

Anexo II

II.1 Método de Determinación mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Material

- Parrilla
- 3 Matraces Erlenmeyer de 125 ml (lavados con ácido y enjuagados con agua)
- Perlas de ebullición
- Matraz Aforado de 100ml
- Lentes de seguridad

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Reactivos

- HNO₃ Concentrado
- Agua desionizada

Digestión Ácida con ácido Nítrico.

Los métodos de digestión se usan para reducir interferencias debido a la presencia de materia orgánica, y convertir los metales a una forma en que si se puedan analizar: generalmente el metal puro.

La digestión con Ácido Nítrico es adecuada para la extracción de diversos metales, además de que los nitratos proporcionan una buena matriz para las determinaciones mediante espectrofotometría de Absorción Atómica, sin embargo algunas muestras necesitarán la adición de diferentes ácidos tales como: Perclórico Sulfúrico o Hidroclórico, para lograr una digestión completa. En algunos casos estos ácidos pueden interferir en el análisis de algunos metales, y todos ellos proporcionan una matriz más pobre para realizar un análisis electrotérmico.

Tabla 1. Volumen de muestra recomendados según concentración esperada de Ni.

Estimación de la concentración del Metal mg/L	Volumen de la Muestra* ml
>1	
1-10	100

10-100	10
100-1000	1

*Para análisis mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Procedimiento.

- ◆ Mezclar bien la muestra y transferir un volumen imponente (de 50 a 100ml) a un matraz de 125ml.
- ◆ Añadir 5 ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3) y perlas de ebullición.
- ◆ Calentar hasta realizar una ebullición lenta y se logre la evaporación hasta tener el volumen menor posible (10 – 20ml aproximadamente), sin que se lleve a cabo la precipitación.
- ◆ Continuar agregando HNO_3 concentrado, según sea necesario hasta lograr la digestión completa. La cual es posible señalar cuando ocurre debido a que la solución se vuelve de un color más claro. **NO DEJAR SECAR LA MUESTRA DURANTE LA DIGESTIÓN.**
- ◆ Lavar las paredes del matraz con agua destilada y filtre *.
- ◆ Transfiera el filtrado un matraz volumétrico de 100 ml con 10 ml de agua, realizando varios lavados al matraz y agregándolos.
- ◆ Enfriar, Aforar a la marca y mezclar bien.
- ◆ Tomar porciones de esta muestra para realizar el análisis.

*Si la muestra tiene turbidez evidente para filtrar:

1. Coloque el papel filtro en el embudo, con la parte rugosa hacia abajo.
2. Asegúrese la adición del papel filtro al embudo añadiendo agua desionizada.
3. Colocar dispositivo para realizar filtración al vacío, y colocar el embudo sobre el matraz especial para realizar este tipo de filtración.
4. Transferir la muestra a través del filtro al matraz mientras se genera el vacío.
5. Al finalizar la filtración, transfiera el filtrado a otro contenedor.

11.11 Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Principios

En esta técnica las muestras moléculas son disociadas en sus átomos pudiéndose observar el espectro atómico solamente. En la Absorción Atómica la fuente de radiación es específica para cada elemento que se va a observar.

La disociación de la muestra se efectúa por medio de una flama, es decir, la solución a analizar se introduce dentro de una flama en forma de aerosol, evaporándose el solvente dejando las partículas finas de sal suspendidas en la flama, éstos son vaporizados y algunas o todas las partículas se disocian en átomos, este proceso es debido parcialmente al efecto directo del calor generado por la flama parcialmente a la reducción química de las especies químicas generadas por la flama. Para escoger el combustible y el oxidante adecuado tendremos en cuenta la temperatura requerida para atomizar la muestra, siendo las flamas mas usadas las de acetileno óxido nitroso, aire propano, aire hidrógeno.

Para fijar la corriente de la lámpara deberá consultarse la etiqueta de cada lámpara, ya que la intensidad de la lámpara se incrementa rápidamente dando como resultado lecturas incorrectas además de que se reduce la vida de la lámpara.

El gas oxidante pasa dentro de un nebulizador y el líquido se rompe en partículas finas, éstas se ponen en contacto con un vidrio reflejante el cual aglutinó las partículas y las obliga a pasar por un drenaje.

La flama óptima resulta de la combinación de combustible oxidante que queda determinada por el elemento a analizar. Es importante que el centro de la flama coincida con el foco multiplicador en la región de máxima concentración de átomos para obtener una alta sensibilidad.

Interferencias

Una interferencia es un efecto en el cual cambia el número de átomos libres en una flama y por tanto la absorción también cambia. Debido a que ésta es una técnica donde una muestra se compara con una serie de estándares, debemos asegurarnos que las muestras y estándares reaccionan de un mismo modo de lo contrario, estamos obteniendo respuestas inadecuadas. En primer lugar se deben reducir los efectos de las interferencias, muestras y estándares deberán quedar herméticos para evitar contaminación.

Procedimiento.

Además de elegir la lámpara adecuada como ya se mencionó y verificar el tipo de flama que se esta usará, (para Níquel se recomienda de Aire-Acetileno), Se deben preparar las muestras como se indica en la descripción de la digestión ácida para Níquel, el siguiente paso es hacer las soluciones de calibración. Para la cual se recomienda medir tres o cuatro soluciones conteniendo cantidades conocidas del metal a determinar, como metal puro o como sal disuelta en ácido.

Los estándares deben cubrir el rango de concentración esperado en la muestra, la transmitancia medida en cada muestra se debe convertir a absorbancia A, y se debe hacer una gráfica de esta A medida contra la concentración de cada estándar. La concentración de la muestra se lee por interpolación.

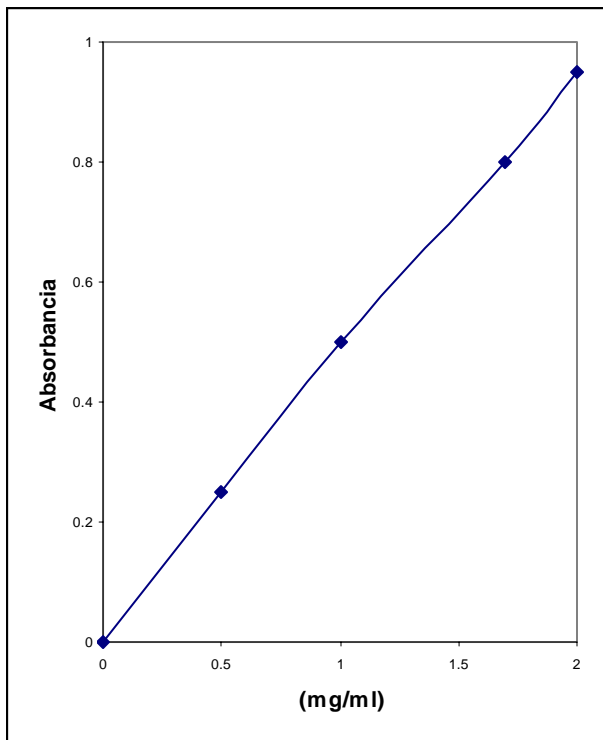


fig 1. Curva de calibración típica.

Si se obtiene absorbancia de una muestra mayor a la límite establecida por los estándares, se debe ampliar el rango de los estándares, o diluir la muestra hasta que su medición se encuentre dentro del rango.

Para el Ni a una longitud de onda igual a 232nm usando una flama de Aire-Acetileno, se tiene un límite de detección de .02mg/L, y el rango óptimo de concentración para determinación es de .3-10mg/L.

Cada diez muestras analizadas se debe volver a analizar una solución estándar para comprobar el funcionamiento correcto del instrumento. En cada determinación se debe también analizar un blanco que halla sido tardado de la misma manera que las muestras, que cuente con la misma matriz, a fin de detectar la presencia de impurezas o contaminantes.

II.III Método de Dimetilglioxamina

Digestión Ácida con ácido Nítrico – Ácido Sulfúrico.

Material

Digestión $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$

- 2 Matraces Erlenmeyer de 125 ml (lavados con ácido y enjuagados con agua)
- Perlas de ebullición
- 3 Matraces Aforado de 100ml
- Baño de vapor o parrilla de calentamiento con control de temperatura.
- Lentes de seguridad

Solución estándar de sulfato de Níquel

- Matraz Aforado de 1000ml
- Celdas de 1cm

- Espectrofotómetro ó fotómetro de filtro para usarse a 445 nm provisto de un paso de luz de un cm

Reactivos

Digestión $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$

- Ácido Nítrico Concentrado
- Ácido Sulfúrico Concentrado
- Indicador de Naranja de Metilo
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , 30%.

- Solución estándar de sulfato de Níquel
 - Disolver 447.9 mg de sulfato de níquel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua aforar 1000 ml en matraz aforado; 1 ml = 100 µg de Ni.

- HCL 1.0N
- Solución NaOH 6N
- Agua bromada: Agua destilada saturada con bromina
- Hidróxido de amonio, NH_4OH , concentrado.
- Solución de dimetilglioxima, sal disódica $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2$,
 - Disolver 1 g de dimetil glioxima sal disódica en 100 ml de agua
- Alcohol etílico al 95% $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
- Solución de tartrato de sodio, $\text{Na}_2 \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 - Disolver 10 g de tartrato de sodio en 90 ml de agua.
- Solución de hidróxido de sodio, NaOH, 6N.
- Ácido acético, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, concentrado
- Solución cupferrón.- $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$.:
 - Disolver 1 g de cupferrón en 100 ml de agua. Preparar cada vez que se use.

- Cloroformo CHCl_3 .
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$:
 - Disolver 10 g de clorhidrato de hidroxilamina en 90 ml de agua. Preparar diariamente.

Procedimiento.

Digestión HNO_3 - H_2SO_4

- Mezcle una cantidad apreciable de muestra (de 50 a 100ml) y transferir un a un matraz de 125ml.
- Si la muestra no esta acidificada, acidificar hasta el punto final del Naranja de Metilo con H_2SO_4 concentrado.
- Añadir 5 ml de HNO_3 Concentrado, 2 ml de H_2O_2 y perlas de ebullición.
- Calentar hasta realizar una ebullición lenta y se logre la evaporación hasta tener un volumen de entre 15 y 20ml. (SE DEBE LLEVAR A CABO EN CAMPANA DE EXTRACCIÓN)
- Añadir 5 ml de HNO_3 Concentrado
- Y 10 ml H_2SO_4 concentrado.
- Evaporar la solución hasta que aparezcan los densos humos blancos derivados de la formación de SO_3 .
- Caliente hasta remover todo el HNO_3 formado antes de continuar, esto sucede cuando la solución se aclara y no se aprecien ningunos humos cafés. NO DEJAR SECAR LA MUESTRA DURANTE LA DIGESTIÓN.
- Enfriar la muestra a temperatura ambiente y diluirla con agua hasta 50ml.
- Calentar hasta cerca del punto de ebullición para disolver lentamente las sales solubles
- Filtrar a través de un filtro de fibra de vidrio.
- Transfiera el filtrado un matraz volumétrico de 100 ml con 10 ml de agua, realizando varios lavados al matraz y agregándolos.
- Enfriar, Aforar a la marca y mezclar vigorosamente.
- Tomar porciones de esta muestra para realizar el análisis, que contengan de entre 50 y 250 μg de Ni

Preparación de la curva de Calibración.

- Pipetear porciones de la solución estándar de NiSO_4 en matraces aforados de 100ml

Tabla 2. Preparación de curva de calibración

ml Solución Estándar	μg de Ni
0	0
5	50
10	100
15	150
20	200

25	250
----	-----

- Agregar 25 ml de solución de HCl 1.0 N y 5 ml de agua bromada.
- Enfriar con una corriente de agua fría, agregar 10 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado.
- Agregar Inmediatamente 20 ml de la solución de dimetilglioxima sal disódica y 20 ml de alcohol etílico.
- Aforar con agua y mezclar.
- Dejar reposar por 10 minutos exactos y Medir Absorbancia a 445 nm, 20min después de preparar las muestras usando un blanco de referencia
- Trazar la curva de calibración graficando las absorciones espectrales contra sus respectivas concentraciones.

Tratamiento de la muestra

1. Tratamiento para separar hierro y cobre

- Tomar una porción de la muestra tratada por digestión $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, conteniendo entre 50 y 250 μg de Ni, y colocar en un embudo de separación.
- Añadir 10 ml de solución de tartrato de sodio, 2 gotas (0.1 ml) del indicador de anaranjado de metilo y gota a gota solución de NaOH 6 N hasta de vire del indicador de canela - amarillo.
- Agregar 1ml de ácido acético y enfriar colocando el embudo en una corriente de agua fría.
- Añadir 4 ml de la solución de cupferrón recién preparado.
- Adicionar 10 ml de cloroformo y mezclar bien.
- Dejar reposar para separar las fases y continuar agregando pequeñas cantidades de cupferrón hasta que se forme un precipitado blanco (que indica el exceso de cupferrón).
- Mezclar agitando el embudo, dejar que se separen las fases y desechar la capa de cloroformo.
- Extraer nuevamente con 10 ml de cloroformo y desecharlo.
- Agregar 1 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina, mezclar y dejar reposar 10 minutos y proceder a la separación del níquel.

2) Separación del Níquel.

- Agregar a la solución del embudo, 10 ml de la solución de dimetilglioxima sal disódica y mezclar.
- Agregar 10 ml de cloroformo y mezclar bien. Dejar reposar para que se separen las fases.
- Pasar la capa de cloroformo a un segundo embudo de separación y repetir esta operación con varias porciones de 10 ml de cloroformo hasta que este sea incoloro, almacene las extracciones de cloroformo en un embudo de separación.
- Desechar la capa acuosa.
- Agregar al embudo que contiene el cloroformo, 10 ml de solución de HCl 1.0 N. Mezclar bien y dejar reposar para separar las fases.

- Regresar la capa de cloroformo al primer embudo y lavar con 10 ml de solución de HCl 1.0 N.
- Agregar 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y desechar la capa de cloroformo.
- Transferir todas las porciones de HCl a un matraz volumétrico de 100 ml
- Dejar reposar por 10 minutos exactos y Medir Absorbancia a 445 nm, 20min después de preparar las muestras usando un blanco de referencia

Cálculos

Determinar la concentración de níquel en las muestras leyendo en la curva de calibración la concentración correspondiente a sus absorciones espectrales y aplicando la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{m g}}{\text{L}} \text{ de Ni} = \frac{\text{A}}{\text{B}} \times \frac{100}{\text{C}}$$

Donde:

A = Contenido de Ni leído en la curva de calibración, en μ g.

B = Volumen de muestra tomado para el análisis, en ml

C = Volumen de la porción tomada para el análisis (después de la digestión con ácido sulfúrico-ácido clorhídrico), en ml

II.IV Digestión usando el Equipo Digesdahl Hach.

La digestión de los metales también puede realizarse mediante el uso del equipo Hach Digesdahl, especial para realizar digestión. Este aparato está diseñado para realizar la digestión de una amplia variedad de muestras para la determinación de entre otras cosas de metales tales como el Níquel.



Fig.2 Digestor Hach Difsdahl

Materiales

Equipo de digestión DIGESDAHL
2 pipetas 5 mL
2 probetas de 50 mL
Lentes de seguridad
Protectores para dedos

Reactivos

H₂SO₄ concentrado
H₂O₂ 30%
H₂O desionizada

Tabla 3. Volúmenes para realizar mediciones en muestras líquidas

Ni esperado (mg/L) (mL)	Cantidad muestra (mL)	Volumen	análisis
0.5 - 3	40	10	
.2 - .12	20	5	
.8 - 47	10	2	
8 - 470	5	1	
80- 4700	1	0.5	

Tabla 4. Cantidades necesarias para realizar mediciones en muestras sólidos

Ni esperado (mg/Kg) (mL)	Cantidad muestra (mL)	Volumen	análisis
4-220	.5	20	
10-580	.4	10	
25-1500	.3	5	
200-11000	.2		1
750-45000	.1		
0.5			

Procedimiento para digestión de muestras líquidas acuosas

1. Transferir la cantidad adecuada de muestra al matraz de digestión y diluir a 25 mL, según la tabla 4. (mostrada anteriormente)
2. La muestra transferida no debe contener más de 0.5 g de material que no sea agua. En muestras que contengan más de 1% de sólidos se debe usar la fórmula:

vol.

muestra = $40 / \% \text{sólidos}$

3. Añadir 3 mL de H₂SO₄ concentrado (gr. esp. 1.84) al matraz de digestión.
4. Fijar el digestor en 440°C, después colocar la muestra y encender el sistema de extracción y neutralización, asegurándose de que existe succión en la columna.
5. Colocar el matraz de digestión, el peso metálico, la columna y el embudo. Calentar hasta que el H₂SO₄ ebulle. Si la muestra presenta espuma en el cuello del matraz, se debe reducir la temperatura a 335°C hasta evaporar toda el agua y después se regresa a la temperatura original.
6. Hervir durante 4 min., sin searla. Si se evapora completamente, se debe procesar otra muestra utilizando un volumen mayor de H₂SO₄ (paso3)
7. Si el H₂SO₄ no es visible en el matraz NO CONTINÚE. Añadir 10 mL de H₂O₂ 50% mediante el embudo de la columna. Si el contenido del matraz no queda incoloro, añadir incrementos de 5 mL de H₂O₂ hasta que la muestra sea incolora o no cambie de color. Si la muestra presenta espuma durante la adición del peróxido, se debe retirar todo y repetir la digestión con solo 2 mL de peróxido y después agregando los 8 mL restantes.
8. Después de la adición del peróxido, hervir un minuto sin secar la muestra, si esto llegara a suceder, se debe apagar el digestor. Enfriar y repetir con una muestra nueva.
9. Con los protectores para dedos, retirar el matraz de digestión del calentador y dejar que se enfríe. Después de que se ha enfriado por un minuto, se remueve la columna.
10. Diluir la muestra digerida a 70 ml con agua desionizada. Al principio, el agua desionizada debe agregarse muy lentamente.

11. cambie la temperatura del set point hasta 204°C.
12. Añadir 150ml de agua en un vaso de 400ml , coloque el vaso en el calentador de digestión. Coloque el matraz dentro del vaso y deje que hierva durante 15min.
13. Enfríe a temperatura ambiente y diluir hasta 100ml es decir la marca con agua desionizada. Mezcle bien.
14. Si la muestra presenta turbidez, filtre o espere hasta que sedimente y la parte superior de la muestra este clara.

Procedimiento para análisis de metales.

1. Medir con pipeta el volumen de análisis adecuado, señalado en la tabla 4, y agregarlo a un vaso de tamaño apropiado.
2. diluir hasta aproximadamente 20ml con agua desionizada
3. añada una gota de Solución Indicadora de 2,4 dinitrofenol
4. añadir una gota de 1N KOH y mezcle bien, meda el ph y siga agregando hasta tener un ph de entre 3.5 a 4
5. Seguir con procedimiento para análisis colorimétrico.

II.V Determinación de Níquel por el método PAN Usando el Colorímetro HACH DR/890.

Equipo

- Colorímetro HACH/DR890
- 2 Celdas para determinación
- Tapas para las celdas

Reactivos

- Polvo pftalato-fosfato 2 almuadillas por prueba No Catalogo. 21501-66
- Solución indicadora PAN 2ml No Catalogo. 21502-32
- Polvo EDTA 2 almuadillas por prueba No Catalogo. 7005-99
- Agua desionizada 10 ml

Procedimiento

1. Elija el programa 48, (Determinación de Níquel método PAN).Presionando la tecla PRGM (7) y al presionar 48 se despliega el letrero indicando mg/L, Ni .
2. vierta 25 ml de la muestra preparada en la celda
3. vierta en otra celda 25ml de agua desionizada
4. Añada el contenido del agente Pftalato- fosfato a cada celda, y mezclar bien
5. Aladir 1 ml de solución indicadora PAN al 3%, y mezcle bien.
6. Presicone TIMER ENTER. Y comenzará una reacción en un periodo de 15 min.
7. Después de que el timer suene, añada el contenido del agente EDTA y mezcle bien a fin de disolver perfectamente.
8. Coloque el blanco en el colorímetro en el porta celda, cubra la muestra con la capucha del colorímetro
9. Presione zero, El cursor se moverá a la derecha y después se desplegará 0.000 mg/L Ni
10. Coloque ahora la muestra en el porta celda del colorímetro, y cubrala
11. Presione READ. Entonces se desplegará el resultado en mg/L

Nota: El método calorimétrico en el HACH DR/890 determina concentraciones de Ni en un rango de 0 a 1 mg/L