

DETERMINACION SIMULTANEA DE HIERRO, COBALTO Y NIQUEL CON 2,2'-DIPYRIDILCETONA PICOLINOILHIDRAZONA

M. P. MANUEL VEZ, M. MORA GARCES Y M. GARCIA-VARGAS

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz. Puerto Real (Cádiz)

Recibido el 5 de septiembre de 1994

En versión definitiva el 19 de enero de 1995

RESUMEN.—Se han utilizado las reacciones, en medio acético, de níquel (II), cobalto (II) e hierro (II) con 2,2'-dipiridilcetona picolinoilhidrazona para la determinación simultánea de estos metales. Los complejos metálicos muestran absorptividades molares dentro del rango de $(1.8-3.2) \times 10^4$ l.mol⁻¹.cm⁻¹, a las longitudes de onda de máxima absorción. Se han determinado concentraciones metálicas en el rango 0.1 a 2.0 ppm. También se han estudiado las potenciales interferencias de muchos iones extraños. Se ha usado un algoritmo basado en la transformación dual de la regresión mínimo cuadrática para calcular las concentraciones de los iones metálicos.

SUMMARY.—Reactions of Ni(II), Co(II) and Fe(II) with 2,2-dipyridylketone picolinoylhydrazone, in acetate medium, have been used for simultaneous determinations of these metals. Metal complexes have molar absorptivities, at maximum wavelengths, in the range $(1.8-3.2) \times 10^4$ l.mol⁻¹.cm⁻¹. A concentration range from 0.1 to 2.0 ppm of analyte has been performed. Interferences of many foreign ions have been also established. An algorithm based on dual transformation of ordinary least square regression has been used to calculate the concentrations of metal ions.

Palabras clave: Determination simultaneous iron, cobalt, nickel, spectrophotometric, organic reagent.

INTRODUCCION

Se han determinado simultáneamente iones de hierro, níquel y cobalto usando como especies absorbentes sus complejos con la 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) extraídos con cloroformo (1-3). En la determinación simultánea de estos complejos metal-PAN, la reextracción con EDTA se hace necesaria para evitar interferencias; de todas formas, fluoruro, citrato y tartrato interfieren. Se ha encontrado que el método da buenos resultados en la determinación de hierro en aguas de ríos (3). Se han usado complejos ternarios metálicos con tiocianato y piridina (4) o con hexametilfosforamida (5) para la determinación simultánea de hierro, cobalto y níquel. En el primer caso, los complejos metálicos son extraídos con cloroformo, pero no se han publicado datos sobre interferencias de iones extraños; además, fosfatos, bromuros, cianatos, cianuros y peroxodisulfatos deben estar ausentes. En el segundo caso, Cu y Cr interfieren; este último procedimiento se ha aplicado a la determinación secuencial de Fe, Ni y Co en aleaciones de estos metales, con porcentajes del 29.2 %, 45.9 % y 25 % respectivamente. Pilipenko et al. (6) han propuesto un método multivariante para la determinación simultánea de Fe, Co y Ni, de acuerdo con un procedimiento descrito por Püschel et al. (1); el mismo está basado en dos aspectos: determinación de un coeficiente de información para la selección de longitudes de onda y utilización del método de los momentos para calcular las concentraciones de los analitos presentes en la mezcla. El método tiene limitaciones que se acentúan, en cuanto a la exactitud del cálculo, con el incremento en el orden del momento. Por

otra parte, cuando se establecen los límites de la selección es necesario eliminar aquellas longitudes de onda que dan absorbancias bajas. Perkov et al. (7) han propuesto la determinación secuencial de Fe, Ni, Co y Cu por extracción de sus complejos con PAN en Cl₄C y posterior reextracción con 8-oxiquinoleína. Las concentraciones de hierro, cobalto y níquel las calculan por regresión mínimo cuadrática (LSR). Otto y Wegscheider (8) han indicado que la regresión mínimo cuadrática parcial (PLSR) es más adecuada que la regresión mínimo cuadrática (LSR) en la resolución simultánea de mezclas de metales por espectrofotometría. En este sentido la utilidad práctica de la PLSR fue puesta de manifiesto para mezclas de metales (entre ellos el Fe, Ni y el Co), de cinco y ocho componentes, por medio de los reactivos dietilditiocarbamato y 4-(2-piridilazo) resorcinol, respectivamente.

Las piridoilhidrazonas (C₅H₅N-CO-NH-N=C<) han sido muy utilizadas en análisis inorgánicos cuantitativos (aproximadamente el 66 % de los trabajos publicados tratan sobre esta materia). Casi todos estos trabajos están relacionados con la determinación de un ión metálico (97 % del total); sin embargo, prácticamente ninguno se aplica en el análisis de multicomponentes. En la mayoría de los casos (9), los métodos utilizados son espectrofotométricos (75 %) y fluorimétricos (22 %). Las picolinoilhidrazonas (10-12) se han usado menos que las nicotinoilhidrazonas (13-16) o que las isonicotinoilhidrazonas (17-20), a pesar del hecho de que las primeras presentan un nitrógeno piridínico en posición orto apto para la quelación metálica.

En este trabajo se describe un método para la deter-

minación simultánea de hierro (II), cobalto (II) y níquel (II), basado en sus reacciones con la 2,2'-dipiridilcetona picolinolhidrazona (dPKPH) en medio acético (pH 4.9). Los quelatos metálicos coloreados (con estequiometría 1:2, metal: ligando) muestran una alta absorción en la zona visible. Las absorptividades molares máximas ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) son 6.96×10^3 (700 nm) y 3.24×10^4 (367 nm) para el Fe (II); 1.84×10^4 (410 nm) para el Co (II) y 2.94×10^4 (385 nm) para el Ni (II).

Los hábitos de las curvas de absorción de los quelatos metálicos son muy adecuados para la determinación simultánea, por lo que se ha puesto a punto un método espectrofotométrico que ha sido aplicado, con buenos resultados, a diversas mezclas de Fe+Co+Ni en las cuales las concentraciones individuales se han variado desde 0.10 a 2.00 ppm. También se ha comprobado la influencia de varias especies extrañas en las concentraciones metálicas estimadas, presentando el sistema absorbente un relativo alto grado de tolerancia con respecto a iones extraños. Los cálculos para la concentración de los iones metálicos en estas mezclas ternarias están basados en una transformación dual (DTLSR) de la regresión ordinaria mínimo cuadrática (LSR) que da origen a un hiperplano (subespacio R^{k-1} del espacio R^k) en mezclas de k-componentes. El algoritmo DTLSR transforma el grupo de hiperplanos del método LSR en una serie de puntos situados sobre un hiperplano común, con la linealidad como base del método de estimación.

MATERIALES Y METODOS

Aparatos y ordenadores

Los espectros de absorción y sus absorbancias digitalizadas se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis VARIAN 634-S. Los cálculos se realizaron en un VAX 11/750 Digital Computer y los programas se escribieron en Fortran.

Reactivos y disoluciones

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos analíticos de grado químico usando agua destilada desionizada. Como disolución amortiguadora se usó acético/acetato (pH=4.9), de concentración total 1 M. Se utilizó igualmente una disolución etanólica de dPKPH (6.6×10^{-3} M), como disolución de reserva. Esta disolución es estable, al menos, durante un mes. El reactivo se preparó en forma pura a partir de la picolinolhidrazona y la 2,2'-dipiridilcetona, como se detalla en la referencia (12). Se prepararon disoluciones patrones de iones metálicos (1000 mg de metal por litro) a partir de metales de alta pureza y las disoluciones de trabajo se prepararon diariamente por dilución de estas disoluciones de reserva.

Procedimiento

A una disolución conteniendo menos de 4 ppm de ión metálico total se añade 5 ml de disolución de acetato (pH 4.9), 2.5 ml de disolución de ácido ascórbico al 5 % y 5 ml de disolución dPKPH y se enrasa con agua destilada en un matraz aforado de 25 ml. Después de 25 minutos se registra la absorbancia entre 360 y 450 nm, cada 10 nm, frente a un blanco preparado de forma similar pero sin metales. También se mide a 700 nm.

Los datos de las medidas de absorbancias de la mezcla forman el vector-respuesta Y de orden 10×1 ; la matriz A, de orden 10×3 , constituida por las absorptividades molares de los patrones, se calcula usando una serie de disoluciones de cada ión metálico tratadas de la misma manera que las muestras. También se evalúa la absorptividad molar a 700 nm para el complejo Fe(II)-dPKPH. Con los resultados obtenidos se escribe la ecuación matricial

$$Y = A \cdot c \quad [1]$$

donde c es el vector-columna incógnita de orden 3×1 de las concentraciones. Premultiplicando ahora por D^{-1} (donde D es la matriz-diagonal de orden 10×10 , cuyos elementos diagonales son las componentes del vector-respuesta), se alcanza la forma

$$1 = \alpha \cdot c \quad [2]$$

donde α representa ahora (expresadas en tanto por uno), las absorptividades relativas de los patrones en la mezcla.

En la matriz ampliada $(1 \mid \alpha)$, formada por las submatrices 1 y α , sin más que cambiar la partición en la nueva forma $(X \mid y)$, donde X es la submatriz de orden 10×3 constituida por las tres primeras columnas (la primera de ella formada por elementos 1's) e Y la submatriz de orden 10×1 correspondiente a aquella última columna, se alcanza la forma dual,

$$y = X \beta + \epsilon \quad [3]$$

y a partir de ésta las concentraciones metálicas se estiman por

$$\hat{c}_j = \begin{cases} -(\hat{\beta}_j/\hat{\beta}_0), & \text{para } j = 1, 2 \\ (1/\hat{\beta}_0), & \text{para } j = 3. \end{cases}$$

RESULTADOS Y DISCUSION

Reacción de hierro, cobalto y níquel con dPKPH

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de hierro (II), cobalto (II) o níquel (II) y dPKPH en etanol, se forma inmediatamente un complejo coloreado. Los espectros de absorción de los complejos se muestran en la Fig. 1. Como puede verse en la figura, las absorbancias máximas se presentan a 367, 385 y 410 nm para el Fe, Co y Ni, respectivamente. La absorción del reactivo entre 370-450 nm es relativamente baja. Es de notar que el complejo de hierro también absorbe en las proximidades del infrarrojo ($\lambda = 700$ nm), donde los otros complejos metálicos no lo hacen. En la misma figura se muestra también el espectro de la mezcla de los tres complejos metálicos para 1 ppm de cada metal y puede verse que el espectro de absorción de los complejos mezclados es prácticamente la suma de los tres complejos separados.

Se han establecido las condiciones para la formación de los quelatos metal-dPKPH estudiando las variables que afectan a las reacciones de complejación. Las condiciones óptimas se resumen en la Tabla I. Los espectros de absorción del M-dPKPH (M = Co, Ni) no se afectan por la presencia de ácido ascórbico o peróxido de hidrógeno, pero no así para el complejo de hierro (II). Experimentos complementarios han puesto de manifiesto que muestras de disoluciones de Co(II)-dPKPH, hechas

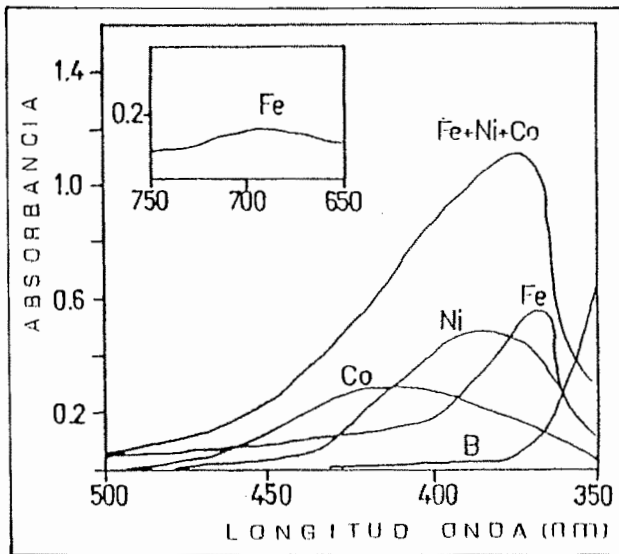


Figura 1

Espectros individuales de absorción de los complejos Fe-dPKPH, Ni-dPKPH y Co-dPKPH a la concentración de 1 ppm del metal y de su mezcla ternaria a la concentración de 1 ppm. de cada uno de ellos. La curva B es el blanco.

con reactivos y disolventes libres de oxígeno y medidas en una atmósfera inerte (nitrógeno), presentan un espectro de absorción análogo al dado en la Fig. 1. Para garantizar la presencia del hierro en la forma de hierro (II), se ha utilizado el ácido ascórbico como agente reductor.

Se ha determinado la composición de los complejos metálicos por dos métodos: variación continua y razón molar, encontrándose siempre una razón estequiométrica metal-ligando de 1:2. Por otra parte, los complejos

metálicos en medio amortiguador acetato no fueron retenidos ni por una resina de intercambio catiónico (Lewatit S-100, forma sódica) ni por una aniónica (Lewatit MP-600, forma cloruro) indicando así que no estaban cargados. Desde esta evidencia experimental se concluye que el ligando reacciona con los iones metálicos en estado bivalente para dar complejos coloreados, siendo probable que el reactivo actúe como un ligando tridentado de una forma análoga a la que se ha descrito para otros ligandos relacionados (9).

Determinación simultánea espectrofotométrica

El número de longitudes de onda analíticas que deben utilizarse se ha determinado por medio de mezclas ternarias de Fe, Co y Ni a diferentes concentraciones. El algoritmo se ha aplicado midiendo la absorbancia a 5, 10, 15 y 20 longitudes de onda, distribuidas uniformemente entre 360 y 450 nm (Tabla II). Según Otto y Wegscheider (8) se ha calculado la precisión analítica estableciendo el error a través de la desviación estándar relativa (RSD) de los residuos de las concentraciones. Los valores RSD para 5, 10, 15 y 20 longitudes de onda fueron 0.097, 0.029, 0.028 y 0.026 respectivamente. Por consiguiente, 10 o 15 longitudes de onda analíticas de medidas se muestran así como suficientes para realizar una estimación adecuada de estos sistemas ternarios.

Con objeto de conocer los rangos de concentraciones de los analitos en los cuales el método es aplicable, un conjunto de mezclas ternarias fueron preparadas, medidas y sometidas al cálculo (Tabla III). De los datos obtenidos se puede concluir que el método es aplicable entre 0.1 y 2.0 ppm de cada ión metálico. En general la máxima linealidad de los puntos se consigue con 7 u 8 longitudes de onda analíticas, siendo los coeficientes de correlación de los mismos del orden de 0.9.

TABLA I

Condiciones óptimas de formación y características espectrofotométricas de los quelatos de Fe(II), Co(II) y Ni(II)

Características	Fe-dPKPH	Co-dPKPH	Ni-dPKPH
λ (nm)	367,700	410	385
Rango de pH	4.0-10.5	3.5-7.5	4.0-10.0
Conc. amortig. (M) ^a	0.04-0.4	0.02-0.4	0.02-0.4
Conc. ligando (% p/v)	0.02-0.08	0.02-0.08	0.02-0.08
Fuerza iónica (I) ^b	0-0.14	0-0.14	0-0.14
Etanol (% v/v)	20-60	20-60	20-60
Ac. ascórbico (% p/v) ^c	0.04-1	0-1	0.02-1
Orden adición	Indiferente	Indiferente	Indiferente
Temperatura (°C)	10-45	10-45	10-45
Estabilidad (días)	2	2	2
Absortividad molar (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	3.24x10 ⁴ , 6.9x10 ³	1.8x10 ⁴	2.9x10 ⁴
Ley de Beer (ppm)	≤3.0, ≤10	≤3.5	≤3.0
Zona error mín. (ppm)	0.5-1.5, 2-4	1-2.5	0.5-1.5
RSD (%) ^d	1.2 (700 nm)	0.42	0.33

^aSe usa soluc. amortiguadora de acetato, IAcH + IAc⁻ = 1 M.

^bSe usan soluciones de KCl, NaNO₃ o KClO₄.

^cSe usa solución de ácido ascórbico al 5 % p/v.

^dDesviación estandar relativa para una concentración de 2.0 ppm de ión metálico.

TABLA II

Resolución por transformación dual de Fe(II)-dPKPH, Ni(II)-dPKPH y Co(II)-dPKPH usando diferente número de longitudes de onda

Concentración añadida (ppm)			Concentración encontrada (ppm)											
			N.º de longitudes de onda usadas											
			5			10			15			20		
Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
2.00	0.20	1.00	1.91	0.35	0.87	1.98	0.24	0.97	1.98	0.24	0.97	2.09	0.20	0.96
1.00	2.00	0.20	0.93	1.93	0.37	0.94	1.96	0.26	0.96	1.94	0.26	0.99	2.03	0.22
1.00	0.50	1.00	0.83	0.66	1.06	1.00	0.56	1.02	1.01	0.55	1.02	1.04	0.53	1.05
0.20	1.00	1.00	0.22	1.10	1.02	0.21	1.01	1.00	0.20	0.99	1.00	0.22	0.98	1.06

TABLA III

Determinación simultánea de mezclas de Fe, Ni y Co usando 2,2'-dipiridilcetona picolinoilhidrazona

Conc. puesta (ppm)			Conc. hallada (ppm)			Diferencia (ppm)			Total
Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Total
0.10	0.50	0.50	0.12	0.48	0.53	0.02	-0.02	0.03	0.03
0.10	1.00	1.00	0.11	0.97	1.04	0.01	-0.03	0.04	0.02
0.20	1.00	1.00	0.28	1.02	1.00	0.08	0.02	0.00	0.10
0.20	1.00	2.00	0.24	1.02	1.86	0.14	0.02	-0.14	-0.08
0.20	2.00	1.00	0.19	2.06	0.97	-0.01	0.06	-0.03	0.02
0.50	1.00	1.00	0.59	0.99	0.94	0.09	-0.01	-0.06	0.02
0.50	0.10	0.50	0.48	0.09	0.52	-0.02	-0.01	0.02	-0.01
0.50	0.50	0.10	0.55	0.54	0.08	0.05	0.04	-0.02	0.07
1.00	0.10	1.00	0.97	0.09	1.06	-0.03	-0.01	0.06	0.02
1.00	0.20	1.00	1.09	0.27	0.93	0.09	0.07	-0.07	0.09
1.00	0.20	2.00	1.01	0.2	2.04	0.01	0.02	0.04	0.07
1.00	0.50	1.00	0.94	0.59	1.01	-0.06	0.09	0.01	0.04
1.00	1.00	0.20	0.93	0.96	0.16	-0.07	-0.04	-0.04	-0.15
1.00	1.00	0.50	1.00	1.01	0.41	0.00	0.01	-0.09	-0.08
1.00	1.00	1.00	0.97	1.07	0.96	-0.03	0.07	-0.04	0.00
1.00	1.00	2.00	1.01	1.13	1.75	0.01	0.13	-0.25	-0.11
1.00	1.00	0.10	0.92	0.89	0.12	-0.08	-0.11	0.02	-0.17
1.00	2.00	0.20	0.90	1.99	0.24	-0.10	-0.01	0.04	-0.07
1.00	2.00	1.00	1.06	2.05	0.95	0.06	0.05	-0.05	0.06
2.00	0.20	1.00	2.01	0.23	0.96	0.01	0.03	-0.04	0.00
2.00	1.00	0.20	1.95	1.07	0.21	-0.05	0.07	0.01	0.03
2.00	1.00	1.00	1.92	1.01	1.00	-0.08	0.01	0.00	-0.07

De los resultados correspondientes a las diferencias entre las concentraciones de metales añadidas y encontradas, se puede deducir que se cumple la aditividad de las absorbancias (Tabla IV).

En este sentido, un análisis estadístico para verificar la hipótesis nula ($H_0: \mu=0$) de que el valor medio de la diferencia entre las concentraciones de Fe+Ni+Co puestas y encontradas debe ser cero, dio como resultado $T=0.9087$, inferior al valor 2.080 correspondiente a

$t_c=t(0.05,21)$ de la tabla y por tanto la hipótesis nula se acepta. Por otra parte, aplicando el mismo contraste de significación a las diferencias entre las concentraciones puestas y encontradas para cada metal (columnas 7, 8 y 9 de la Tabla IV), se encontraron los valores $T_{Fe}=0.0955$, $T_{Ni}=1.1466$ y $T_{Co}=1.9305$, todos inferiores a $t_c=t(0.05,21)=2.080$. Por tanto, para los tres metales también es aceptable la hipótesis nula.

Las mezclas ternarias, cuyos contenidos en hierro son

TABLA IV

Intervalos de confianza para las concentraciones metálicas halladas en la determinación simultánea de los complejos de Fe-dPKPH, Ni-dPKPH y Co.dPKPH, usando diez longitudes de onda analíticas

Conc. añadida (ppm)			Límites inf. (d ₁) y sup. (d ₂) (ppm) ^a			-r ^b
Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	
1.0	1.0	1.0	(0.42, 1.54)	(0.38, 1.24)	(0.83, 1.45)	0.880
1.0	1.0	2.0	(0.41, 1.62)	(0.46, 1.46)	(1.58, 2.24)	0.916
2.0	1.0	1.0	(1.20, 2.15)	(0.83, 1.48)	(0.81, 1.39)	0.915
0.5	1.0	1.0	(0.25, 0.72)	(0.79, 1.18)	(0.87, 1.11)	0.968
1.0	0.5	1.0	(0.85, 1.17)	(0.36, 0.62)	(0.99, 1.16)	0.984
1.0	1.0	0.5	(0.72, 1.06)	(0.89, 1.13)	(0.33, 0.52)	0.956

^aDonde d₁ y d₂ son las raíces de $(\hat{\beta}_0^2 - t_c^2 - S^2 c_{11}) x_1^2 + 2(\hat{\beta}_0 \hat{\beta}_1 - t_c^2 - S^2 c_{1,1+1}) x_1 + (\hat{\beta}_1^2 - t_c^2 - S^2 c_{1+1,1+1}) = 0$, para j=1,2; y $(\hat{\beta}_0^2 - t_c^2 - S^2 c_{11}) x_j^2 - 2 \hat{\beta}_0 x_j + 1 = 0$, para j=3; si y sólo si el coeficiente de x_j² es positivo, [21]. Con t_c=t(0.05,7) de la tabla y (c_{ij})=(X.X')⁻¹.

^bCoefficiente de correlación de la ecuación 3 para todas las longitudes de onda analíticas usadas.

TABLA V

Límites de tolerancia para iones extraños en la determinación espectrofotométrica simultánea de 1 ppm de Fe, Ni y Co con 2,2'-dipiridilcetona picolinolhidrazona

Iones testados	Conc. tolerada (ppm)
Acetato, arseniato, arsenito, benzoato, borato, bromato, bromuro, carbonato, citrato, cianuro, ferri-cianuro, ferrocianuro, fluoruro, iodato, ioduro, nitrato, nitrito, oxalato, perclorato, peroxidisulfato, fosfato, sulfato, sulfito, tiocianato, tiosulfato, tungstenato, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Ce(IV), La, Li, Mg, Rb, Sr, Sb, Ta, U(VI)	1.000
Iodato, periodato, seleniato, Er, Ho, Mn(II), Nd, Pb	100
Molibdato, sulfuro, Au(III), Cr(III), Ti(IV), Yb	10

igual o mayor que 0.50 ppm, pueden ser comprobadas por medio de la absorción a 700 nm. Procediendo de esta forma, las mezclas con concentraciones en hierro superior o igual a 0.50 ppm, que aparecen en la Tabla IV, dan las siguientes concentraciones de hierro en ppm: 0.5, 0.5, 0.5, 1.0, 1.0, 0.9, 1.0, 1.0, 1.0, 1.1, 1.0, 0.9, 1.0, 1.9, 2.0, 2.0. En estos casos, las mezclas ternarias pueden también ser analizadas estimando la concentración de hierro a 700 nm (donde el níquel y el cobalto no absorben) y restando la absorción equivalente al contenido de hierro en la muestra de la absorción total de la misma dada por el vector Y respuesta. En este caso, X e Y son submatrices de orden 10 x 2 y 10 x 1 respectivamente. Las concentraciones de Co y de Ni están así estimadas por $(-\hat{\beta}_1/\hat{\beta}_0)$ y por $(1/\hat{\beta}_0)$ respectivamente.

Se ha realizado también un estudio sistemático de las interferencias producidas por iones extraños. Para la determinación simultánea de 1 ppm de cada analito los niveles de tolerancia alcanzados vienen reflejados en la Tabla V. Los cationes se añadieron en forma de nitrato o cloruro y los aniones en forma de sales sódicas o potásicas. Como límite de tolerancia de las especies se ha tomado la de aquella concentración que da para RSD un valor menor o igual que 0.5 en la concentración de ión encontrado. De los datos puede verse que el campo potencial de aplicación de la determinación simultánea de Fe, Co y Ni con dPKPH es apreciablemente amplio. Só-

lamente dicromato, cromato, permanganato, vanadato, mercurio (II), cinc (II), paladio, cadmio y circonio interieren al nivel de 10 ppm. No obstante, los límites de tolerancia pueden incrementarse para cromato, dicromato y permanganato por medio de su reducción como peróxido de hidrógeno previo al desarrollo de la reacción de complejación. Por otro lado, vanadio (V), cinc (II) y cadmio, pueden ser enmascarados con oxalato.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Comisión de Investigación y Ciencia (CICYT; NAT 91/1435) del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC), España.

BIBLIOGRAFIA

- PÜSCHE, R., LASSNER, E., KATZENGRUBER, K.; Anal. Chem., 223(6), 414-26 (1966).
- PER'KOV, I. G., SHEVTSOV, I. N.; Vestn. Khar'kov. un-ta, khimiya, 115, 80 (1974).
- DABROWSKI, D., DENBEK-LUKASIAS, J.; Ann. Acad. Med. Gedan., 6, 113-26 (1976).
- AYRES, G. H., BAIRD, S. S.; Talanta, 7, 237-47 (1961).
- BRUNO, P., CASELLI, M., GATTI, C., TRAINI, A.; Anal. Lett., 13, 1497-1512 (1983).

6. PILIPENKO, A. T.; SAVRANSKII, L. I., MAS'KO, A. N.; Zh. Anal. Khim., 38(8), 1455-62 (1983).
7. PER'KOV, I. G., DROZD, A. V., MASSUD, M., ARTSEBASHEV, G. V.; Zh. Anal. Khim., 45(8), 1537-47 (1990).
8. OTTO, M., WGSCHIEDER, W.; Anal. Chem., 57, 63-9 (1985).
9. MANUEL-VEZ, M. P. Ph. d.; Determinaciones espectrofluorimétricas de Al(III) y Ti(IV) y determinaciones espectrofotométricas simultáneas de Fe(II), Co(II) y Ni(II) con picolinhidrazonas. Caracterización de suelos agrícolas de La Almoraima, Cádiz (España). Secretariado de Publicaciones (ISBN: 84-7786-078-5) de la Universidad de Cádiz: Cádiz (España), 1992.
10. DOLGOREV, A. V.; Zavod. Lab., 38(11), 1309-11 (1972).
11. MANUEL-VEZ, M. P., GARCIA-VARGAS, M.; Anal. Chim. Acta, 262, 41-7 (1992).
12. MANUEL-VEZ, M. P., GARCIA-VARGAS, M.; An. Quim., 89, 218-22 (1993).
13. HUESO-UREÑA, F., LUQUE DE CASTRO, M. D., VALCARCEL, M.; Quim. Analit., 2(1), 49-54 (1983).
14. CEJAS, M. A., GOMEZ-HENZ, A.; VALCARCEL, M.; Quim. Analit., 3(2), 164-8 (1984).
15. Idem; Anal. Chim. Acta, 158(2), 287-96 (1984).
16. LAZARO, F., LUQUE DE CASTRO, M. D., VALCARCEL, M.; Anal. Lett., 18(A10), 1209-20 (1985).
17. ZOMMER-URBANSKA, S., KUCHARSKA, A.; Acta Pol. Farm., 40(2), 1981-6 (1983).
18. RAO, K. M., REDDY, T. S., RAO, S. B.; J. Indian Inst. Sci., 66(1), 39-41 (1986).
19. KAVLENTIS, E.; Anal. Lett., 21(1), 107-13 (1988).
20. Idem; Microchem. J., 38(2), 188-90 (1988).
21. SEBER, G. A. F.; Linear Regression Analysis, pp. 180. John Wiley, New York, 1977.