



**ALUMINIO Y SUS ALEACIONES - DETERMINACIÓN DEL
MANGANESO - MÉTODO FOTOMÉTRICO (CANCELA A LA
NMX-W-036-1980)**

**ALUMINIUM AND ITS ALLOYS - DETERMINATION OF
MANGANESE - PHOTOMETRIC METHOD**

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece el método fotométrico para la determinación del manganeso en aluminio y aleaciones de aluminio.

Esta norma mexicana es aplicable para determinar contenidos de manganeso entre 0,005 % y 1,5 %.

Esta norma mexicana no se aplica completamente a los casos especiales de aleaciones con un contenido de silicio mayor que 10 % y un contenido de manganeso menor que 0,1 % (véase 9 Apéndice normativo).

En esta norma mexicana las aleaciones de aluminio que contengan estaño, antimonio, bismuto, zirconio, etc., no son tratadas.

2 PRINCIPIO O FUNDAMENTO

2.1 Ataque de la muestra con hidróxido de sodio, acidificación con ácidos sulfúrico y nítrico.

- 2.2 Oxidación de manganeso (II) a manganeso (VII) por medios de periodato de potasio (acidez de la solución sobre 3,5 N aproximadamente) en presencia de ácido fosfórico.
- 2.3 Medición fotométrica a una longitud de onda de 525 mm aproximadamente.

3 REACTIVOS Y MATERIALES

Para la preparación de las soluciones y durante el análisis usar agua bidestilada.

- 3.1 Agua libre de agentes reductores
 - 3.1.1 Calentar a ebullición agua acidificada con 10 ml por litro de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) agregar unos cristales de periodato de potasio (KIO_4) y continuar la ebullición por 10 min aproximadamente.
- 3.2 Hidróxido de sodio, 200 g/l en solución
 - 3.2.1 En un crisol de níquel disolver 200 g de hidróxido de sodio (NaOH) en agua, y después enfriar, llevar el volumen a 1 000 ml. Guardar la solución en un recipiente de plástico.
- 3.3 Solución de ácido sulfuroso
 - 3.3.1 Pasar una corriente de gas de dióxido sulfuroso (SO_2) a través del agua hasta alcanzar el punto de saturación.
- 3.4 Ácido sulfúrico, ρ 1,48 g/ml, solución 17,5 N aproximadamente.
 - 3.4.1 Cuidadosamente agregar 500 ml de ácido sulfúrico (ρ 1,84 g/ml) 35,6 N, a agua, enfriar y completar a un volumen de 1 000 ml.
- 3.5 Ácido sulfúrico, ρ 1,84 g/ml aproximadamente 35,6 N en solución.
- 3.6 Ácido nítrico, ρ 1,40 g/ml, solución 15 N aproximadamente.
- 3.7 Ácido fluorhídrico, solución al 40 % m/m (ρ aproximadamente 1,14 g/ml).
- 3.8 Solución de ácido fluorobórico
 - 3.8.1 En un frasco de plástico mezclar 800 ml de ácido bórico saturado en solución a 20°C con 200 ml de ácido fluorhídrico (véase inciso 3.7).

- 3.9 Acido fosfórico, ρ 1,71 g/ml, aproximadamente solución 45 N
- 3.10 Periodato de potasio, solución 50 g/l
- 3.10.1 Disolver 50 g de periodato de potasio (KIO_4) en agua, agregar 200 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y completarlo a un volumen de 1 000 ml con agua.
- 3.11 Nitrito de sodio, solución 20 g/l
- 3.11.1 Disolver 2 g de nítrito de sodio (NaNO_2) en poca agua y completarlo a un volumen de 100 ml.
- 3.12 Solución normal de manganeso, 1 g/l (1 ml contiene 1 mg de Mn) esta solución es preparada por uno de los siguientes métodos:
- 3.12.1 En un vaso de forma alta de capacidad adecuada (por ejemplo 400 ml) disolver 2,877 g de permanganato de potasio muy puro (KMnO_4) en 200 ml de agua aproximadamente y agregar 20 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4). Reducir la solución de permanganato, adicionando unos cristales de sulfito de sodio o peróxido de hidrógeno 36 % (m/m). Hervir la solución para eliminar el exceso de SO_2 ó H_2O_2 . Enfriar y transferir cuantitativamente a un matraz volumétrico de 1 000 ml, aforar con agua y mezclar.
- 3.12.2 En un vaso de forma alta de capacidad adecuada (por ejemplo 600 ml) disolver $1 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de manganeso electrolítico (pureza de 99,9 %) con 20 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y 80 ml de agua aproximadamente.
- Hervir la solución por unos minutos. Enfriar y transferir cuantitativamente a 1 000 ml, en un frasco volumétrico, aforar con agua y mezclar.
- NOTA.-** Quitar el manganeso electrolítico de cualquier óxido superficial colocando unos gramos del metal en un vaso de vidrio de aproximadamente 250 ml a 300 ml de capacidad, conteniendo 30 ml a 40 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y cerca de 100 ml de agua. Agitar y, después en pocos minutos, decantar la solución ácida e introducir en el vaso agua hidestilada. Repetir la decantación y lavar con agua hidestilada repetidamente algunas veces; luego colocar el manganeso metálico en acetona y agitar. Decantar la acetona, secar el metal en una estufa de aire caliente a 100°C durante 2 min y dejarlo enfriar en un desecador.
- 3.13 Solución normal de manganeso, 0,1 g/l (1 ml contiene 0,1 mg de Mn)

- 3.13.1 Transferir 100 ml de la solución normal de manganeso en un matraz volumétrico de 1 000 ml, aforar con agua y mezclar.

4 APARATOS

- 4.1 Equipo usual de laboratorio
- 4.2 Parrilla con placa conveniente provista de un agitador mecánico o magnético
- 4.3 Espectrofotómetro o
- 4.4 Absorciómetro fotoeléctrico

5 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- 5.1 Deben ser rebabas de no más de 1 mm de espesor, las muestras del laboratorio obtenidas por taladro o por molienda.

6 PROCEDIMIENTO

- 6.1 Espécimen de prueba
 - 6.1.1 Masa del espécimen de prueba: $1 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$.
- 6.2 Preparación de la curva de calibración
 - 6.2.1 Preparación de la solución de compensación (term 0).

- 6.2.1.1 En un crisol de platino, colocar 7 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y 8 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y evaporar a sequedad (sin calcinar). Agregar al residuo una pequeña cantidad de agua caliente. Agregar 8 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4), 2 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y 5 ml de ácido fosfórico (véase inciso 3.9). Transferir la solución a un recipiente de capacidad adecuada (por ejemplo 250 ml).

Diluir aproximadamente 70 ml con agua y continuar de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 6.2.3.

6.2.2 Preparación de las soluciones normales

- 6.2.2.1 Introducir en una serie de 6 vasijas de capacidad adecuada (por ejemplo 250 ml a 300 ml), respectivamente: 1,0 ml – 2,0 ml – 5,0 ml – 10,0 ml – 15,0 ml y 20,0 ml de solución de manganeso estándar (véase inciso 3.13), correspondientes respectivamente a 0,1 mg – 0,2 mg – 0,5 mg – 1,0 mg – 1,5 mg y 2 mg de manganeso. Para cada recipiente agregar 15 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4), 10 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y 5 ml de ácido fosfórico (véase inciso 3.9) y completar a un volumen de 70 ml con agua aproximadamente.

6.2.3 Desarrollo del color

- 6.2.3.1 Colocar los recipientes especificados en los incisos 6.2.1 y 6.2.2 sobre una parrilla con placa caliente, ajustada con un agitador y poner la solución a hervir (agitando por medio de un agitador magnético o mecánico durante el calentamiento y durante la ebullición evitando salpicaduras), luego agregar a cada solución 10 ml de solución de periodato de potasio (véase inciso 3.10) y continuar hirviendo hasta que se desarrollen los colores característicos.

- 6.2.3.2 Hervir por otros 5 min (15 min a 30 min si la concentración de manganeso es menor o igual a 0,2 mg de manganeso en 100 ml de solución). Enfriar en un cuarto refrigerado, transferir la solución en diferentes matraces volumétricos, previamente lavados con agua tratada (véase inciso 3.1) y completar el volumen aforando con agua tratada (véase inciso 3.1).

6.2.4 Mediciones fotométricas

6.2.4.1 Llevar a cabo las mediciones (fotométricas usando el espectrofotómetro (véase inciso 4.3) a una longitud de onda de cerca de 525 m o en el absorciómetro fotoeléctrico (véase inciso 4.4), usando un filtro adecuado después de haber ajustado el instrumento a cero de absorbencia con agua(Δ_{Ec}). Después destruir el ácido permangánico con 2 gotas de solución de nitrito de sodio (véase inciso 3.11) y repetir la medición (Δ_{Ed}). En dirección hasta obtener el valor de la absorbencia debida a el manganeso introducido, calcular para cada dilución las diferencias.

$$(\Delta_{Ec} - \Delta_{Ed}) - (\Delta_{Tc} - \Delta_{Td})$$

donde:

Δ_{Tc} y Δ_{Td} son los valores de absorbencia correspondiente a el término 0, coloreado y decolorado.

6.2.5 Trazado de la carta de calibración

6.2.5.1 Trazar una gráfica conteniendo, por ejemplo, como abscisas las cantidades de manganeso, en miligramos, contenidos en 100 ml de solución normal y los correspondientes valores de absorbencia en las ordenadas.

6.3 Prueba en blanco

6.3.1 Paralelo al análisis y usando la misma técnica, llevar a cabo una prueba en blanco.

6.3.2 En un crisol de platino, colocar 8 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y 12 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y evaporar a sequedad (sin calcinar). Poner sobre el residuo una pequeña cantidad de agua tibia, agregar 2 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y 18 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4). Transferir la solución a un recipiente de capacidad adecuada (por ejemplo 250 ml a 300 ml). Adicionar 40 ml de la solución de hidróxido de sodio (véase inciso 3.2) y mezclar. Calentar hasta que la solución obtenida se clarifique, enfriar, agregar 5 ml de ácido fosfórico (véase inciso 3.9) y diluir hasta 70 ml con agua. Continuar desde este punto, de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 6.4.2.

- 6.4 Determinación
- 6.4.1 Preparación del espécimen de prueba
- 6.4.1.1 Colocar el espécimen de prueba en un recipiente de platino de capacidad adecuada (por ejemplo 100 ml) y agregar en pequeñas cantidades 40 ml de la solución de hidróxido de sodio (véase inciso 3.2). Cubrir el recipiente con una tapa de platino y calentar suavemente para facilitar el ataque. Quitar la tapa suavemente y evaporar con cuidado hasta una consistencia pastosa. Enfriar, lavar la tapa y las paredes del recipiente con la más pequeña cantidad posible de agua tibia (por ejemplo 30 ml) y calentar suavemente. Transferir la solución alcalina a un vaso de vidrio de capacidad adecuada (por ejemplo 250 ml a 300 ml) conteniendo 30 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y 10 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6). Cuidadosamente lavar el recipiente de platino y la tapa con agua tibia y adicionar los lavados a la solución ácida contenida en el vaso de vidrio.
- 6.4.1.2 Si el hidróxido de manganeso se separa y se adhiere a las paredes del recipiente de platino, transferir dentro del recipiente una pequeña solución ácida, adicionar varias gotas de la solución de ácido sulfuroso (véase inciso 3.3) y mezclar. Luego otra vez transferir la solución en el vaso de vidrio y lavar el recipiente de platino con agua tibia.
- 6.4.1.3 Concentrar la solución a un volumen de aproximadamente 65 ml si el contenido de manganeso es menor que 0,1 %.
- 6.4.1.4 Para la determinación del contenido de manganeso mayor de 0,1 % transferir la solución a un matraz volumétrico de 100 ml a 250 ml, dependiendo del contenido de manganeso. Enfriar a 20°C, llevarlo a el volumen y mezclar. Dependiendo del contenido de manganeso supuesto, la dilución de la solución principal, la alícuota debe tomarse y las correspondientes cantidades de los reactivos, deben ser adicionados por la alícuota que esta dada en la tabla 1.

TABLA 1.- Cantidades de la muestra de prueba para contenidos supuestos de manganeso

Contenido de manganeso supuesto	Volumen de solución principal	Volumen de alícuota tomada	Masa correspondiente al espécimen de prueba	Volumen de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4)	Volumen de ácido nítrico (véase inciso 3.6)
%	ml	ml	ml	ml	ml
0,005 8 a 0,1	--	Total	1	--	--
0,1 a 0,4	100	50	0,5	5	5
0,4 a 1	250	50	0,2	10	5
1 a 1,5	250	25	0,1	10	5

6.4.2 Desarrollo del color

6.4.2.1 En un recipiente de capacidad adecuada (por ejemplo 250 ml) introducir la alícuota tomada y las correspondientes cantidades del ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y el ácido nítrico (véase inciso 3.6) (para contenidos de manganeso abajo de 0,1 % desarrollar la reacción del color en el recipiente en el cual la solución principal fue preparada). Adicionar 5 ml de ácido fosfórico (véase inciso 3.9), diluir a 70 ml aproximadamente con agua, luego colocar el recipiente sobre una placa caliente conveniente con un agitador y llevar la solución a hervir (agitar por medio de un agitador mecánico o magnético durante el calentamiento y durante la ebullición evitar el salpicado). Luego adicionar 10 ml de la solución de periodato de potasio (véase inciso 3.10) y continuar hirviendo hasta el desarrollo del color característico.

6.4.2.2 Hervir por otros 5 min (15 min a 30 min si la cantidad de manganeso presente es menor o igual a 0,2 mg). Enfriar en un cuarto refrigerado. Transferir la solución a un frasco volumétrico de 100 ml previamente enjuagado con agua (véase inciso 3.1) y completar hasta el aforo con agua tratada (véase inciso 3.1).

6.4.3 Mediciones fotométricas

6.4.3.1 Llevar a cabo las mediciones fotométricas de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 6.2.4, después de haber ajustado el instrumento a una absorbancia cero con agua (Δ_{Ec}). Después destruir el ácido permangánico con 2 gotas de la solución de nitrito de sodio (véase inciso 3.11) y repetir la medición (Δ_{Ed}). La diferencia entre estos dos valores da la absorbancia real del ácido permangánico.

- 6.4.3.2 Al mismo tiempo, y bajo las mismas condiciones llevar a cabo las mediciones fotométricas relativas a la solución de prueba en blanco.
- 6.4.3.3 La absorbancia real del manganeso de la solución de prueba, está dada por la diferencia.

$$(\Delta_{Ec} - \Delta_{Ed}) - (\Delta_{Bc} - \Delta_{Bd})$$

donde:

Δ_{Bc} y Δ_{Bd} son los valores de absorbancia correspondientes a la solución de prueba en blanco, coloreada y decolorada.

7 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

- 7.1 Por medio de la gráfica de calibración, determinar la masa de manganeso, en miligramos correspondientes a los valores de la medición fotométrica de la solución de prueba.
- 7.2 Para calcular el contenido de manganeso como porcentaje en masa, se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Mn \% (m/m)} = \frac{m_1 \times R}{10 m_0}$$

donde:

m_0 es la masa de la porción de prueba en miligramos;
 m_1 es la masa en miligramos del manganeso encontrado en la alícuota de la solución de prueba, y
R es la proporción de el volumen de la solución de prueba a el volumen de la alícuota tomada por la reacción del color.

8 INFORME DE LA PRUEBA

- 8.1 El informe de la prueba debe incluir la siguiente información:
 - 8.1.1 Referencia al método usado.
 - 8.1.2 El resultado y el método de expresión usado.
 - 8.1.3 Cualquier característica notada durante la determinación.
 - 8.1.4 Cualquier operación no especificada en esta norma o alguna opción que pudiera afectar los resultados.

9 APÉNDICE NORMATIVO

Casos especiales de aleaciones de aluminio con contenido de silicio mayores que el 10 % y contenidos de manganeso menores que 0,1 %

- 9.1 Principio
 - 9.1.1 Cuando el contenido de silicio es mayor del 10 %, éste es separado como sílice durante la reacción del desarrollo del color en toda la porción de prueba (1 g). La muestra es luego atacada por una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y fluorobórico, el residuo es filtrado por separado y el manganeso presente en él, es recobrado.
- 9.2 Modificaciones al método general
 - 9.2.1 Reemplazar 6.3 con lo siguiente:

Paralelo al análisis y usando la misma técnica, llevar a cabo una prueba en blanco. En un crisol de platino, colocar 8 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y 12 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y evaporar a sequedad (sin calcinar). Poner sobre el residuo una pequeña cantidad de agua fría, agregar 2 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6), 8 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4) y 2 ml de ácido fluorobórico (véase inciso 3.8). Transferir la solución a un recipiente de capacidad adecuada (por ejemplo: 250 ml a 300 ml), agregar 5 ml de ácido fosfórico (véase inciso 3.9) y diluir con 70 ml aproximadamente con agua. Continuar desde este punto de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 6.4.2.

9.2.2 Reemplazar 6.4.1 con lo siguiente:

Colocar el espécimen de prueba en un recipiente de capacidad adecuada (por ejemplo 250 ml a 300 ml) y agregar 20 ml de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4), 10 ml de ácido nítrico (véase inciso 3.6) y 2 ml de ácido fluorobórico (véase inciso 3.8). Calentar suavemente hasta la disolución completa del espécimen de prueba; una vez que la reacción sea terminada, calentar hasta que hierva para eliminar los humos nitrosos.

Diluir la solución aproximadamente 50 ml con agua tibia, agregar un poco de papel filtro remojado y calentar por algunos minutos. Filtrar el residuo sobre un filtro de textura cerrada y lavar con agua tibia, colectando el filtrado en un recipiente de 200 ml a 300 ml de capacidad. Introducir el filtro con su contenido en un crisol de platino y calcinar moderadamente de 500°C a 600°C hasta que la combustión del papel filtro sea completo. Permitir su enfriamiento, agregar algunas gotas de ácido sulfúrico (véase inciso 3.5), 2 ml a 5 ml de ácido fluorhídrico (véase inciso 3.7) y finalmente ácido nítrico (véase inciso 3.6), gota por gota, hasta que la solución empiece a clarear. Evaporar a sequedad.

Calcinar moderadamente, luego poner el residuo en una poca de agua tibia, la cuál le ha sido agregada unas pocas gotas de ácido sulfúrico (véase inciso 3.4).

Calentar hasta la completa disolución, filtrar si es necesario y agregar la solución obtenida a la solución principal.

Concentrar la solución a 65 ml aproximadamente, agregar 5 ml de ácido fosfórico (véase inciso 3.9).

Continuar desde este punto de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 6.4.2.

10 BIBLIOGRAFÍA

- | | |
|------------------|---|
| NOM-008-SFI-2002 | Sistema general de unidades de medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002. |
| NMX-W-036-1980 | Aluminio y sus aleaciones - Determinación del manganeso - Método fotométrico. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de junio de 1980. |

ISO 4200-1991

Plain end steel tubes, welded and seamless – General tables of dimensions and masses per unit length (norma cancelada).

11 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

México D. F., a

MIGUEL AGUILAR ROMO
DIRECTOR GENERAL

AVA/AFO/DLR/MRG

NMX-W-036-SCFI-2003

**ALUMINIO Y SUS ALEACIONES - DETERMINACIÓN DEL
MANGANESO - MÉTODO FOTOMÉTRICO (CANCELA A LA
NMX-W-036-SCFI-1980)**

**ALUMINIUM AND ITS ALLOYS DETERMINATION OF
MANGANESE PHOTOMETRIC METHOD**

PREFACIO

En la elaboración de la presente norma mexicana participaron las siguientes empresas e Instituciones:

- ALCOMEX, S.A.
- ALMEXA ALUMINIO, S.A. DE C.V.
- ALUMINIO Y DERIVADOS DE VERACRUZ, S.A. DE C.V.
- ALUMEX, S.A. DE C.V.
- ALUMINIO EXTRUIDO EXTRAL, S.A. DE C.V.
- ALUQUÍMICOS, S.A. DE C.V.
- ASOCIACIÓN DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, A.C. (ANCE)
- ANODIZADO INDUSTRIAL Y ARTÍSTICO, S.A. DE C.V.
- CINVESTAV DE QUERÉTARO
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES
- CUPRUM, S.A. DE C.V.
- INDALUM, S.A. DE C.V.
- INSTITUTO MEXICANO DEL ALUMINIO, A.C.
- INDUSTRIA MEXICANA DEL ALUMINIO, S.A. DE C.V.
- INDUSTRIAL SANTA CLARA, S.A. DE C.V.

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo		Página
1	Objetivo y campo de aplicación	1
2	Principio o fundamento	1
3	Reactivos y materiales	2
4	Aparatos	4
5	Preparación de la muestra	4
6	Procedimiento	4
7	Expresión de los resultados	9
8	Informe de la prueba	10
9	Apéndice	10
10	Bibliografía	11
11	Concordancia con normas internacionales	12