

Determinación de níquel y cobalto por absorción atómica en presencia de altos contenidos en iones inorgánicos usando el método de las adiciones

por M.T. Ruiz* y M. Garcia-Vargas.**

Departamentos de Geología* y Química Analítica** Universidades de Sevilla* y Cádiz**

Determination of nickel and cobalt by atomic absorption in the presence of high content of inorganic ions, using the method of additions

Determinació de níquel i cobalt per absorció atòmica en presència d'alts continguts d'ions inorgànics usant el mètode de les addicions

Recibido: 14-VI-1982

RESUMEN

Se ha desarrollado un procedimiento sensible y estadísticamente seguro, basado en el método de las adiciones patrones, para determinaciones de rutina de níquel y cobalto en aguas con altos contenidos en iones inorgánicos. El método se ha aplicado a la determinación de estos metales en las aguas del río Tinto (Huelva).

SUMMARY

A sensitive and statistically reliable procedure based on the standard addition method for routine determinations of nickel and cobalt in waters with high contents in inorganic ions has been developed. The method has been applied to the determination of those metals in the waters from Tinto river (Huelva).

RESUM

S'ha desenvolupat un procediment sensible i estadísticament segur, basat en el mètode de les addicions patrons, per a determinacions de rutina de níquel i cobalt en aigües amb alts continguts d'ions inorgànics. El mètode s'ha aplicat a la determinació d'aquests metalls en les aigües del riu Tinto (Huelva).

INTRODUCCION

El método de las adiciones se ha usado en absorción atómica para la determinación de níquel y cobalto, entre otros elementos, en diferentes tipos de muestras, tales como muestras biológicas^{(1),(2)}, tabletas de multivitaminas⁽³⁾, aguas con detergentes⁽⁴⁾, aceites⁽⁵⁾ y muestras geoquímicas⁽⁶⁻⁹⁾.

En este trabajo se ha estudiado la aplicación del método de las adiciones patrones a la determinación de níquel y cobalto por absorción atómica en presencia de altas concentraciones iónicas. Con objeto de obtener mayor preci-

sión no se han representado las rectas sino que se ha efectuado un análisis de regresión de los datos. El método propuesto se ha aplicado a la determinación de estos metales en las aguas del río Tinto (Huelva), debido a que estas aguas tienen elevados contenidos de iones inorgánicos^{(10),(11)}.

PARTE EXPERIMENTAL

INSTRUMENTACION Y DISOLUCIONES

Se ha utilizado un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 460, con cabeza de mechero adecuada para aire-acetileno y dos lámparas monoelementales de cátodo hueco de níquel y cobalto. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: líneas analíticas, 232,0 nm (Ni) y 240,7 nm (Co); ancho de banda espectral, 0,2 nm; corriente de la lámpara, 25 mA (Ni) y 30 mA (Co); velocidad de aspiración, 6,5 ml/min.

Se usaron disoluciones patrones de níquel y cobalto de 1000 ppm cada una, preparadas a partir de Ni y Co metálicos (Merck). A partir de estas disoluciones se prepararon diariamente otras más diluidas de 100 y 10 ppm. Los demás reactivos utilizados fueron de pureza analítica.

DETERMINACION DE NIQUEL Y COBALTO POR ABSORCION ATOMICA

En matraces aforados de 25 ml, se adicionan a cada uno una alícuota de muestra que no contenga más de 50 µg de níquel y/o cobalto y 1 ml de ácido clorhídrico concentrado. Luego, se adicionan cantidades conocidas crecientes de solución patrón de Ni(II) y/o Co(II) (25, 50 y 75 µg) y se diluye con agua destilada hasta la señal de enrase. Las medidas de absorbancia para níquel y cobalto se efectuaron en las condiciones experimentales anteriormente descritas.

RESULTADOS Y DISCUSION

El método de las adiciones requiere para su aplicación tres condiciones principales (12): a) linealidad de las respuestas; b) igual efecto de los otros componentes de la matriz sobre la especie de interés en las soluciones con diferentes adiciones; y c) adecuada relación entre la concentración del analito y las concentraciones añadidas al mismo. En este método se pueden representar las absorbancias obtenidas frente a las concentraciones añadidas y la extrapolación de las líneas rectas hasta su intersección con el eje de abscisa proporciona el contenido del metal analizado. Sin embargo, el análisis de regresión de la li-

TABLA I

Concentraciones iónicas^a de las muestras usadas para las determinaciones de 1 ppm de Ni y 1 ppm de Co por el método de las adiciones^b.

Muestra	Concentración (ppm)										
	Ni(II)	Co(II)	Fe(III)	Al(III)	Zn(II)	Mg(II)	Ca(II)	Cu(II)	Mn(II)	SO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
1	1.0	---	2080	295	600	--	42	25	28	8000	87
2	1.0	---	948	156	120	--	33	18	16	3590	81
3	1.0	---	372	120	65	142	51	14	10	2420	34
4	1.0	---	178	100	41	136	36	19	8	1720	44
5	---	1.0	1040	148	300	---	21	12	14	3980	43
6	---	1.0	316	52	40	---	11	6	5	1200	27
7	---	1.0	194	62	34	74	27	7	5	1260	18
8	---	1.0	111	61	26	85	23	12	5	1100	28

^a Los cationes fueron añadidos en forma de sulfatos. Silicato fue añadido en forma de sal sódica.

^b Estas muestras fueron preparadas en matraces aforados de 25 ml.

TABLA II

Análisis de regresión^a de curvas basadas en el método de las adiciones para la determinación de 1 ppm de Ni(II) y Co(II) en las muestras de composiciones dadas en la Tabla I.

Muestra ^b	Metal puesto (ppm)		R	Y = a X + b	c	σ(c)	Metal encontrado (%)	
	Ni(II)	Co(II)					Ni(II)	Co(II)
1	1.0	---	0.998	Y = 0.0300X + 0.0313	1.04	0.04	104	---
2	1.0	---	0.999	Y = 0.0280X + 0.0270	0.96	0.03	96	---
3	1.0	---	0.999	Y = 0.0263X + 0.0260	0.99	0.04	99	---
4	1.0	---	0.992	Y = 0.0255X + 0.0272	1.07	0.05	107	---
5	---	1.0	0.999	Y = 0.0255X + 0.0228	1.01	0.03	---	101
6	---	1.0	0.992	Y = 0.0215X + 0.0225	1.05	0.09	---	105
7	---	1.0	0.996	Y = 0.0210X + 0.0223	1.06	0.06	---	106
8	---	1.0	0.994	Y = 0.0245X + 0.0230	0.94	0.08	---	94

^a Parámetros: R = coeficiente de correlación; c = -(b/a), calculado para X = c, cuando Y = 0 en la ecuación de la curva de regresión, Y = aX + B; σ(c) = desviación estándar.

^b Las composiciones químicas de las muestras está dada en la Tabla I.

TABLA III

Determinación de níquel y cobalto por el método de las adiciones en aguas de río Tinto (Huelva)

Muestra	Metal determinado	R	Y = a X + b	c	$\sigma(c)$	Alicuota tomada (ml)	Concentración metal en agua (ppm)
A	Ni	0.996	Y = 0.0310X + 0.0460	1.48	0.07	10.0	3.7 ± 0.2
A	Co	0.995	Y = 0.0253X + 0.0438	1.73	0.08	5.0	8.7 ± 0.4
B	Ni	0.998	Y = 0.0277X + 0.0402	1.45	0.07	23.0	1.6 ± 0.1
B	Co	0.997	Y = 0.0244X + 0.0354	1.58	0.08	12.5	3.2 ± 0.2
C	Ni	0.993	Y = 0.0272X + 0.0122	0.44	0.07	23.0	0.5 ± 0.1
C	Co	0.996	Y = 0.0207X + 0.0112	0.54	0.07	23.0	0.6 ± 0.1

Los símbolos tienen el mismo significado que en la Tabla II.

nea $Y = aX + b$ es un procedimiento más rápido y evita errores de representación. La intersección de la recta con el eje de abscisa ocurre para $Y = 0$, con lo que $X = -(b/a) = c$, donde c es la concentración del analito en ppm, si los valores de X están expresados también en ppm: la desviación estandar, $\sigma(c)$, viene dada por la raíz cuadrada de la varianza.

Para estudiar la influencia que pueden ejercer algunos iones en la determinación de níquel y cobalto por absorción atómica, se prepararon ocho muestras con diferentes concentraciones de Fe(III), Al(III), Zn(II), Mg(II), Ca(II), Cu(II), Mn(II), SO_4^{2-} , y SiO_3^{2-} (cuatro de ellas con 1 ppm de níquel y las otras cuatro con 1 ppm de cobalto) cuyas composiciones se recoge en la Tabla I. Los resultados obtenidos en las determinaciones de 1 ppm de Ni(II) y Co(II) en estas muestras aplicando el método de las adiciones propuesto en la parte experimental, se detallan en la Tabla II. De los mismos se observa que todas las curvas de regresión son prácticamente rectilíneas, teniendo coeficientes de correlación iguales o mayores de 0.99. Esto indica que la precisión del método es buena y que existe una respuesta lineal entre absorbancias medidas y concentraciones añadidas. Las concentraciones encontradas para los dos metales cubren rangos de recuperación entre 96 y 107% para el Ni(II) y 94 y 106 para el Co(II). Esto indica que la determinación de ambos metales por el método de las adiciones propuesto puede ser aplicado con buenos resultados en la presencia de altas concentraciones de iones inorgánicos. Por otro lado, la elección de 25, 50 y 75 μg de Ni(II) y Co(II) refleja adiciones adecuadas para la determinación de ambos metales en el rango de 25 μg de metal. El método propuesto se ha aplicado a la determinación de níquel y cobalto en aguas del río Tinto. Este río constituye un ecosistema en el que los efectos debidos a los desechos industriales, agrícolas y domésticos no están bien establecidos. Por otra parte, este río se conoce por estar extremadamente contaminado en un extenso tramo y en el que existen elevadas concentraciones de hierro, aluminio, cinc, magnesio y sulfatos principalmente⁽¹⁰⁾. Por tanto, el método de las adiciones propuesto es muy adecuado para la determinación de níquel y cobalto en estas aguas.

Las muestras fueron recogidas en el centro del río a una profundidad de 30-50 cm por medio de frascos de polietileno, y posteriormente, fueron filtradas y acidificadas con ácido clorhídrico. Las muestras de aguas fueron recogidas en tres sitios diferentes, distanciados unos 15 Km entre sí, correspondientes a Gadea (muestra A), Niebla (muestra B) y San Juan del Puerto (muestra C), estando es-

te último lugar bajo la influencia marina por estar situado en el estuario del río Tinto (Huelva).

Los resultados obtenidos por análisis de regresión en las determinaciones de níquel y cobalto en estas muestras se recogen en la Tabla III. De los mismos puede observarse que todas las rectas de regresión son prácticamente lineales, por lo que existe una relación lineal entre absorbancia medida y concentración añadida. Además, las desviaciones estandares obtenidas son relativamente pequeñas por lo que la precisión del método es buena. El relativamente alto contenido de ambos metales en las aguas del río, puede atribuirse a las descargas ácidas de aguas residuales de las minas de piritas de Riotinto y muestran un comportamiento análogo a los otros macrocomponentes inorgánicos que existen en las aguas del río, es decir, decrecen sus concentraciones a lo largo del curso del río, llegando a valores mínimos en el estuario del Tinto (San Juan del Puerto).

BIBLIOGRAFIA

- (1). Adams, D.B., Broen, S.S., Sunderman, F.W., Zachariasen, Jr. y H., Anal. Chim. Acta, **64**, 93 (1978).
- (2). Julshamn, K. y Braekkan, O.R., At. Absorpt. Newsl., **14**, 49 (1975).
- (3). Kosonen, P.O., Salonen, A.M. y Nieminen, A.L., Finn. Chem. Lett., **4**, 136 (1978).
- (4). Palkans, P. y Farrar, Y.J., Water Res., **11**, 145 (1977).
- (5). Olejko, J.T., Oil, J. Am. Chem. Soc., **53**, 480 (1976).
- (6). Guido, O.O., Com. Nac. Energ. At., Argent., (Inf.), 392, 18 p., (1975).
- (7). Labrecque, J.J., Galobardes, J. y Cohen, M.E. Appl. Spectrosc., **31**, 207, (1977).
- (8). Lang, I., Sebor, G., Sychra, V., Kollhova, D., y Weises, O., Anal. Chim. Acta, **84**, 299 (1976).
- (9). Luecke, W., Chem. Geol., **20**, 265, (1977).
- (10). Garcia-Vargas, M., Ruiz-Abrio, M.T., y Guerrero, M.A., T.I.T. Medio Ambiente, **2**, 12 (1980).
- (11). Garcia-Vargas, M., Cordon, F. y Coy-Yil, R., T.I.T. Medio Ambiente, **3**, 59, (1981).
- (12). Ramirez-Muñoz, J., «Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry», Elsevier Pu., Amsterdam, 1968.