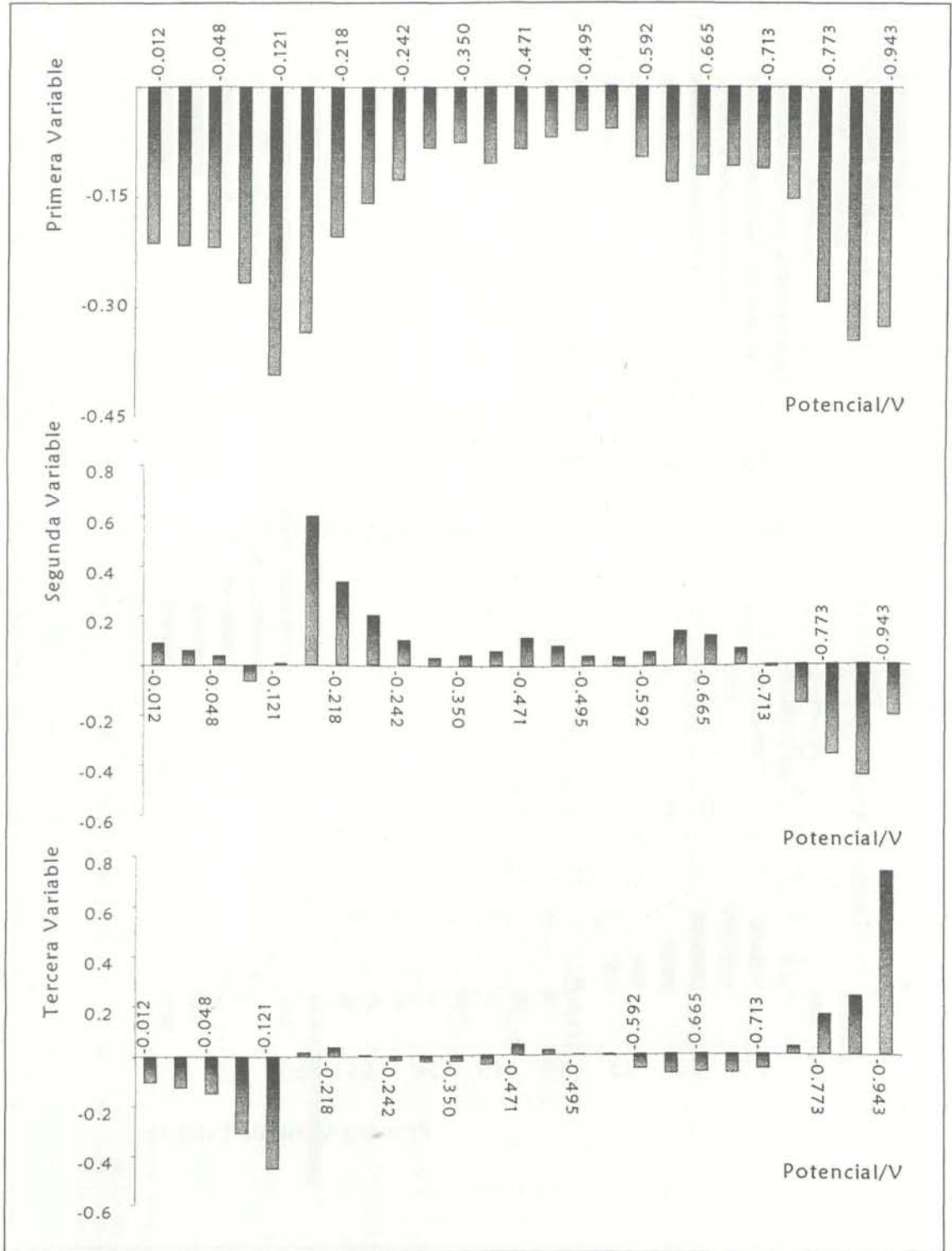


Figura VII. 2. 1. 2. Loadings correspondientes al modelo PLSC construido con los 25 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para Cr(VI) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV.

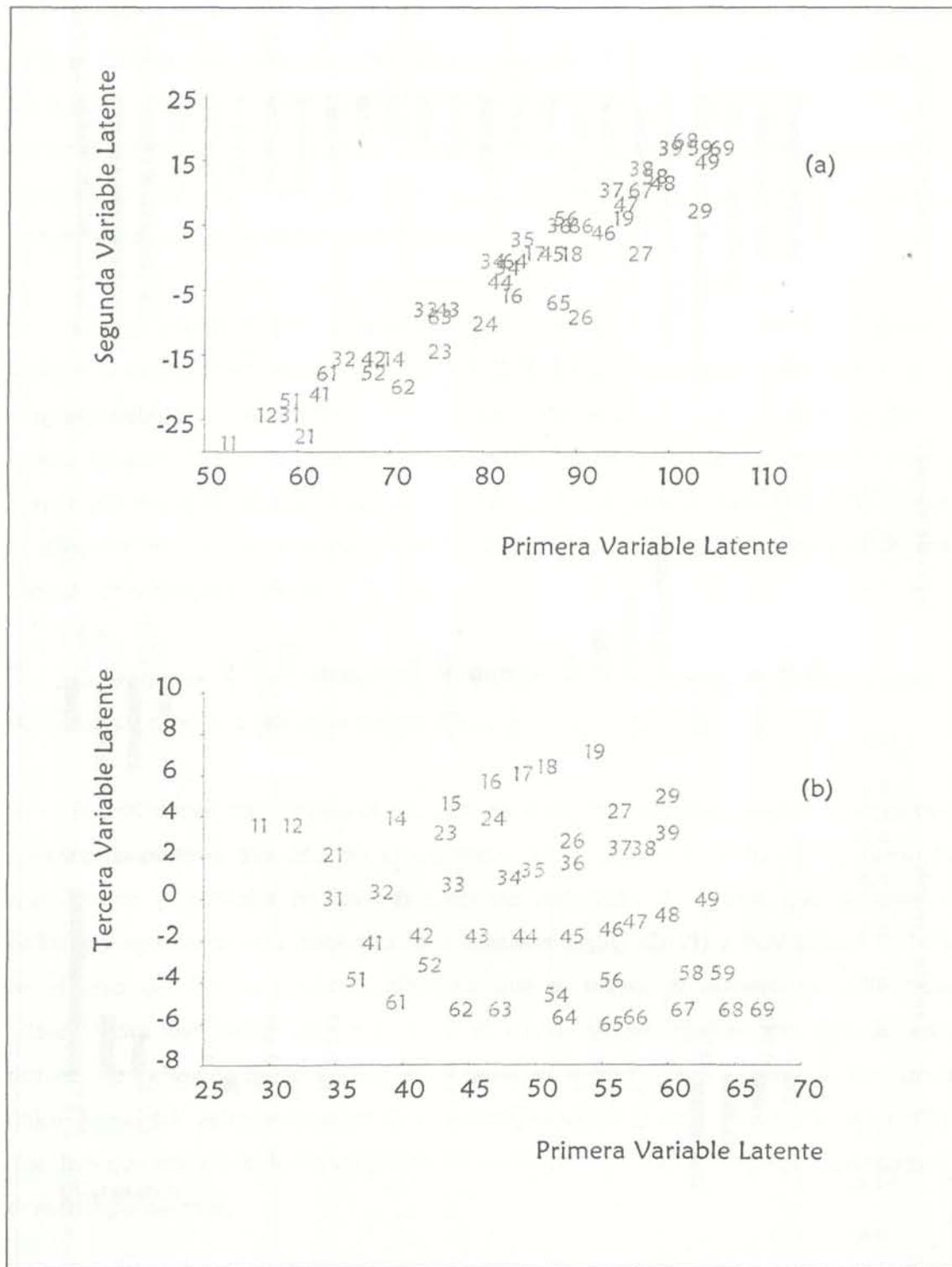


Figura VII. 2. 1. 3. Scores obtenidos para las variables latentes a partir de la aplicación del modelo PLSC a 26 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para Cr(III) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV.

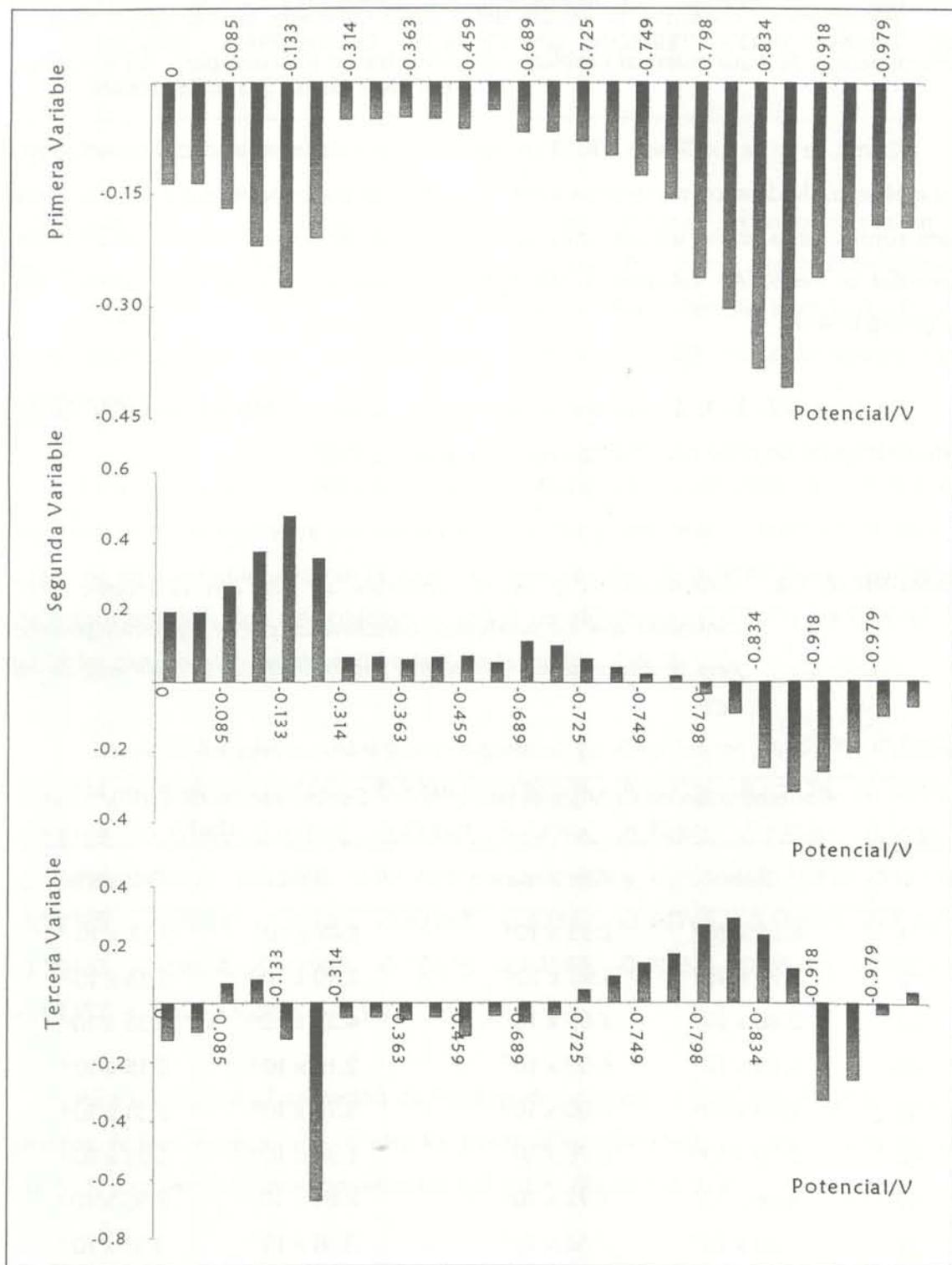


Figura VII. 2. 1. 5. Loadings correspondientes al modelo PLSC construido con los 26 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para Cr(III) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV.

Con el fin de confirmar la validez del modelo obtenido, éste se aplicó para la determinación de ocho muestras problema que no entraron a formar parte del modelo.

Como ya se ha explicado, PRESS es una estimación de la capacidad de predicción. Sin embargo, desde el punto de vista analítico, puede ser mejor separar algunas muestras para considerarlas como un conjunto test y aplicar el procedimiento de selección de variables al resto. Así calculamos SEP (error estándar en predicción), definido en apartado II. 4. 1.

La tabla VII. 2. 1. 2 muestra los valores de concentración de Cr(VI) y Cr(III) calculados para las ocho muestras test con sus valores del SEP.

Tabla VII. 2. 1. 2. *Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLSC construido con los potenciales seleccionados por el algoritmo genético para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV empleando PCV.*

Objeto	Concentración de Cr(VI)/mol dm ⁻³		Concentración de Cr(III)/ mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
t1	2.95 × 10 ⁻⁷	2.53 × 10 ⁻⁷	1.47 × 10 ⁻⁵	1.55 × 10 ⁻⁵
t2	2.90 × 10 ⁻⁷	1.95 × 10 ⁻⁷	2.90 × 10 ⁻⁵	3.16 × 10 ⁻⁵
t3	2.86 × 10 ⁻⁷	2.89 × 10 ⁻⁷	4.29 × 10 ⁻⁵	4.35 × 10 ⁻⁵
t4	5.83 × 10 ⁻⁷	6.07 × 10 ⁻⁷	2.19 × 10 ⁻⁵	2.15 × 10 ⁻⁵
t5	5.78 × 10 ⁻⁷	6.00 × 10 ⁻⁷	3.13 × 10 ⁻⁵	3.31 × 10 ⁻⁵
t6	8.75 × 10 ⁻⁷	8.76 × 10 ⁻⁷	1.94 × 10 ⁻⁵	1.96 × 10 ⁻⁵
t7	8.66 × 10 ⁻⁷	8.72 × 10 ⁻⁷	2.89 × 10 ⁻⁵	2.95 × 10 ⁻⁵
t8	8.58 × 10 ⁻⁷	8.36 × 10 ⁻⁷	3.91 × 10 ⁻⁵	3.91 × 10 ⁻⁵
SEP		3.93 × 10 ⁻⁸		1.20 × 10 ⁻⁶

Los errores que se obtienen son aceptables y similares a los obtenidos en el calibrado llevado a cabo sin seleccionar variables.

VII. 3. SELECCIÓN DE VARIABLES EN LA ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO PCV COMO AGENTE COMPLEJANTE EN PRESENCIA DE Cd(II) Y Al(III).

Como ya se ha explicado el Al(III) y el Cd(II) resultan ser interferentes en la determinación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV como agente complejante. El modelo PLSC construido en presencia de dichos interferentes dio buenos resultados permitiendo la especiación de cromo aunque exista en el medio una concentración muy elevada de los iones citados.

En la construcción del modelo PLSC para la especiación de cromo con PCV y en presencia de interferentes se emplearon 84 variables predictoras. Se trata ahora de ver cuales de estas variables aportan la mayor información para la determinación simultánea de ambos analitos. Con este objetivo se aplicó un algoritmo genético para seleccionar variables con las muestras del calibrado B de la sección V. 4. 2.

Las variables seleccionadas por el algoritmo genético fueron -0.05996, -0.0960, -0.10794, -0.11993, -0.27585, -0.32383, -0.35981, -0.51573, -0.52772, -0.56370, -0.58769, -0.61168, -0.62367, -0.63567, -0.64766, -0.74361, -0.75560, -0.92352, -0.93551, -0.94751, -0.95950, -0.97149 V para el Cr(III) y -0.05996, -0.15591, -0.16791, -0.22788, -0.29984, -0.38380, -0.62367, -0.63567, -0.64766, -0.65965, -0.67165, -0.70763, -0.71962, -0.77959, -0.79159, -0.83956, -0.85156, -0.86355, -0.87554, -0.92352, -0.95950 V para el Cr(VI).

Para una mejor visualización de la zona de potenciales seleccionada para ambos analitos, se han representado en azul los potenciales seleccionados para el Cr(VI) (figura VII. 3. 1) y en verde los seleccionados para el Cr(III) (figura VII. 3. 2).

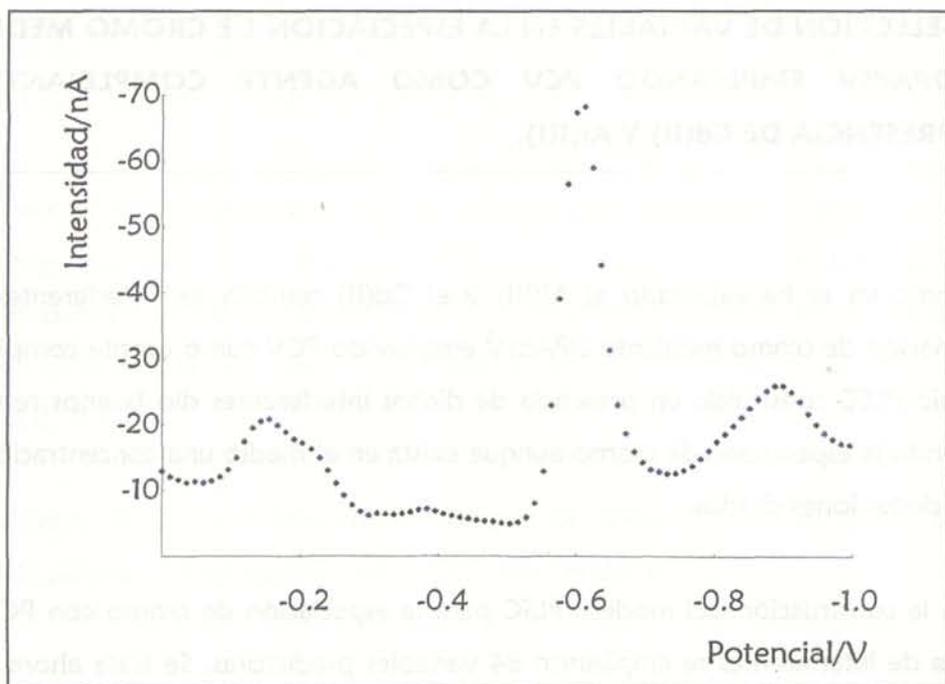


Figura VII. 3. 1. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(VI) en el calibrado PLSC con PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).

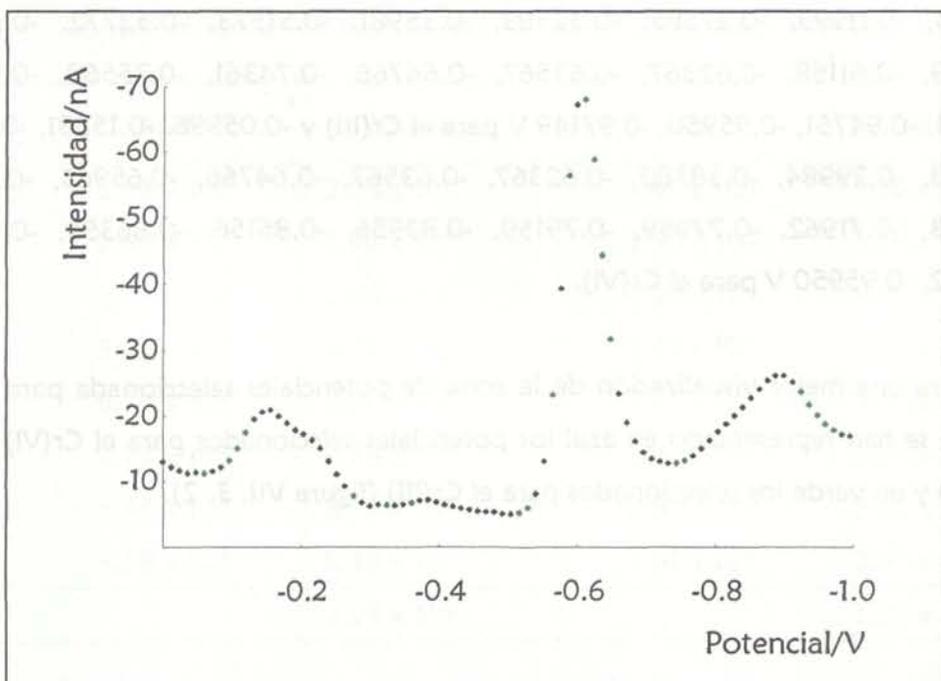


Figura VII. 3. 2. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(III) en el calibrado PLSC con PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).

VII. 3. 1. Análisis multivariante.

Con los potenciales seleccionados por el algoritmo genético se construyó un nuevo modelo PLSC para Cr(III) y para Cr(VI). En la tabla VII. 3. 1. 1 se muestra la evolución de la varianza obtenida en la calibración de cada analito utilizando los potenciales seleccionados mediante algoritmo genético. Los datos del análisis no fueron sometidos a ninguna transformación previa, y se ha utilizado un método de validación cruzada [174] para evaluar la varianza en predicción. El cálculo del PRESS se hizo en tres grupos de cancelación. Puede observarse que son necesarias, tanto para Cr(III) como para Cr(VI), 6 variables latentes para explicar el máximo de la varianza crosvalidada en predicción. En este caso se ha reducido el número de variables latentes necesarias para explicar el modelo con respecto a las empleadas en los calibrados realizados sin selección de variables para el Cr(VI) que ha pasado de ser 8 a ser 6, no así para el Cr(III) donde se mantiene el número de variables.

Tabla VII. 3. 1. 1. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción obtenidas a partir del modelo PLSC con selección de potenciales por algoritmo genético. (Especiación de cromo mediante DPAdSV con PCV en presencia de Cd(II) y Al(III)).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza	Varianza en	Varianza
Cromo III	1	82.80	83.54	88.63
	2	99.00	98.75	97.08
	3	99.64	99.51	98.33
	4	99.72	99.58	98.63
	5	99.82	99.74	98.93
	6	99.84	99.79	99.53
	7	99.88	99.76	99.57
Cromo VI	1	69.99	68.25	88.29
	2	86.18	78.78	90.51
	3	93.09	93.30	98.48
	4	98.28	97.87	98.72
	5	99.47	98.84	99.00
	6	99.57	99.07	99.23
	7	99.72	98.94	99.50

* índice de las variables latentes.

Análisis de las variables latentes.

En las figuras VII. 3. 1. 1 y VII. 3. 1. 2, se representan los loadings de las variables necesarias para obtener la máxima varianza en predicción para el Cr(III) y el Cr(VI) respectivamente. La interpretación de las variables coincide con la anteriormente analizada, así, se observa, por ejemplo, que para la primera variable latente los loadings siempre son negativos tanto para el Cr(III) como para el Cr(VI), esta primera variable explica la mayor parte de la variabilidad del voltamperograma.

El algoritmo genético ha seleccionado potenciales de todos los picos de reducción tanto para el Cr(III) como para el Cr(VI), es decir, todo el voltamperograma está afectado por la adición tanto de Cr(III) como de Cr(VI)

Para estudiar la estabilidad y capacidad de predicción de los calibrados construidos con las variables seleccionadas se tomaron ciertas muestras como problemas que no intervinieron en la construcción de los modelos. Se calculó la concentración de Cr(III) y Cr(VI) y se determinó el valor del SEP, según la ecuación (7). Para este caso el número de muestras test elegido fue cinco. En la tabla VII. 3. 1. 2 se reflejan los valores de concentración real y calculada con el modelo PLSC construido con los potenciales seleccionados por el algoritmo genético así como, los valores del SEP. Los resultados obtenidos son del mismo orden que los obtenidos sin llevar a cabo una selección de variables.

Tabla VII. 3. 1. 2. Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLSC construido con los potenciales seleccionados por el algoritmo genético para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).

Objeto	Concentración de Cr(VI)/ mol dm ⁻³		Concentración de Cr(III)/ mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
t1	7.95 × 10 ⁻⁷	7.87 × 10 ⁻⁷	2.50 × 10 ⁻⁵	2.74 × 10 ⁻⁵
t2	3.74 × 10 ⁻⁷	3.48 × 10 ⁻⁷	2.80 × 10 ⁻⁵	2.69 × 10 ⁻⁵
t3	5.50 × 10 ⁻⁷	5.61 × 10 ⁻⁷	2.75 × 10 ⁻⁵	2.88 × 10 ⁻⁵
t4	3.70 × 10 ⁻⁷	3.99 × 10 ⁻⁷	3.70 × 10 ⁻⁵	3.66 × 10 ⁻⁵
t5	7.08 × 10 ⁻⁷	6.29 × 10 ⁻⁷	4.42 × 10 ⁻⁵	4.48 × 10 ⁻⁵
SEP		1.71 × 10 ⁻⁸		8.47 × 10 ⁻⁷

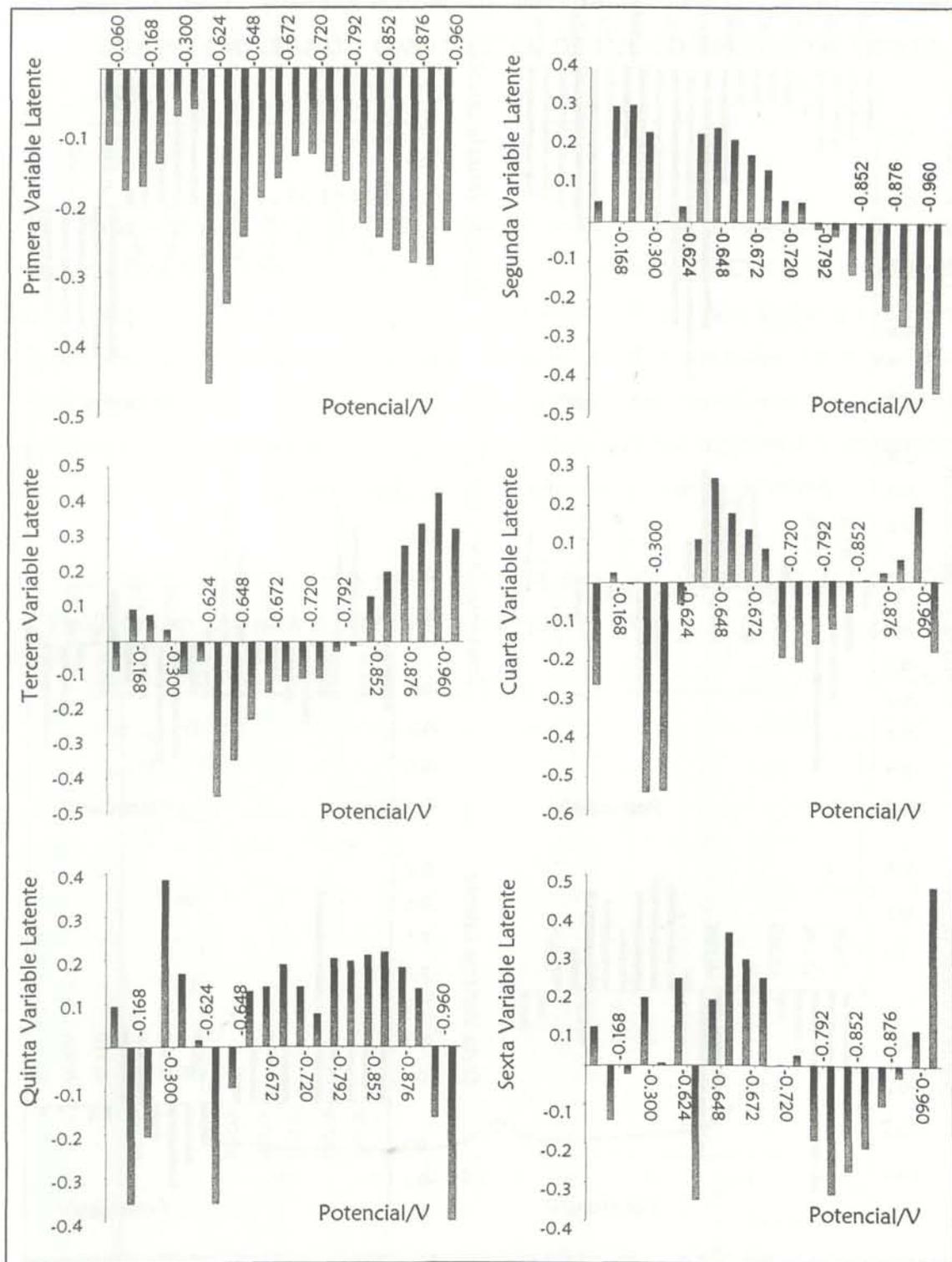


Figura VII. 3. 1. 1. Loadings correspondientes al modelo PLSC construido con los 21 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para C(VI) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Cd(II) y Al (III).

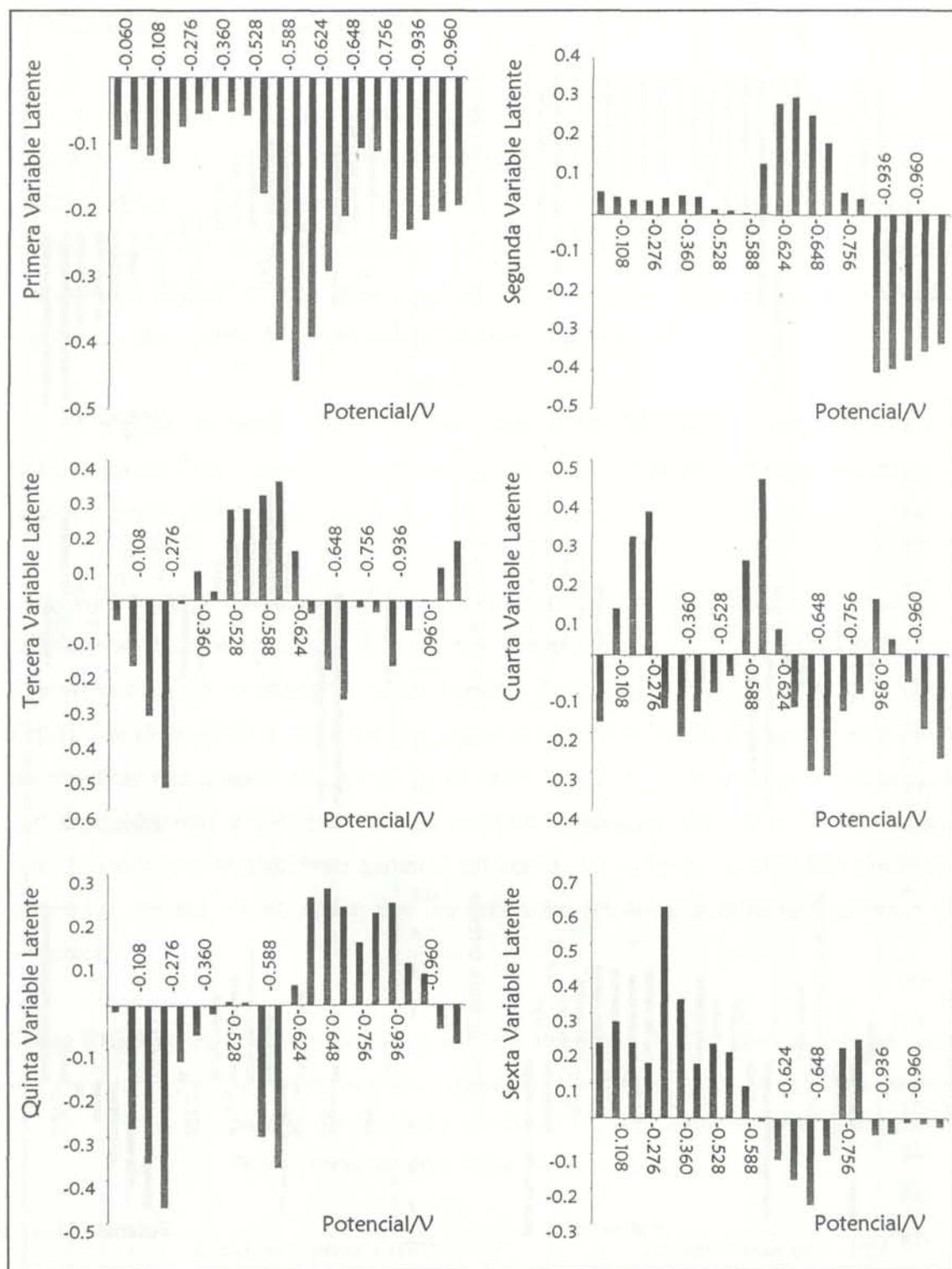


Figura VII. 3. 1. 3. Loadings correspondientes al modelo PLSC construido con los 22 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para Cr(III) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando PCV en presencia de Cd(II) y Al(III).

VII. 4. SELECCIÓN DE VARIABLES EN LA ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO UNA MEZCLA DE LOS COMPLEJANTES HEDTA Y PCV.

En la sección VI. 5. 2. se ha demostrado la viabilidad de la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV utilizando como técnica de regresión la regresión multivariante PLSC. Para llevar a cabo esta especiación se tomaron las intensidades medidas a 118 potenciales como variables predictoras. De nuevo se empleó el algoritmo genético para seleccionar cuales de estas variables aportan verdadera información al sistema y eliminar aquellas que únicamente aportan ruido por no estar en absoluto relacionadas con el analito de interés.

Las variables seleccionadas por el algoritmo genético se reflejan en las figuras VII. 4. 1 y VI. 4. 2 en azul para el Cr(VI) y en verde para el Cr(III).

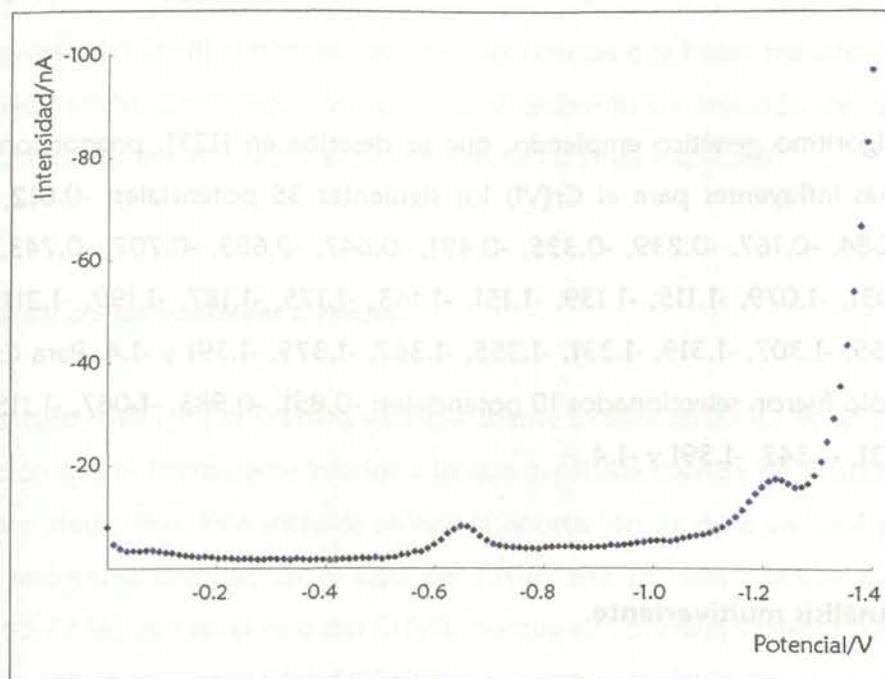


Figura VII. 4. 1. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(VI) en el calibrado PLSC empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

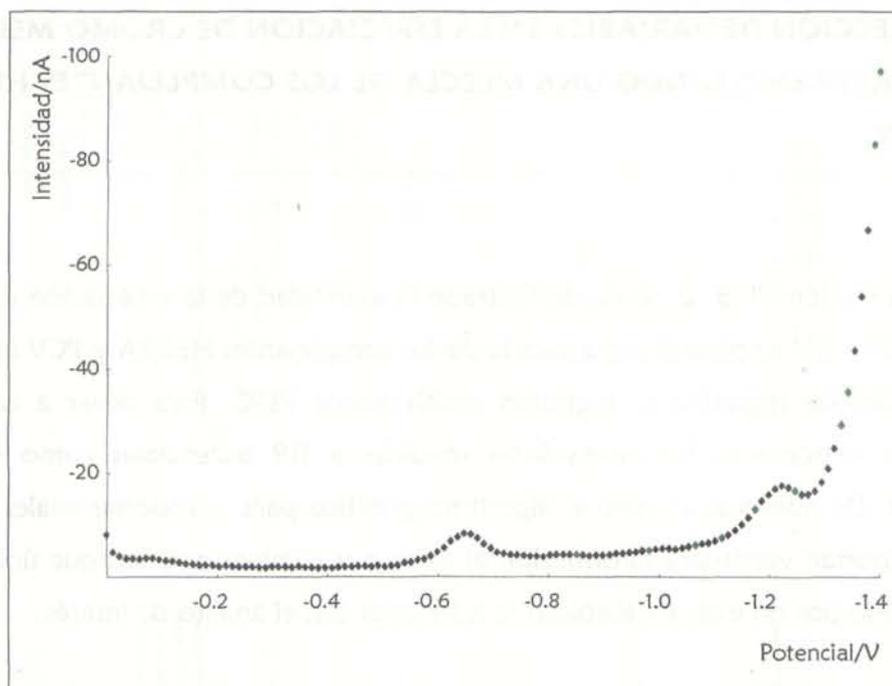


Figura VII. 4. 2. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(VI) en el calibrado PLSC empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

El algoritmo genético empleado, que se describe en [127], proporcionó como variables más influyentes para el Cr(VI) los siguientes 35 potenciales: -0.012, -0.023, -0.035, -0.084, -0.167, -0.239, -0.335, -0.491, -0.647, -0.683, -0.707, -0.743, -0.935, -0.983, -1.031, -1.079, -1.115, -1.139, -1.151, -1.163, -1.175, -1.187, -1.199, -1.211, -1.223, -1.247, -1.259, -1.307, -1.319, -1.331, -1.355, -1.367, -1.379, -1.391 y -1.4. Para Cr(III), sin embargo, sólo fueron seleccionados 10 potenciales: -0.851, -0.983, -1.067, -1.115, -1.175, -1.247, -1.331, -1.343, -1.391 y -1.4.

VII. 4. 1. Análisis multivariante.

Con las variables seleccionadas se construyó un modelo PLSC para Cr(III) y para Cr(VI). El conjunto de muestras tomado como conjunto de aprendizaje fue el denotado como calibrado I en la sección VI. 5. 2. En el caso del Cr(III) la matriz de variables predictoras (X) tiene dimensión 17 x 10 y en el caso del Cr(VI) esta es de 17 x 35.

El número de variables latentes necesarias se determinó por la técnica de validación cruzada total [174]. Los resultados obtenidos de varianza explicada y varianza en predicción modelos PLSC construidos para Cr(III) y Cr(VI) con los potenciales seleccionados por el algoritmo genético se reflejan en la tabla VII. 4. 1. 1.

En dicha tabla puede observarse que el porcentaje, tanto de varianza explicada como de varianza en predicción para ambas especies de cromo es superior al 99.5 %, con la incorporación de 3 y 5 variables latentes al modelo construido, para Cr(III) y Cr(VI) respectivamente.

El número de variables latentes necesarias para la explicación del modelo se ha reducido de 7, que eran las necesarias en el modelo construido con todas las variables predictoras, a 5 en el nuevo modelo, siendo además la varianza explicada en predicción ligeramente superior en el modelo construido con las variables seleccionadas por el algoritmo genético.

En el caso del Cr(III) el número de variables latentes que hacen máxima la varianza en predicción no ha disminuido con respecto al calibrado sin selección de variables, si bien ha aumentado en un 0.129% el porcentaje de varianza explicada.

Análisis de las variables latentes.

En el caso del Cr(VI) la primera variable latente explica un 63.42 % de la varianza en predicción que es ligeramente inferior a lo que explicaba cuando se empleaban todas las variables predictoras. Esta variable recoge la aportación de cada variable predictora al voltamperograma original. En el caso del Cr(III) esta primera variable explica más varianza (95.77 %) que en el caso del Cr(VI), porque esta primera variable también está relacionada con la concentración de Cr(III). La segunda variable latente tiene mayor protagonismo en el calibrado de Cr(VI) ya que explica un 34.90 % para este analito y tan sólo un 0.54 % para el Cr(III), lo cual es lógico si pensamos que esta segunda variable está relacionada con la concentración de Cr(VI). Los loadings para las tres primeras variables latentes se reflejan en la figura VII. 4. 1. 1 para el Cr(VI) y en la figura VII. 4. 1. 2 para el Cr(III).

El número de variables seleccionadas para el calibrado de Cr(III) es claramente inferior que para el caso del Cr(VI), para el cual, se han seleccionado variables de todo el voltamperograma mientras que para el Cr(III) solamente son significativos los potenciales del final del voltamperograma. Este hecho justifica la viabilidad de la determinación de Cr(III) en presencia de Cr(VI) mediante DPAdSV empleando HEDTA como complejante tal y como se explicó en la sección VI. 5. 1, y la necesidad de información adicional, además de la proporcionada por el pico de reducción del complejo Cr(III)-HEDTA, para determinar el contenido de Cr(VI) en presencia de Cr(III) empleando una regresión multivariante PLSC.

Tabla VI. 4. 1. 1. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción obtenidas a partir del modelo PLSC con selección de potenciales por algoritmo genético. (Especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	95.574	95.772	96.593
	2	96.112	96.599	98.966
	3	99.602	99.529	99.580
	4	99.643	99.075	99.612
Cromo VI	1	65.690	63.422	94.615
	2	98.235	98.324	98.869
	3	99.808	99.760	99.297
	4	99.932	99.850	99.340
	5	99.953	99.902	99.529
	6	99.974	99.890	99.634

* índice de las variables latentes.

La buena capacidad de predicción y estabilidad de los modelos construidos con los potenciales seleccionados por el algoritmo genético viene dada por los elevados valores de varianza en predicción y por la proximidad de estos a los valores obtenidos de varianza explicada en el bloque de las predictoras. Esta validez puede comprobarse aplicando los modelos construidos a un conjunto denominado test compuesto por una serie de muestras problema que no han formado parte del conjunto de aprendizaje, es decir, que no han intervenido en la construcción del modelo.

En este caso se tomaron como muestras problema las mismas 6 muestras test empleadas en el calibrado 1 de la sección VI. 5. 2. En la tabla VII. se recogen los valores de concentración reales y calculados por el modelo PLSC, así como, los valores del SEP.

Tabla VII. 4. 1. 2. *Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLSC construido con los potenciales seleccionados por el algoritmo genético para la determinación de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.*

Objeto	Concentración de Cr(III)/ mol dm ⁻³		Concentración de Cr(VI)/ mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
t1	6.50 × 10 ⁻⁸	6.35 × 10 ⁻⁸	1.50 × 10 ⁻⁸	1.45 × 10 ⁻⁸
t2	2.98 × 10 ⁻⁸	2.84 × 10 ⁻⁸	3.97 × 10 ⁻⁸	3.83 × 10 ⁻⁸
t3	6.48 × 10 ⁻⁸	6.40 × 10 ⁻⁸	4.23 × 10 ⁻⁸	4.37 × 10 ⁻⁸
t4	4.80 × 10 ⁻⁸	4.57 × 10 ⁻⁸	5.85 × 10 ⁻⁸	5.65 × 10 ⁻⁸
t5	6.85 × 10 ⁻⁸	6.90 × 10 ⁻⁸	7.71 × 10 ⁻⁸	7.63 × 10 ⁻⁸
t6	2.95 × 10 ⁻⁸	2.81 × 10 ⁻⁸	7.79 × 10 ⁻⁸	7.69 × 10 ⁻⁸
SEP		1.43 × 10 ⁻⁹		1.44 × 10 ⁻⁹

Algunas muestras han sido determinadas con más error y otras con menos que cuando se trabaja sin seleccionar variables pero los valores de SEP obtenidos son del mismo orden siendo más similares en el caso del Cr(III).

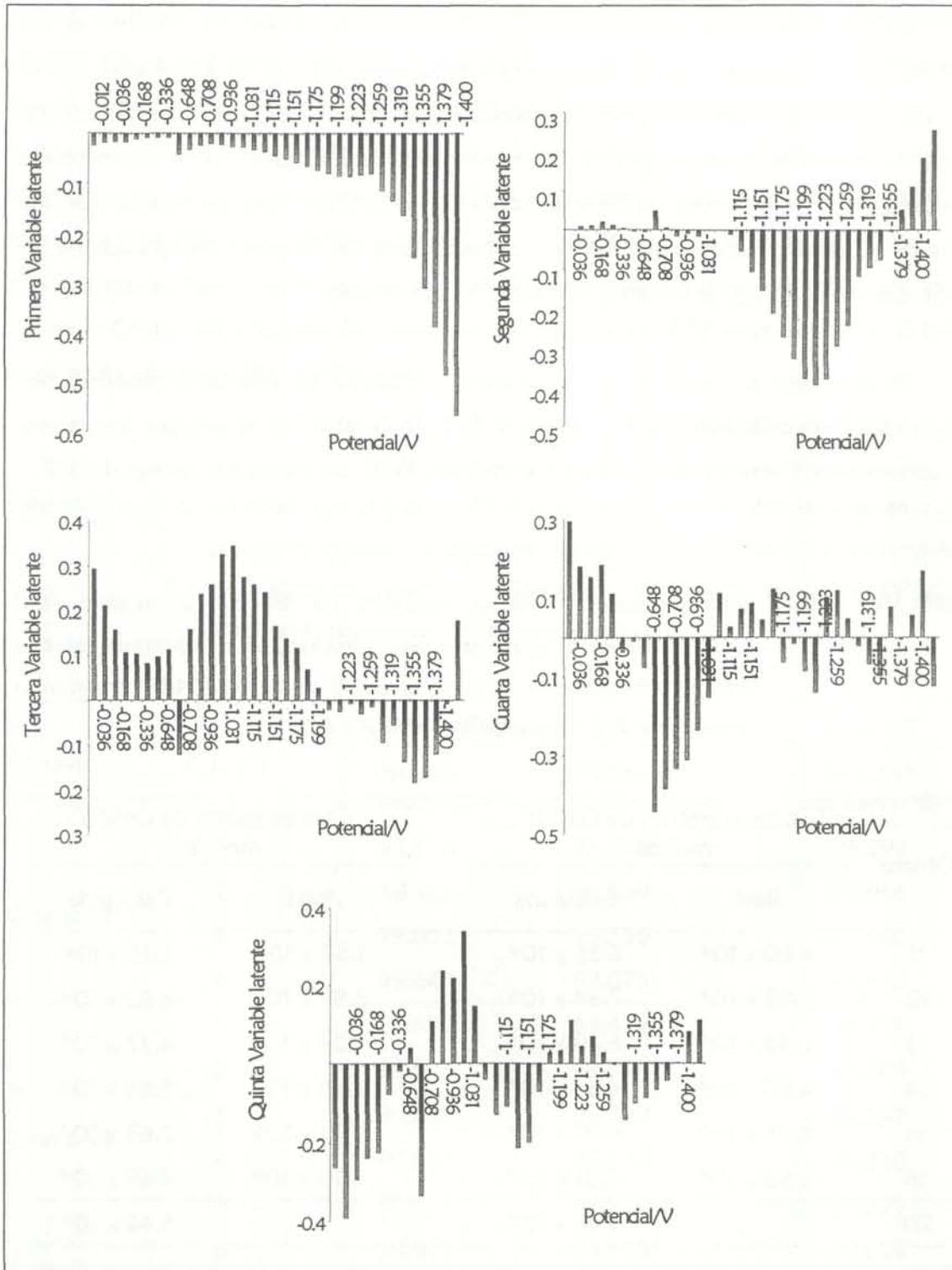


Figura VII. 4. 1. 1. Loadings correspondientes al modelo PLSC construido con los 35 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para Cr(VI) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

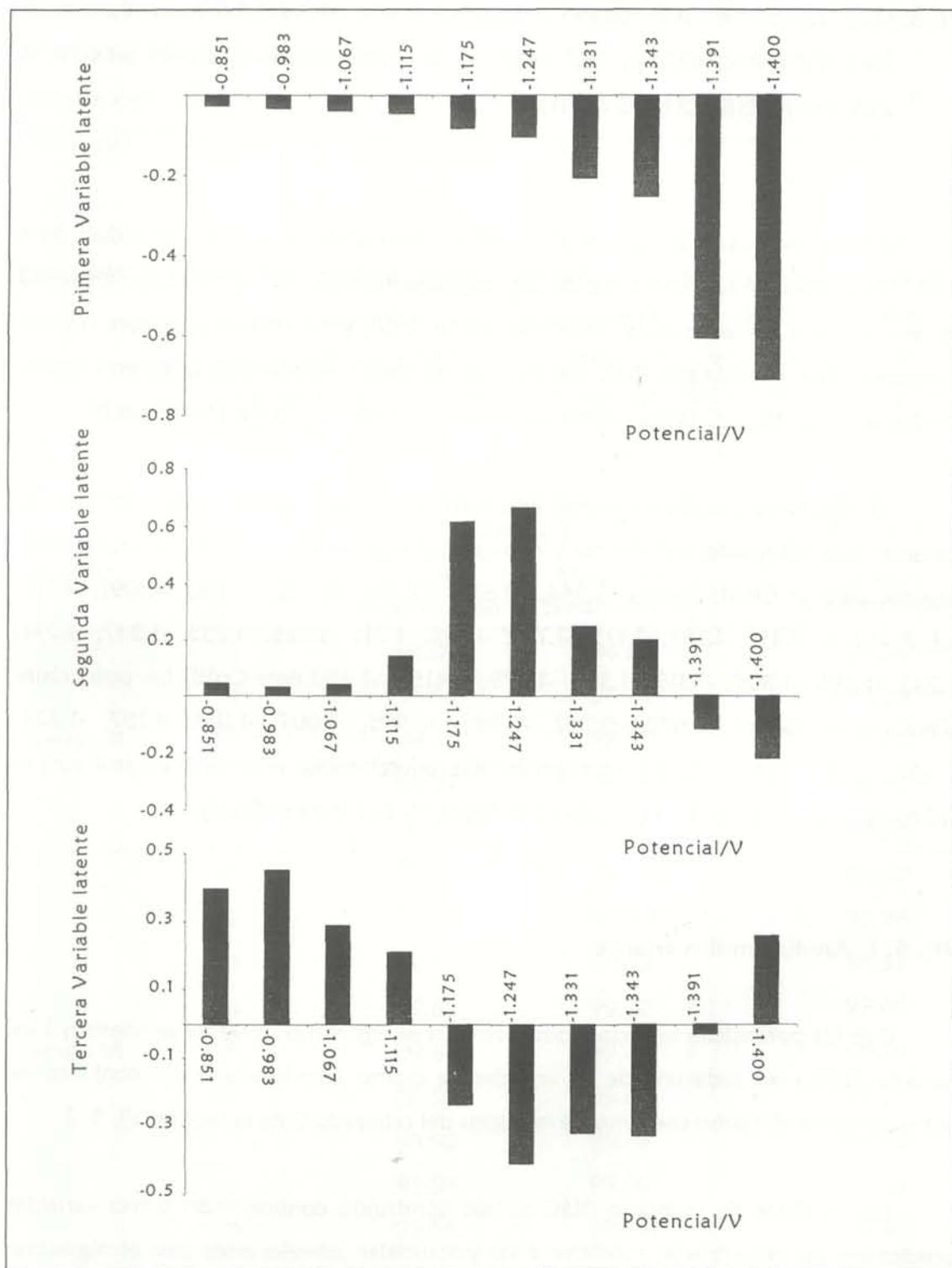


Figura VII. 4. 1. 2. Loadings correspondientes al modelo PLSC construido con los 10 potenciales seleccionados por el algoritmo genético para Cr(III) en la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

VII. 5. SELECCIÓN DE VARIABLES EN LA ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV EMPLEANDO UNA MEZCLA DE LOS COMPLEJANTES HEDTA Y PCV EN PRESENCIA DE Cd(II).

Como se explicó en la sección VI. 5. 3 el Cd(II) resultó dar un pico de reducción a -1.13 V cuando se tenía una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV, cuya intensidad disminuye con el aumento de la concentración de Cr(VI) y permanece constante cuando se añade Cr(III). El calibrado PLSC dio buenos resultados permitiendo la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) en presencia de una elevada concentración de Cd(II).

El algoritmo genético fue aplicado también en esta ocasión para obtener las variables más influyentes del sistema y que aportan mayor información. Los potenciales elegidos para el Cr(VI) fueron -0.564 , -0.659 , -0.779 , -0.792 , -0.863 , -1.091 , -1.115 , -1.127 , -1.139 , -1.151 , -1.163 , -1.175 , -1.187 , -1.199 , -1.211 , -1.223 , -1.235 , -1.247 , -1.271 , -1.283 , -1.295 , -1.307 , -1.319 , -1.367 , -1.379 , -1.415 y -1.450 . Para Cr(III) los potenciales seleccionados fueron -0.672 , -0.792 , -0.983 , -0.995 , -1.007 , -1.031 , -1.187 , -1.223 , -1.307 , -1.331 , -1.343 y -1.450 . Estos potenciales seleccionados se reflejan en azul para el Cr(VI) en la figura VI. 5. 1 y en verde en la figura VI. 5. 2 para el Cr(III).

VII. 5. 1. Análisis multivariante.

Con los potenciales seleccionados mediante el algoritmo genético se construyó un modelo PLSC para cada una de las especies de cromo empleando como conjunto de entrenamiento el mismo conjunto de muestras del calibrado B de la sección VI. 5. 3.

Los modelos de calibrado PLSC se han construido considerando como variables predictoras las intensidades medidas a los potenciales seleccionados por el algoritmo genético, y como variables respuesta las concentraciones de las dos especies de cromo de las 24 muestras del conjunto de entrenamiento. Dichas muestras además de contener Cr(III) y Cr(VI) presentaban una concentración de Cd(II) constante e igual a 10^{-4} mol dm^{-3} que se ha considerado como interferente. La matriz de variables predictoras (X) tiene dimensión 24×16 para el Cr(VI) y 24×12 para el Cr(III).

Los resultados obtenidos de varianza explicada y varianza en predicción se reflejan en la tabla VII. 5. 1. 1. En dicha tabla se observa que se consigue más del 99% de varianza explicada en predicción con tan sólo 4 variables latentes par el Cr(III) y más del 99.6% con 7 variables latentes para el Cr(VI).

Tabla VII. 5. 1.1. *Varianza explicada en los bloques de predictoras y respuesta, y varianza en predicción obtenidas a partir del modelo PLSC con selección de potenciales por algoritmo genético. (Especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en presencia de Cd(II)).*

Analito	V. L. (*)	Bloque Y		Bloque X
		Varianza explicada (%)	Varianza en predicción (%)	Varianza explicada (%)
Cromo III	1	94.09	94.34	85.24
	2	94.52	94.75	93.39
	3	98.79	98.57	96.55
	4	99.27	99.11	98.90
	5	99.44	98.96	98.97
Cromo VI	1	78.26	73.37	86.67
	2	99.28	98.89	95.26
	3	99.44	99.02	98.57
	4	99.62	99.20	99.00
	5	99.80	99.33	99.21
	6	99.90	99.67	99.37
	7	99.92	99.79	99.43
	8	99.94	99.80	99.43
	9	99.95	99.74	99.47

* índice de las variables latentes.

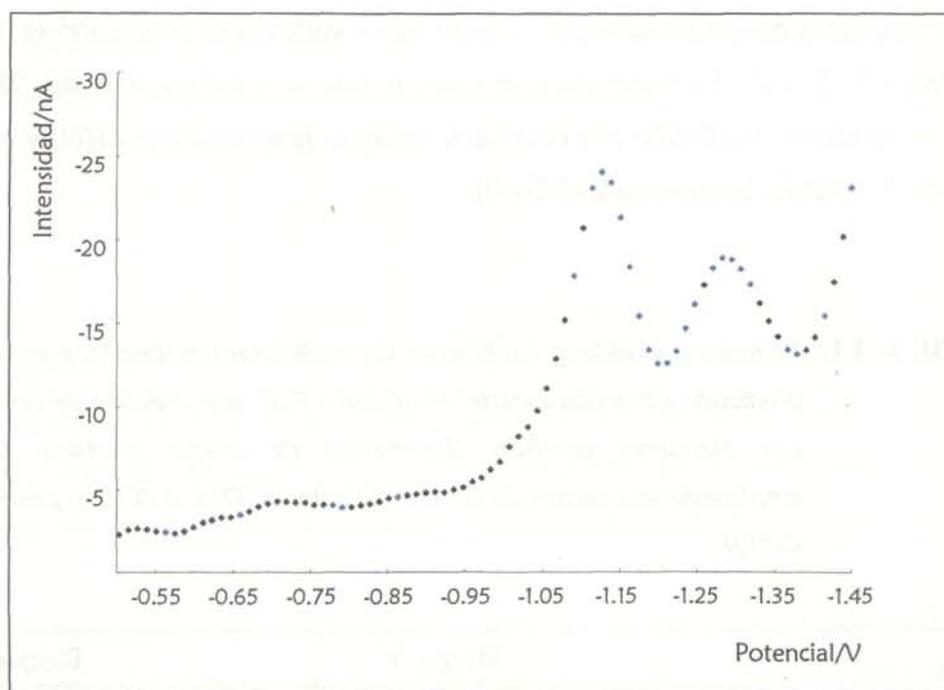


Figura VII. 5. 1. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(VI) en el calibrado PLSC con HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).

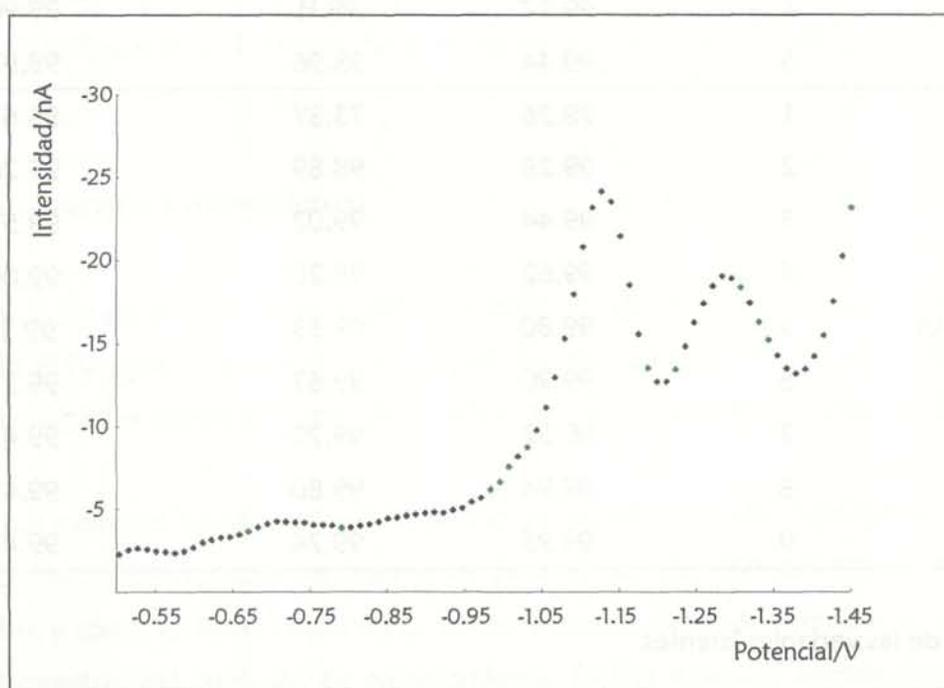


Figura VII. 5. 2. Variables seleccionadas por el algoritmo genético para el Cr(III) en el calibrado PLSC con HEDTA y PCV en presencia de Cd(II).

El número de variables latentes necesarias para explicar los modelos ha disminuido. En el caso del Cr(III) con el nuevo calibrado sólo son necesarias 4 variables latentes frente a las 7 que eran necesarias cuando no se realizó una selección previa de potenciales. En el caso del Cr(VI) se necesita una variable menos y el porcentaje de varianza explicada es de un 0.19 % superior.

El significado de estas variables latentes es similar al que tenían cuando el PLSC se llevaba a cabo con todos los potenciales tal y como, puede verse en las figuras VII. 5. 1. 1 y VII. 5. 1. 2 donde se representan los loadings de las variables latentes más significativas para la calibración de Cr(VI) y Cr(III) respectivamente.

Analizando las figuras VII. 5. 1 y VII. 5. 2 se observa para el Cr(III) que la mayoría de los potenciales seleccionados por el algoritmo genético se corresponden con los del pico final, lo cual es lógico si partimos del hecho de que las adiciones de Cr(III) sólo producen modificación en esta zona del voltamperograma, sin embargo, para el Cr(VI) se ha seleccionado un mayor número de potenciales que se distribuyen por todo el voltamperograma porque la adición de este elemento sí modifica su forma por completo.

El modelo construido con los potenciales seleccionados por el algoritmo es más estable ya que los valores de varianza explicada en el bloque de las predictoras son más parecidos a los de varianza en predicción que cuando no se llevó a cabo la selección de variables. Para probar la viabilidad de los modelos obtenidos estos se aplicaron a un total de seis muestras problema que no intervinieron en la construcción de los modelos. En la tabla VII. 5. 1. 2 se muestra la concentración real, de cada una de las especies de cromo, y la concentración calculada de los mismos con el número de variables latentes que hacen máxima la varianza en predicción, para el modelo de regresión construido con las variables seleccionadas por el algoritmo genético.

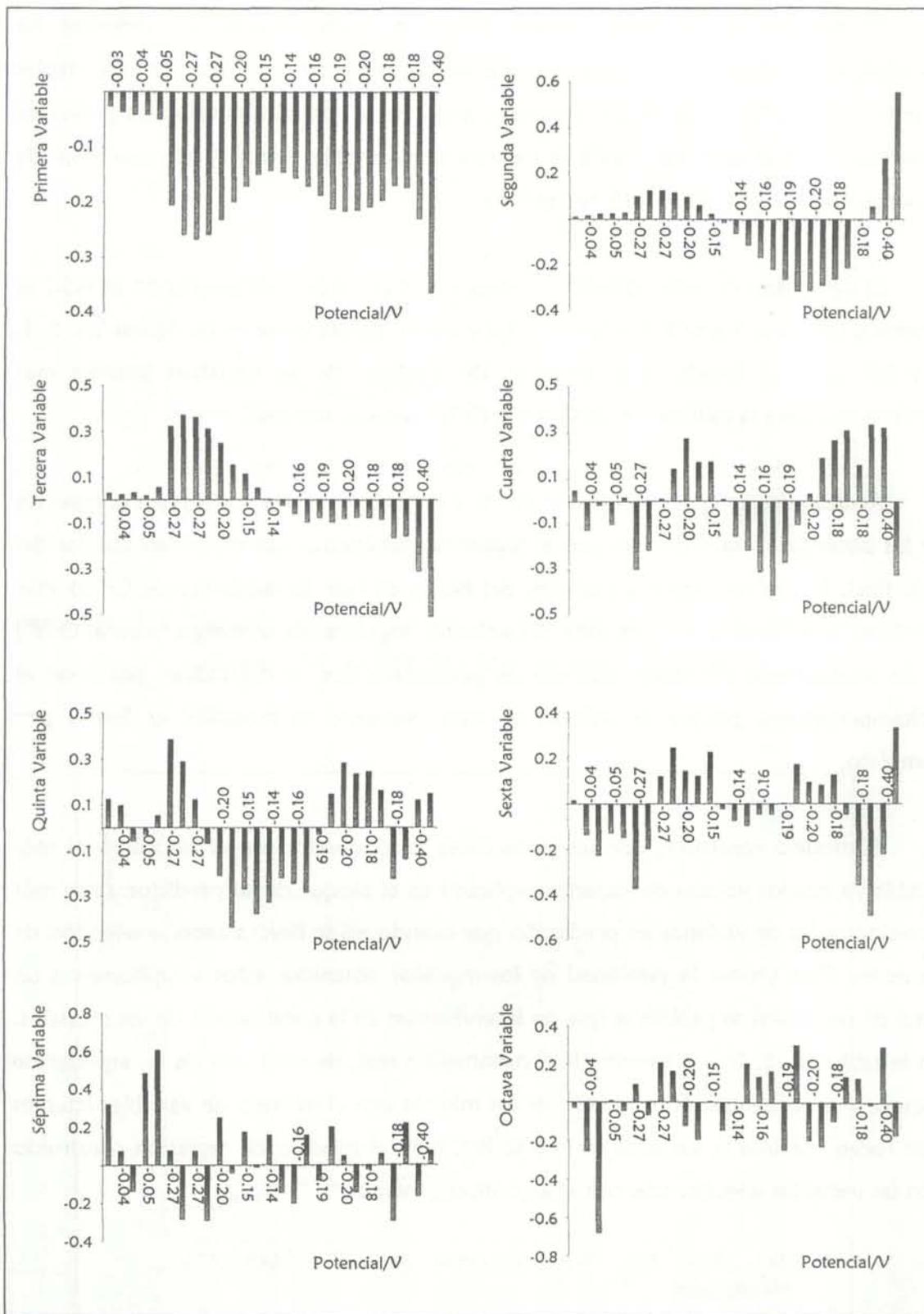


Figura VII. 5. 1. 1. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC construido con los 27 potenciales seleccionados por el algoritmo genético en la calibración de Cr(VI) en presencia de Cd(II) .

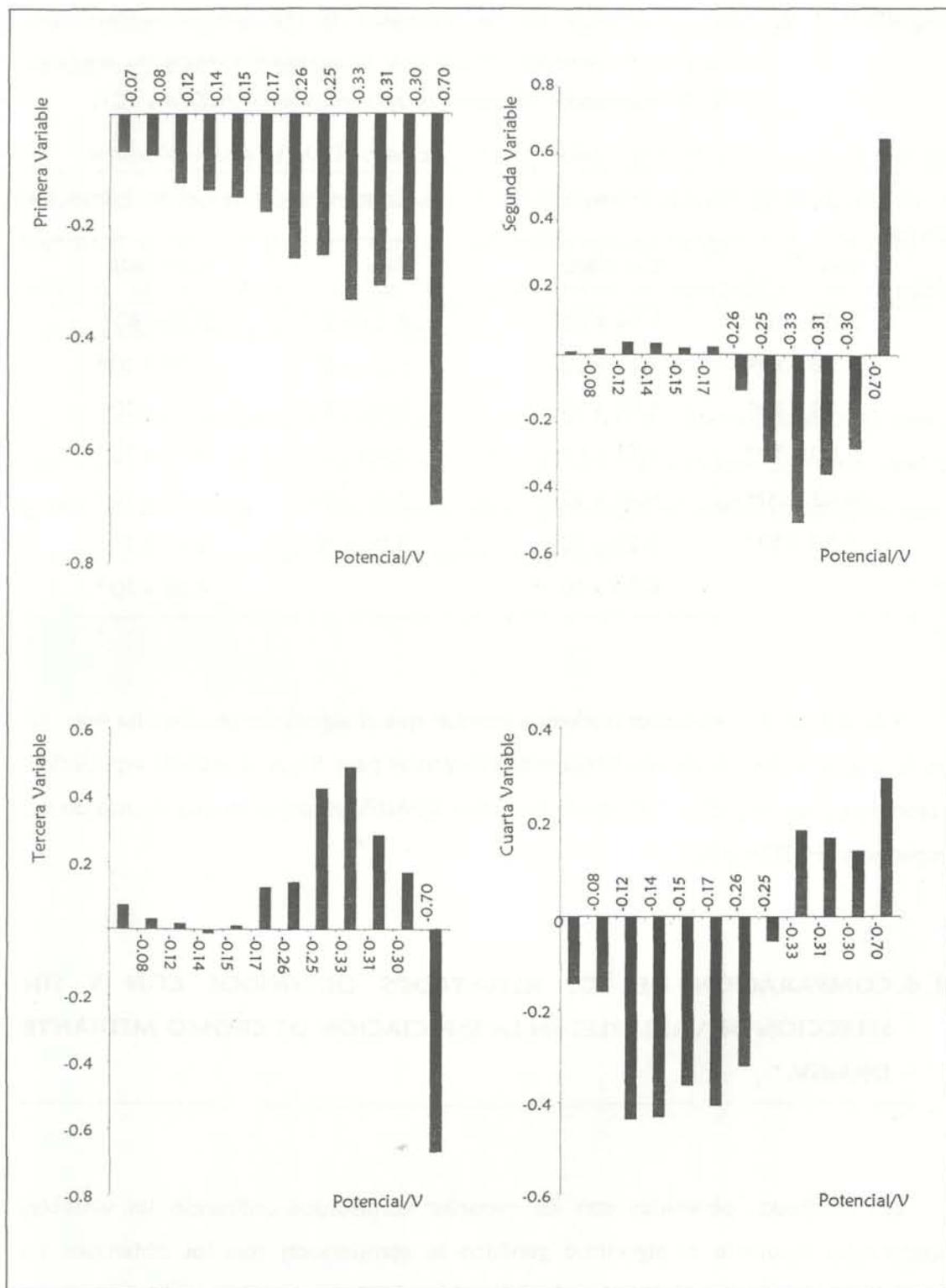


Figura VII. 5. 1. 2. Loadings de las variables latentes del modelo PLSC construido con los 12 potenciales seleccionados por el algoritmo genético en la calibración de Cr(III) en presencia de Cd(II).

Tabla VII. 5. 1. 2. *Concentraciones y valores obtenidos de SEP con el modelo PLSC construido en presencia de Cd^{II} para la especiación de cromo mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.*

Muestra	Concentración de Cr ^{VI} /mol dm ⁻³		Concentración de Cr ^{III} /mol dm ⁻³	
	Real	Calculada	Real	Calculada
t1	2.00 x 10 ⁻⁸	1.94 x 10 ⁻⁸	4.69 x 10 ⁻⁸	3.51 x 10 ⁻⁸
t2	7.30 x 10 ⁻⁸	7.28 x 10 ⁻⁸	5.00 x 10 ⁻⁸	5.06 x 10 ⁻⁸
t3	5.48 x 10 ⁻⁸	5.58 x 10 ⁻⁸	5.86 x 10 ⁻⁸	6.02 x 10 ⁻⁸
t4	2.00 x 10 ⁻⁸	2.12 x 10 ⁻⁸	8.48 x 10 ⁻⁸	8.42 x 10 ⁻⁸
t5	9.43 x 10 ⁻⁸	9.46 x 10 ⁻⁸	7.48 x 10 ⁻⁸	7.34 x 10 ⁻⁸
t6	5.38 x 10 ⁻⁸	5.26 x 10 ⁻⁸	9.86 x 10 ⁻⁸	9.66 x 10 ⁻⁸
SEP		8.53 x 10 ⁻¹⁰		4.96 x 10 ⁻⁹

A la vista de los resultados podemos concluir que el algoritmo genético ha sido útil para la selección de aquellas variables más influyentes para llevar a cabo la especiación de cromo en presencia de interferentes mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV.

VII. 6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON Y SIN SELECCIÓN DE VARIABLES EN LA ESPECIACIÓN DE CROMO MEDIANTE DPAdSV.

Los resultados obtenidos con los modelos construidos utilizando las variables seleccionadas mediante el algoritmo genético se compararon con los obtenidos sin seleccionar variables, con el objetivo de determinar si ambos modelos predicen igual.

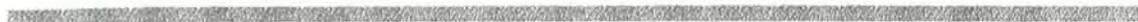
Esta comparación puede llevarse a cabo aplicando test de hipótesis sobre muestras emparejadas. Se aplicó así un test de hipótesis con las diferencias entre las

concentraciones calculadas sin selección y las calculadas con selección, de los objetos test, tanto para el Cr^{III} como para el Cr^{VI} .

La hipótesis nula es H_0 : la media de las diferencias es cero y por lo tanto, los dos métodos predicen igual, mientras que la hipótesis alternativa es H_a : la media de las diferencias es distinta de cero, con lo cual existe diferencia entre llevar a cabo un calibrado sin seleccionar variables y emplear modelos construidos con variables seleccionadas mediante el algoritmo genético.

En todos los ejemplos analizados la hipótesis nula no fue rechazada, ya que el valor de P_{ACTUAL} fue siempre superior a 0.05 por lo tanto se concluye que a un nivel de significación α de 0.05 no existe ninguna diferencia entre los modelos construidos con y sin selección de variables en cuanto a predicción se refiere.

VIII. CONCLUSIONES



Los resultados de los capítulos precedentes pueden ser resumidos en las siguientes conclusiones:

1. La voltamperometría diferencial de impulsos de redisolución adsortiva sobre electrodo de mercurio ha demostrado ser una técnica eficaz en el análisis de cromo en diferentes muestras de vino blanco.
2. En la determinación de cromo en vino por voltamperometría de redisolución adsortiva con DTPA, la intensidad del pico voltamperométrico está influenciada por diversos factores como el tiempo de acumulación, el potencial de acumulación, el pH y la concentración de complejante. La optimización de estos factores experimentales, mediante el empleo de un diseño central compuesto 2^3 permite obtener señales cuantificables.
3. El análisis realizado en vinos envasados en recipientes de distinto material dio como resultado que el contenido en cromo en vino depende de la composición del envase en que este se encuentre, siendo del orden de cuatro veces mayor la concentración de cromo en vino embotellado en vidrio verde que el embotellado en vidrio blanco. El contenido en cromo de los vinos envasados en tetra-brik es similar al de los embotellados en vidrio blanco.
4. Es posible llevar a cabo la determinación selectiva de Cr(VI) mediante voltamperometría diferencial de impulsos de redisolución adsortiva empleando APDC como agente complejante, y trabajando a un valor de pH del medio en torno a 3.
5. La optimización de las variables mediante un diseño factorial 2^3 y dos diseños centrales compuestos 2^2 permitió aumentar la señal de un valor de 0.12 nA hasta un valor de 362.15 nA para la determinación de Cr(VI) mediante voltamperometría diferencial de impulsos de redisolución adsortiva con APDC. En las condiciones experimentales logradas en el proceso de optimización se han obtenido las curvas características de detección para el Cr(VI). En ellas pueden leerse, para una probabilidad de

falso positivo y de falso negativo iguales a 0.05, un límite de detección de 1.09×10^{-9} mol dm⁻³ mediante DPAdSV empleando APDC.

6. La determinación de Cr(VI) mediante DPAdSV es viable empleando PCV como agente complejante. La respuesta electroquímica se encuentra influenciada por valores experimentales como el pH, el tiempo y el potencial de acumulación y la concentración de complejante. La optimización de los parámetros experimentales, anteriormente citados, se realizó en tres etapas. Después de un diseño central compuesto 2³ y de un diseño central compuesto 2² se consiguieron optimizar todas las variables experimentales excepto la concentración de PCV. Para obtener el valor óptimo de dicha concentración, se realizaron diversas experiencias en las que se mantenían constantes los valores de los parámetros ya optimizados y se aumentaba la concentración de PCV. La señal voltamperométrica aumento 70 veces.
7. La determinación conjunta de Cr(III) y Cr(VI) es posible, mediante voltamperometría diferencial de impulsos de redisolución adsortiva con PCV como agente complejante y empleando un modelo de regresión basado en mínimos cuadrados parciales, a pesar del elevado solapamiento de las señales. Los mejores resultados se obtienen para un rango de concentraciones comprendido entre 9.85×10^{-6} y 4.84×10^{-5} mol dm⁻³ para Cr(III) y entre 9.51×10^{-8} y 4.93×10^{-7} mol dm⁻³ para el Cr(VI).
8. El Cd(II) y el Al(III) presentan picos de reducción en la zona de potenciales considerada para la especiación de cromo mediante DPAdSV con PCV, sin embargo, la presencia de estos interferentes no afectó a la determinación simultánea de Cr(III) y Cr(VI) mediante DPAdSV empleando la calibración multivariante PLS. Asimismo, se pudo realizar la especiación de cromo en una muestra real, el agua residual de peletera.

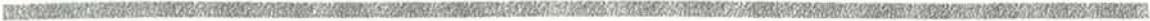
9. El HEDTA es un complejante que puede emplearse para la determinación de cromo mediante voltamperometría de redisolución adsorptiva. La señal voltamperométrica obtenida para el complejo Cr(III)-HEDTA es estable siempre que la relación $[HEDTA]/[Cr]$ sea igual o inferior a 5×10^4 . Asimismo, los iones nitrato actúan como agentes catalizadores aumentando considerablemente la intensidad del pico de reducción del complejo Cr(III)-HEDTA.
10. La respuesta voltamperométrica obtenida para el cromo mediante DPAdSV empleando HEDTA como complejante se ve influenciada por factores como el tiempo y el potencial de acumulación y el pH. El valor del pH del medio adecuado para la determinación de cromo mediante DPAdSV con HEDTA resultó ser de 6. La optimización del potencial y el tiempo de acumulación se realizó mediante dos diseños centrales compuestos 2^2 . Una vez realizado el proceso de optimización de las variables experimentales la intensidad de pico aumentó 400 veces. El límite de detección obtenido fue de 1.84×10^{-10} para una probabilidad de falso positivo y falso negativo iguales a 0.05 y una réplica.
11. La especiación de cromo a nivel de trazas mediante DPAdSV utilizando la regresión multivariante PLS empleando HEDTA como complejante no es viable, aunque sí la determinación de Cr(III) en presencia de Cr(VI).
12. La especiación de cromo a nivel de trazas mediante DPAdSV es viable si se emplea una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV en un rango de concentraciones comprendido entre 2.97×10^{-8} y 6.88×10^{-8} mol dm⁻³ para el Cr(III) y entre 8.72×10^{-9} y 8.73×10^{-8} mol dm⁻³ para el Cr(VI).
13. La presencia de Cd(II) en el medio modifica el voltamperograma obtenido mediante DPAdSV para Cr(III) y Cr(VI) empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV, sin embargo es posible realizar la determinación simultánea de las dos especies de cromo empleando una técnica de regresión multivariante PLS aunque existan iones Cd(II) en el medio.

14. La determinación del contenido de Cr(III) y Cr(VI) de diferentes muestras de agua de consumo es posible mediante DPAdSV empleando una mezcla de los complejantes HEDTA y PCV y utilizando la regresión multivariante PLS. Los resultados que se obtienen son del mismo orden que los obtenidos mediante absorción atómica con cámara de grafito y con otras técnicas electroquímicas que emplean DTPA y PCV como agentes complejantes.

15. El empleo de un algoritmo genético ha permitido reducir el número de variables predictoras necesarias en la calibración simultánea de Cr(III) y Cr(VI). El algoritmo genético ha servido además para confirmar la asignación de picos a las distintas especies de cromo.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

IX. BIBLIOGRAFÍA



Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

- [1] Zhu L. Zh. y Qi W. B., *Fenxi Huaxue*, 21, 22 (1993).
- [2] Zh F., Chen Q. Q. y Yang Y. Q., *Chem. J. Chin. Univ.*, 5, 791 (1984).
- [3] Xi G. y Liang D., *Fenxi Huaxue*, 12, 209 (1984).
- [4] Yang J., Lihua J., *Fenxi Huaxue*, 23, 341 (1987).
- [5] Kamburova M., *Mikrochimica Acta*, 128, 177 (1998).
- [6] Zhang M., Zhang Q., Fang Z. y Lei Z., *Talanta*, 48, 369 (1999).
- [7] Wang Zh. Q., Xu G. H. y Shen H. X., *Fenxi Huaxue*, 16, 193 (1988).
- [8] Gao R. y Zhao Z., *Talanta*, 40, 637 (1993).
- [9] Zhao Zh., Gao R., Li J., Liu S. y Liu H., *Microchemical J.*, 58, 1 (1998).
- [10] Ahern F., Eckert J. M., Payne N. C. y Williams K. L., *Anal. Chim. Acta*, 175, 147 (1985).
- [11] Isshiki K., Solnin, Y. Karatani H. y Nakayama E., *Anal. Chim. Acta*, 224, 55 (1989).
- [12] de Jong G. J. y Brinkman U. A. Th., *Anal. Chim. Acta*, 98, 243 (1978).
- [13] Griepink B., *Pure and Appl. Chem.*, 56, 1477 (1984).
- [14] Crossman S.T. y Mueller T.R., *Anal. Chim. Acta*, 75, 199 (1975).
- [15] Fuoco R. y Papoff P., *Anal. Chim. Acta*, 65, 155 (1975).
- [16] Viré J. C., Kauffman J. M., Patriarcho G. J., *J. Farm. y Biomed. Anal.*, 7, 323 (1989).
- [17] Bard A.J., *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Vol. IX, Marcel Dekker, INC. Nueva York, 1986.
- [18] Tanaka N. y Sato G., *Nature*, 197, 176, (1963).
- [19] Ginzburg V.G., Salikhdzhanova R. M. F., *Zh. Anal. Khim*, 42, 687, (1987).
- [20] Lu J., Jin W., Wang S. y Sun T., *Electroanal. Chem.*, 291, 49, (1990).
- [21] Jin W., Jia X. y Lu J., *Electroanalysis*, 7, 962, (1995).
- [22] Tanaka N. y Ito T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 1043, (1966).
- [23] Tanaka N., Kano T., Ogino H. y Yamada A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 3064, (1974).

- [24] Birke R.L. y Marzluff W.F. Jr., *J. Electroanal.Chem.*, 17, 1, (1968).
- [25] Fischerová E. y Fischer O., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 30, 675, (1965).
- [26] Kopanica M. y Stara V., *J. Electroanal. Chem.*, 47, 343, (1973).
- [27] Stara V. y Kopanica M., *J. Electroanal. Chem.*, 52, 251, (1974).
- [28] Golimowski J., Valenta P. y Nürnberg H.W., *Fresenius Z. Anal.Chem.*, 322, 315, (1985).
- [29] Boussemart M., van den Berg C.M.G. y Ghaddaf M., *Anal. Chim. Acta.*, 262, 103, (1992).
- [30] Boussemart M., van den Berg C.M.G., Yoko K., Prartono T. y Campos M. L., *Marine Chemistry*, 45 267, (1994).
- [31] Boussemart M. y van den Berg C.M.G., *Analyst*, 119, 1349, (1994).
- [32] Dobney A. M. y Greenway G. M., *Analyst*, 119 293, (1994).
- [33] Achterberg E. P. y van den Berg C.M.G., *Deep-Sea Research II*, 44 693, (1997).
- [34] Korolczuk M. y Grabarczyk, *Chem. Anal.*, (Warsaw), 43 257, (1998).
- [35] Korolczuk M. y Grabarczyk, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, (1999) 421.
- [36] Korolczuk M. y Grabarczyk, *Analytica Chimica Acta*, 387, (1999) 97.
- [37] Sarnaik K. M., Palrecha M. M. y Dhaheshwar R. G., *Bull. Electrochem.*, 5, 912, (1989).
- [38] Paneli M., Voulgaropoulos A. V. y Kalcher K., *Mikrochim. Acta*, 110, 205, (1993).
- [39] Wang J., Lu J. y Olsen K., *Analyst*, 117, 1913, (1992).
- [40] Cazeneuve M. P., *Bull. Soc. Chim.*, 23, 701, (1900).
- [41] Willems G. J., Blaton N. M., Peeters O. M. y De Ranter C. J., *Anal. Chim. Acta*, 88, 345, (1977).
- [42] Florence T.M. y Bellew W., *J. Electroanal. Chem.*, 21, 157, (1969).
- [43] Elleouet C., Quentel F. y Madec C., *Anal. Chim. Acta*, 257, 301, (1992).
- [44] Paniagua A. R., Vazquez M. D., Tascon M. L. y Batanero P. S., *Electroanalysis*, 5, 155, (1993).
- [45] Zhiqiang G. y Siow K.S., *Electroanalysis*, 8, 602, (1996).
- [46] Barker B. R. y Devmehta B., *Inorg. Chem.*, 4, 848, (1965).

- [47] Tucker B. V., Fitzgerald J. M., Hergis L. G. y Rogers L. B., *J. Electroanal. Chem.*, 400, (1967).
- [48] Soignet D. M. y Hargis L. G., *Inorg. Chem.*, 11, 2349, (1972).
- [49] Jarosz, M. y Biernat, I. *Chem. Anal.*, (Warsaw), 33, 685, (1988).
- [50] Golubtsova, R. B. y Yaroshenko, A. D., *Zavod. Lab.*, 36, 147, (1970)
- [51] Vukomanovic D. V., vanLoon G. W., Nakatsu K. y Zoutman D. E., *Microchemical Journal*, 57, 86, (1997)
- [52] NASS-2 Seawater Reference Material, National Research Council Canada, Marine Analytical Chemistry Standards Program, Ottawa.
- [53] Pobozy E., Wojasinska E. y Trojanowicz M., *J. of Chromatography A*, 736, 141, (1996).
- [54] Luo Y., Nakano S., Holman D. A., Ruzicka J. y Christian G. D., *Talanta*, 44, 1563, (1997).
- [55] Subramanian K. S. y Méranger J. C., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 7, 25, (1979).
- [56] Subramanian K. S., *Anal. Chem.*, 60, 11, (1988).
- [57] Saran R., Basu T. S., Srinivas P. y Khathing D. T., *Analytical Letters*, 25, 1545, (1992).
- [58] Beceiro E., Bermejo P. Bermejo A., Barciela J. y Barciela C., *J of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 649, (1993).
- [59] Li Z., Shi Y., Gao P., Gu X. y Zhou T., *Fresenius J. Anal. Chem.* 358, 519, (1997).
- [60] Piyng G., Ruolan F., Huaizhu Z. y Zhiqiang L., *Analytical Letters*, 31, 1095, (1998).
- [61] Sperling M., Yin X. y Welz B., *Analyst*, 117, 629, (1992).
- [62] Manzoori J. L., Sorouraddin H. M. y Shernirani F., *Talanta*, 42, 1151, (1995).
- [63] Posta J., Gáspar A., Tóth R. y Ombódi L., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 719, (1996).
- [64] Gáspar A., Posta J. y Tóth R., *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 1067, (1996).
- [65] Gáspar A., Sógor C. y Posta J., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 480, (1999).
- [66] Gáspar A. y Posta J., *Analytica Chimica Acta*, 354, 151, (1997).

- [67] Nielsen S. y Hansen E. H., *Analytica Chimica Acta*, 366, 163 (1998).
- [68] Kagaya S. y Ueda J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 2843 (1995).
- [69] Lan C., Tseng C. y Yang M., *Analyst*, 116, 35 (1991).
- [70] Hwang J. D. y Wang W., *Applied Spectroscopy*, 48, 1111 (1994).
- [71] Posta J., Alimonti A., Petrucci F. y Caroli S., *Analytica Chimica Acta*, 325, 185 (1996).
- [72] Lintschinger J., Kalcher K., Gössler, Kölbl G. y Novic M., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351, 604 (1995).
- [73] Andrlé C. M., Jakubowski y Broekaert J. A. C., *Spectrochimica Acta Part B*, 52, 189 (1997).
- [74] Bittner M. y Broekaert J. A. C., *Analytica Chimica Acta* 364, 31 (1998).
- [75] Andrlé C. M., y Broekaert J. A. C., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 653 (1993).
- [76] Jen J., Lien G., Yang O. Chen C. y Yang S., *Analyst*, 118, 1281 (1993).
- [77] Padaruskas A. y Schwedt G., *Talanta* 42, 693 (1995).
- [78] Cox J. A. y Kullesza, P. J., *J. Electroanal. Chem.*, 159, 337 (1983).
- [79] Cox J. A. y Kullesza P. J., *Analytica Chimica Acta*, 154, 71 (1983).
- [80] Turyan I. y Mandler D., *Anal. Chem.*, 69, 894 (1997).
- [81] Singh A. K., Panwar A., Kumar S. y Baniwal S., *Analyst*, 124, 521 (1999).
- [82] Korolczuk M., *Electroanalysis* 11, 1218 (1999).
- [83] Medina B. y Sudraud P., *Connaissance Vigne et Vin*, 14, 79 (1980).
- [84] Cabrerabique C., Teissedre P. L., Cabanis M. T. y Cabanis J. C., *J. Agricultural and Food Chem.*, 45, 1808 (1997).
- [85] Ostapczuck P., Stoepler M. y Dürbeck H. W., *Fresenius J. Anal. Chem.* 332, 662 (1988).
- [86] Stoptrajanova L., Spirevska I., Petrovska-Jovanovic S., Stojanova K., *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 425 (1998).
- [87] Stein K. y Schwedt G., *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 38 (1994).
- [88] Montgomery D. C., *Diseño y Análisis de experimentos*, ed. Iberoamericana, Mexico (1991).

- [89] G. E. P. Box, W. G. Hunter, *Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos. Análisis de datos y construcción del modelo*, ed. Reverté, Barcelona, (1993).
- [90] Deming S. N. y Morgan S. L., *Experimental design: a chemometric approach. Data Handling in Science y Technology*, ed. Elsevier, Nueva York, (1987).
- [91] Carlson R., *Design and Optimization in organic synthesis. Data Handling in Science and Technology*, ed. Elsevier, Nueva York, (1992).
- [92] Goupy, J. L., *Methods for experimental design: principles and applicatios for physicists and chemist. Data Handling in Science and Technology*, ed. Elsevier, Nueva York, (1993).
- [93] Howard A. L., Thomas C. L. B. y Taylor L. T., *Anal. Chem.*, 66, 1432 (1994).
- [94] Hendriks M. M., Coenegracht P. M. J. y Doornbos D. A., *Chem. and Intelligent. Lab. Sys.*, 25, 227 (1994).
- [95] Strode J. T. D. y Taylor L. T., *J. of Chromatography*, 723, 361 (1996).
- [96] Wentzell P. D., Sundin N. G. y Hogeboom C., *Analyst*, 119, 1403 (1994).
- [97] Penninckx W., Hartmann C. y Massart D. L., *J. of Anal. Atomic Spectrometry*, 11, 237 (1996).
- [98] Quináia S. P. y Nóbrega J. A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 333 (1999).
- [99] Herrero A., Ortiz M. C., Arcos J. y López Palacios J., *Analyst* 119, 1585 (1994).
- [100] Sanllorente S., Ortiz M. C., Arcos J. y López Palacios J., *Electroanalysis*, 8, 285 (1996).
- [101] Sanllorente S., Ortiz M. C. y Arcos J., *Analyst*, 123, 1513 (1998).
- [102] Domínguez O., Sanllorente S. y Arcos J., *Química Analítica*, 18, 143 (1999).
- [103] Colina A., López Palacios J. y Sarabia L. A., *Chemometrics and Intelligent. La. Systems* 6, 81 (1989).
- [104] Pinzauti S., Gratteri P., Furlanetto S., Mura P., Dreassi E. y Phan Tan Luu, R., *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, 14, 881 (1996).
- [105] Reguera C., Arcos M. J. y Ortiz M. C., *Talanta*, 46, 1493 (1998).
- [106] Alonso M. A., Sanllorente S., Sarabia L. A. y Arcos M. J., *Analytica Chimica*, 405, 123 (2000).
- [107] Brown T. F. y Brown S. D., *Anal. Chem*, 53, 1410 (1981).
- [108] Scolari C. A. y Brown S. D., *Analytica Chimica Acta*, 166, 253 (1984).

- [109] Raspor B., Pizeta I. y Branica M., *Analytica Chimica Acta*, 285, 103(1994).
- [110] Pizeta I., *Analytica Chimica Acta*, 285, 95 (1994).
- [111] Economou A., Fielden P. R. y Packham A. J., *Analyst*, 121, 97 (1996).
- [112] Arcos M. J., Alonso C. y Ortiz M. C., *Electrochimica Acta*, 43, 479 (1998).
- [113] Herrero A. y Ortiz M. C., *Analytica Chimica Acta*, 348, 51 (1997).
- [114] Wold H., *Research Papers in Statistics*, ed. F. David, (1966).
- [115] Wold H., *Multivariate Analysis*, ed. P. Krishnaiah, (1966).
- [116] Wold H., *A Second Generation of Multivariate Analysis*, ed. C. Fornell, (1982).
- [117] Gerlach R., Kowalski B. y Wold H., *Analytica Chimica Acta*, 112, 417 (1979)
- [118] Martens M., Martens H. y Wold S., *Sci. Food Agric.*, 34, 715 (1983).
- [119] Martens M., Fjeldsenden B., Russwurm H. y Martens H., *Sensory Quality in Foods and Beverages: Definition, Measurement and Control*, ed. Williams and R. Atkin, (1983).
- [120] Lanteri S., *Chemlab.*, 15, 159 (1992).
- [121] Stone, M., *J. of the Royal Stat. Soc.*, 36 serie B, 111 (1974).
- [122] Wold S., *Technometrics*, 20, 397 (1978).
- [123] Jouanrimbaud D., Walczack B., Massart D. L., Last I: R. y Prebble K. A., *Analytica Chimica Acta*, 304, 285 (1995).
- [124] Jouanrimbaud D., Massart D. L., Leardi R. y Denoord O. E., *Anal. Chem.*, 67 4295 (1995).
- [125] Shaffer R. E., Small G. W. y Arnold M. A., *Anal. Chem.*, 68, 2663 (1996).
- [126] Pan S. T., Chung H., Arnold M. A. y Small G. W., *Anal. Chem.*, 68, 1124 (1996).
- [127] Arcos J., Ortiz M. C., Villahoz B. y Sarabia L. A., *Analytica Chimica Acta*, 339, 63 (1997).
- [128] Henrion A., Henrion R., Henrion G. y Scholz F., *Electroanalysis*, 2, 309 (1990).
- [129] Ortiz M. C., Arcos J. y Sarabia L. A., *Chemometrics and Intelligent. Lab. Systems*, 34, 245 (1996).
- [130] García J. M., Martín R., Jimenez A. I., Jimenez F. y Arias J. J., *J. of Electroanal. Chem.*, 373, 235 (1994).

- [131] Herrero A., Ortiz M. C., Arcos, J., López Palacios J. y Sarabia L. A., *Analytica Chimica Acta*, 293, 277 (1994).
- [132] Herrero A. y Ortiz M. C., *Electroanalysis*, 10, 717 (1998).
- [133] Cabanillas A. G., Díaz T. G., Espinosa Mansilla A., López de Alba P. L. y López F. S., *Analytica Chimica Acta*, 302, 9 (1995).
- [134] Cabanillas A. G., Díaz T. G., Espinosa Mansilla A., López de Alba P. L. y López F. S., *Talanta*, 41, 1821 (1994).
- [135] Ni Y. N., Bai J. L., y Jin L., *Analytica Chimica Acta*, 329, (1996) 65.
- [136] García J. A. J., Plaza J. G. y Pavón J. M. C., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 542 (1994).
- [137] Frenich A. G., Galera M. M., Vidal J. L. M. y García M. D. G., *J. of Chromatography*, 727, 27 (1996).
- [138] Jimenez R. D. B., Abizanda A. I. J., Moreno F. J. y León J. J. A., *Clínica Chimica Acta*, 249, (1996) 21.
- [139] Amador Hernández J., Cladera A., Estela J. M., López de Alba P. y Cerdà V., *Analyst*, 123, 2235 (1998).
- [140] Capitán Vallvey L. F., Deheidell M. K. A., de Orbe I. y Avidad R., *Analyst*, 124, 49 (1999).
- [141] Leardi R., Boggia R. y Terrile M., "Genetic Algorithms as a strategy for feature selection", Instituto di Analisi e Tecnologie Farmaceutiche ed Alimentari, Via Brigata Salerno, (Ponte), I-16147 Genova, Italy.
- [142] Lucasius C. B. y Kateman G., *Chemlab.*, 19, 1 (1993).
- [143] Lucasius C. B. y Kateman G., *Chemlab.*, 25, 99 (1994).
- [144] Booker L. B., Goldberg D. E. y Holland H., *Artific. Intelligent.*, 40, 235 (1989).
- [145] Davis L., *Genetic Algorithms and Simulated Annealing*, Pitman, London, (1987).
- [146] Goldberg D. E., *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley, Reading, MA, (1988).
- [147] Goldberg D. E. y Holland J. H., *Machine Learning*, 3, 95 (1988).
- [148] Lucasius C. B. y Kateman G., *Trends in Analytical Chemistry*, 10, 254 (1991).
- [149] Muehlenbein H., Gorges-Schleuter M. y Kraemer O., *Parallel Comput.*, 7, 65 (1988).
- [150] Walbridge, C. T., *Technol. Rev.*, 47, 47 (1989).

- [151] Leardi R., *J. Chemometrics*, 8, 65 (1994).
- [152] Lucasius C. B., Beckers M. L. M. y Kateman G., *Analitica Chimica Acta* 286, 135 (1994).
- [153] Herrero Gutierrez A., Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, (1996).
- [154] Fernández Navarro J. M., *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades.*, (1985)
- [155] Domínguez O., Sanllorenzo S., Arcos M. J., *Electroanalysis*, 17, 1273 (1999).
- [156] Statgraphics Plus for Windows, Versión 2.1, Copy, (1994-1996) by Statistical Graphics Corp.
- [157] Rousseeuw P.J. y Leroy A.M., *Robust Regression and Outlier Detection*, John Wiley and sons, New York, (1989).
- [158] Massart D. L., Kaufman L., Rousseeuw P. J. y Leroy A., *Anal. Chim. Acta*, 187, 171, 1986.
- [159] Rousseeuw P. J., *J. Chemometrics*, 5, 1, (1991).
- [160] Ortiz M. C., Arcos M. J., Juarros J. V., López Palacios J. y Sarabia L. A., *Anal. Chem.*, 65, 678 (1993).
- [161] Hampel F. R., *Ann. Math. Stat.*, 42, 1887, (1971).
- [162] Quantifying Uncertainty in Measurement, DTI Valid Analytical Measurement, (VAM) Initiative, (1995)
- [163] Valcárcel M. y Ríos A., *La Calidad en los Laboratorios Analíticos*, ed. Reverté, (1992).
- [164] Massart D. L., Vandeginste B. G. M., Deming S. N. Y., Michotte y Kauffman L., *Chemometrics: a Textbook*, Elsevier, (1988).
- [165] Clayton C. A., Hines J. W. y Elkins P. D., *Anal. Chem.*, 59, 2506 (1987).
- [166] *IUPAC Spectrochem. Acta*, 33B, 242, (1978).
- [167] Morrison G. H., *Anal. Chem.*, 52, 2241A, (1980).
- [168] Long G. L. y Winerfordner J. D., *Anal. Chem.*, 55, 712A (1983).
- [169] ISO/DIS 11843-1. Decision limit, detection limit, capability terms and definition. Ginebra (1995).
- [170] C. Liteanu y I. Rica, *Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis*, ed. Ellis Horwood (1980)
- [171] Ortiz M. C. y Sarabia L. A., *Trends Anal. Chem.*, 13, 1 (1994).

- [172] Ortiz M. C., y Sarabia L. A., Probability of false negative in detection limits. A comparative study, 12th International Symposium on Microchemical Techniques, PII-13, 212, (1992).
- [173] Forina M., Leardi R., Armanino C. y Lanteri S., PARVUS: An Extendable Package of Programs for Data Exploration, Clasification and Correlation, Ver. 1. I, Elsevier Sci. Software, (1990).
- [174] Stone N., Cross-Validatory choice and assesment of statistical predictions, Journal of the Royal Statistic Society, serie B, 36, 111 (1974).
- [175] Wold S., Cross-Validatory estimation of the number of components in factor and principal components models, Technometrics, 20, 397 (1978).
- [176] Nakabayasshi Y., Nagaoka K., Masuda Y. y Shinke R., Analyst, 114, 1109 (1989).
- [177] GPES: General Purpose Electrochemical System for Windows, ver. 4.3, Eco Chemie B.V., Utrech, (1996).
- [178] Zarebski J., Chem. Anal, (Warsaw), 22,) 1037 (1977).
- [179] Lanza P. y Taddia M., Anal. Chim. Acta., 157, 37 (1984).

