



NORMA MEXICANA

NMX-W-165-SCFI-2015

**PRODUCTOS DE COBRE Y SUS ALEACIONES – MÉTODOS
DE PRUEBA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA PUREZA
(ANÁLISIS QUÍMICO)**

*COOPER AND COOPER ALLOYS PRODUCTS – DETERMINATION
OF PURITY (CHEMICAL ANALYSIS) TEST METHODS*



NMX-W-160-SCFI-2015

PREFACIO

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

- CENTRO DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN DE PRODUCTOS, A.C.
- INDUSTRIAS UNIDAS S.A. DE C.V. DIVISIÓN TUBOS
- INDUSTRIAS UNIDAS S.A. DE C.V. DIVISIÓN COBRE Y ALEACIONES
- NACIONAL DE COBRE PLANTA COBRECCEL CELAYA
- NACIONAL DE COBRE PLANTA CUPRO SAN LUIS
- NACIONAL DE COBRE PLANTA VALLEJO
- PROCOBRE CENTRO MEXICANO DE PROMOCIÓN DEL COBRE A.C.
- PRODUCTOS NACOBRE S.A. DE C.V.

ÍNDICE DEL CONTENIDO

NÚMERO DE CAPÍTULO		Página
1	Objetivo y campo de aplicación	1
2	Definiciones	2
3	Métodos de análisis	3
3.1	Rayos X	3
	Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn	
3.2	Emisión óptica	5
	Al, As, Bi, Co, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S, Se, Sn, Te, Zn	
3.3	Absorción atómica	7
	Al, As, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn	
3.4	Absorción atómica	11
	Cadmio	
3.5	Infrarrojo O2	18
3.6	Infrarrojo C, S,	21
4	Métodos de análisis alternos	23
4.1	Aluminio como elemento aleante, por método volumétrico	23
4.2	Antimonio por método de espectrometría, Rhodamina B	27
4.3	Arsénico por método de destilación	31
4.4	Arsénico por método fotométrico	33
4.5	Bismuto por método de espectrometría con dietilditiocarbamato	36
4.6	Cromo por método de titulación	43
4.7	Estaño por método fotométrico	47
4.8	Estaño por método espectrométrico	49
4.9	Estaño como elemento aleante por método volumétrico	54
4.10	Fierro por método espectrofotométrico 1,10 fenantrolina	58
4.11	Fósforo por método fotométrico	62
4.12	Fósforo por método del Technicon-Autoanalizador	64
4.13	Manganeso por método espectrofotométrico	66
4.14	Manganeso por método fotométrico	70
4.15	Níquel por método espectrofotométrico con dimetilglioxima	71
4.16	Níquel por método fotométrico	74
4.17	Níquel por método gravimétrico	75
4.18	Níquel por método de titulación	78
4.19	Plomo y Cobre por método de electrólisis	84
4.20	Silicio por método gravimétrico	87



NMX-W-160-SCFI-2015

5	SECRETARÍA DE ECONOMÍA Informe de prueba	91
6	Vigencia	91
7	Bibliografía	91
8	Concordancia con normas internacionales	93



NMX-W-160-SCFI-2015

NORMA MEXICANA

NMX-W-165-SCFI-2015

PRODUCTOS DE COBRE Y SUS ALEACIONES - MÉTODOS DE PRUEBA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA PUREZA (ANÁLISIS QUÍMICO)

COOPER AND COOPER ALLOYS PRODUCTS - DETERMINATION OF PURITY (CHEMICAL ANALYSIS) TEST METHODS

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece los métodos de ensayo para realizar los análisis químicos de los elementos contenidos en los productos de cobre y sus aleaciones.

Estos métodos son aplicables a productos de cobre y sus aleaciones tales como tubos, lingotes, muestras de fundición, barras, perfiles, conexiones, alambre, lámina, etc.

La Dirección General de Normas de la Secretaría de Economía aprobó la presente norma, cuya declaratoria de vigencia fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el: 14 de julio del 2015.

2 DEFINICIONES

- 2.1 Aleación:** una sustancia metálica que consiste en una mezcla de los elementos metálicos básicos (el elemento que predomina en masa) y otros elementos tales como elementos de aleación e impurezas.
- 2.2 Elemento de aleación:** Los elementos metálicos o no metálicos añadido a o retenido por un metal básico para el propósito de dar que el metal ciertas propiedades especiales.
- 2.3 Impureza:** Los elementos metálicos o no metálicos presentes, pero que no se añaden intencionadamente o retenida por un metal.
- 2.4 Lingote:** Un producto en bruto fundido en una forma adecuada sólo para volver a fundirse principalmente para la producción de cobre y aleaciones de cobre.
- 2.5 Forjado:** Un término general para productos obtenidos mediante procesos de deformación plástica calientes y / o fríos, tales como extrusión, forja, laminación en caliente, laminado o estirado, ya sea exclusivamente o en combinación frío.
- 2.6 Licor madre:** es una solución concentrada a partir de la cual se obtiene el producto.
- 2.7 Solución madre:** es la solución concentrada de la cual se derivan nuevas disoluciones con concentración menor.
- 2.8 Solución patrón:** es la disolución de una sustancia utilizada como referencia al momento de hacer una valoración o estandarización.
- 2.9 Solución:** es una mezcla homogénea a nivel molecular o iónico de dos o más sustancias, que no reaccionan entre sí, cuyos componentes se encuentran en proporción.
- 2.10 Homogeneización:** Un proceso en el cual un metal o una aleación se calienta durante un período a una temperatura alta para eliminar o disminuir la segregación química por difusión.

3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.1 ALUMINIO, ARSÉNICO, COBRE, FIERRO, MANGANESO, NÍQUEL, PLOMO, ESTAÑO, ZINC, (COMO IMPUREZAS O COMPONENTES DE LA ALEACIÓN DE COBRE) POR MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X

3.1.1 Fundamento

La espectrometría de rayos X es un método instrumental de análisis no destructivo, en el cual un haz primario irradia una muestra sólida, excitando a cada elemento químico a emitir sus líneas espectrales que tienen longitudes de onda o energías características con intensidades relativas a su concentración.

3.1.2 Material y equipo

3.1.2.1 Material

- Material de referencia
- Material de referencia certificado
- Lijas de banda o disco, de grano grueso y fino

3.1.2.2 Equipo

- Espectrómetro de Rayos X, equipado con porta-muestras
- Pulidora/desbastadora

3.1.3. Procedimiento

3.1.3.1 Preparación de muestras

Las muestras de prueba así como el material de referencia deben ser preparadas exactamente de la misma manera. La superficie a ser expuesta al haz de rayos X debe estar limpia, uniforme y con acabado fino, lo cual se logra desbastando

la muestra con lija de grano fino (cuando es necesario, dar un previo desbaste burdo en pulidora o desbastadora con lija de grano grueso), es importante asegurar que las muestras no tengan más de un plano superficial.

La consistencia en la preparación del material de referencia y especímenes de prueba es esencial para asegurar resultados reproducibles.

3.1.3.2 Preparación del equipo de Rayos X

La preparación y operación del espectrómetro será de acuerdo con las instrucciones del fabricante, usando los parámetros específicos dados para el método (elemento, línea analítica, cristal, detector, colimador, localización del "background" o corrección de fondo cuando es necesario, posición del goniómetro para el escaneo del espectrómetro, flujo de gas).

3.1.3.3 Calibración del equipo

Usar las condiciones dadas en 3.1.3.2, para medir una serie de muestras de calibración que abarquen los rangos de concentración requeridos para realizar la curva analítica.

Debe prepararse una curva analítica para cada tipo de aleación o material.

3.1.3.4 Verificación

Analizar muestras de verificación para comprobar si las lecturas obtenidas en la curva analítica están dentro de los límites establecidos y si es necesario, recalibrar.

Es importante medir las muestras de verificación siempre que el gas u otro componente del espectrómetro ha sido cambiado y recalibrar si es necesario.

3.1.3.5 Análisis

Colocar la muestra de ensayo en el portamuestra destinado y éste en la cámara del espectrómetro.

Exponer la muestra a la radiación de acuerdo a la sección 3.1.3.2.

3.1.4 Resultados

Las intensidades resultantes para cada elemento contenido en la muestra pueden estar programadas en una computadora para convertirlas directamente en concentración.

Cuando sea el caso, comparar las intensidades obtenidas con las intensidades de la curva analítica para determinar manualmente la concentración de cada elemento.

3.2 ALUMINIO, ARSÉNICO, BISMUTO, COBALTO, FIERRO, MANGANESO, NÍQUEL, FÓSFORO, PLOMO, AZUFRE, SELENIO, ESTAÑO, TELURIO, ZINC (COMO IMPUREZAS O COMPONENTES DE LA ALEACIÓN DE COBRE) POR MÉTODO DE EMISIÓN ÓPTICA

3.2.1 Fundamento

Se basa en aportar una descarga eléctrica a una muestra metálica, los electrones de los elementos presentes son excitados y al regresar a su estado basal emiten cierta cantidad de luz proporcional a la concentración de los elementos en la muestra.

3.2.2 Material y equipo.

3.2.2.1 Material

- Muestras de calibración
- Estándares o materiales de referencia certificado
- Estándares o material de referencia
- Cepillo de limpieza

3.2.2.2 Equipo

- Espectrómetro de emisión óptica
- Torno
- Desbastadora
- Lija



3.2.3 Procedimiento

3.2.3.1 Preparación de muestras

Las muestras de prueba y material de referencia se deben preparar exactamente de la misma manera.

Con el torno o desbastadora, maquinarse la superficie de la muestra hasta obtener una superficie plana y uniforme libre de poros.

3.2.3.2 Preparación del equipo

La preparación y operación del espectrómetro será de acuerdo con las instrucciones del fabricante, usando los parámetros específicos dados en su método.

3.2.3.3 Calibración del equipo

Usando las condiciones dadas en 4.2.3.2, medir una serie de estándares que abarquen los rangos de concentración requeridos para verificar la curva analítica.

3.2.3.4 Verificación

Analizar muestras de verificación para comprobar si las lecturas están dentro de los límites establecidos y si es necesario, recalibrar.

3.2.3.5 Análisis

Colocar la muestra de ensayo en el stand del equipo e iniciar el análisis de acuerdo a la sección.

3.2.4 Resultados

La concentración de los elementos puede aparecer directamente en la pantalla de una computadora programada.

3.3 ALUMINIO, ARSÉNICO, FIERRO, MANGANESO, NÍQUEL, PLOMO, ESTAÑO, ZINC (COMO IMPUREZAS O COMPONENTES DE LA ALEACIÓN DE COBRE) POR MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

3.3.1 Fundamento

La espectrometría de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento "metálico" determinado en una muestra, se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda.

3.3.2 Reactivos, material y equipo

Reactivos:

- Ácido para disolución grado reactivo:
Ácido Nítrico
Ácido Clorhídrico
Ácido Fluorhídrico
- Hidróxido de sodio grado reactivo

Material:

- Pipetas volumétricas
- Matraces volumétricos

Equipo:

- Espectrómetro de Absorción Atómica
- Balanza analítica

3.3.3 Procedimiento

La precisión del análisis por absorción atómica está influenciada por varios factores: preparación adecuada de las soluciones de prueba, apropiada selección

y preparación de las soluciones de calibración y los factores relacionados al instrumento, tales como adecuada secuencia de calibración y de medición de la solución de prueba, y la correcta interpretación de la respuesta del instrumento.

Dado que el espectrofotómetro de absorción atómica varía en su sensibilidad para un elemento específico, los rangos de concentración para las soluciones de prueba y soluciones de calibración dadas en cada método deben ser consideradas solo como guía para análisis. Cuando se conoce el rango óptimo de concentración, preparar las soluciones de calibración basadas en ese conocimiento.

3.3.3.1 Preparación de las soluciones de calibración.

Usualmente cuando se calibra un instrumento, se preparan previamente las soluciones stock del analito de interés. A partir de estas soluciones, se toman alícuotas por transferencia con pipetas o por peso y son diluidas en frascos volumétricos, siendo éstas soluciones empleadas para la calibración del instrumento en el rango de concentración de interés.

Preparación.- Preparar la solución stock disolviendo una cantidad del elemento de interés exactamente pesada o la cantidad estequiométricamente apropiada del compuesto del elemento, en ácido, base o agua y diluir a un volumen conocido en un matraz volumétrico calibrado de la capacidad requerida.

3.3.3.2 La solución stock debe considerarse una solución estándar stock si se siguen las siguientes condiciones:

- a) El elemento de interés o su compuesto es como mínimo 99.9% puro y ésta pureza es confirmada con un procedimiento analítico apropiado o que el proveedor del estándar sea reconocido nacional o internacionalmente tal como NIST.
- b) El elemento o compuesto es pesado en una balanza analítica calibrada.
- c) Disolver con el ácido apropiado. Ver tabla 1.
- d) La solución es diluida en un matraz volumétrico calibrado.
- e) La solución estándar stock es almacenada sólo un período tiempo.
- f) La concentración ha sido verificada previamente por el usuario o el proveedor.

TABLA 1. Disolución de Estándares.

ELEMENTO	MATERIAL ESTÁNDAR RECOMENDADO	PESAR CON PRECISIÓN DE 0.0001 g	ADICIONAR ÁCIDO*	AFORAR A 1 L
Al	Granalla o alambre de Aluminio de pureza de 99.99%	1.0000	20 ml de HCl (puede agregar una traza de sal de mercurio como catalizador de la reacción)	Con agua destilada
As	As ₂ O ₃ pureza 99.99%	1.3203	20 ml de NaOH al 20% y neutralizar con HNO ₃	Con agua destilada
Fe	Granalla o alambre de Hierro de pureza 99.9% mínimo	1.0000	20 ml de HCl 1:1	Con agua destilada
Mn	Granalla o alambre de Manganeso de pureza 99.99%	1.0000	20 ml de HNO ₃ 1:1	Con agua destilada
Ni	Granalla o alambre de Níquel de pureza 99.99%	1.0000	20 ml de HNO ₃ 1:1	Con agua destilada
Pb	Granalla o alambre de Plomo de pureza 99.9% mínimo	1.0000	20 ml de HNO ₃ 1:1	Con agua destilada
Sn	Estaño de pureza 99.9% mínimo	1.0000	100 ml de HCl concentrado	Con HCl 1:9
Zn	Zinc de pureza 99.99%	1.0000	40 ml de HCl 1:1	Con agua destilada

* Después de agregar el ácido para disolución, calentar en plancha caliente hasta disolución completa. Con el aforo a 1 L, se obtiene una solución de 1,000 mg/L ó 1,000 ppm del elemento de interés.

NOTA: En el caso de comprar estándares en solución, seguir las instrucciones del fabricante.

3.3.3.3 Preparación del equipo

La selección óptima de los parámetros de operación del espectrómetro de absorción atómica varía de acuerdo al instrumento usado, por lo que se debe seleccionar los parámetros recomendados por el fabricante del instrumento.

3.3.3.4 Calibración

Solución de la muestra de ensayo. Esta solución contiene los ácidos y otras adiciones hechas en la preparación de la solución de la muestra de ensayo:

TABLA 2. Disolución de Muestras.

Peso de muestra	1 g	1 g
Material	Cobre puro y sus aleaciones	Latones con Estaño
Ácido para disolución	20 ml de ácido nítrico 1:1	20 ml de ácido nítrico 1:1 + 5 gotas de ácido fluorhídrico
Calentar en parrilla caliente hasta disolución, enfriar y aforar a 100 ml en matraz volumétrico.		

Soluciones de calibración. Estas soluciones espaciadas en concentración del analito son preparadas de acuerdo a la tabla 1 y el número de soluciones de calibración puede ser determinado por el usuario según la aplicación. Es común una curva de calibración sin seria curvatura.

3.3.3.5 Medición. Ajuste del instrumento

Seleccionar los parámetros de 4.3.3.3, dejar aspirar agua hasta que el instrumento alcance equilibrio térmico.

Aspirar una solución de calibración de alta concentración y ajustar parámetros para obtener una absorción óptima.

Realizar una curva de calibración con las soluciones de calibración. Determinar la concentración del analito de interés en la solución de la muestra de ensayo.

3.3.4 Resultados

Si el instrumento cuenta con microprocesador o computadora para cálculo de resultados, el resultado obtenido se lee directamente en pantalla.

3.4 CADMIO POR MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

3.4.1 Principio

Disolución de la muestra en mezcla de ácido nítrico y fluorobórico. Después de la disolución total, aspiración de la solución de prueba a una llama de aire-acetileno, y la determinación del contenido de cadmio por medición espectrométrica de la línea de absorción emitida en 228.8 nm por una lámpara de cátodo hueco de cadmio.

3.4.2 Reactivos

Durante el análisis, a menos que se indique lo contrario, utilice sólo reactivos de grado analítico reconocido y agua destilada o agua de pureza equivalente.

3.4.2.1 Ácido fluorobórico-nítrico, reactivo de ataque.

Mezcla 300 ml de una solución de ácido bórico 40 g/l, 30 ml de una solución de ácido fluorhídrico, al 40% (V/V), 500 ml de ácido nítrico, densidad 1.4 g/ml y 150 ml de agua.

3.4.2.2 Solución base de cobre, 20 g/l.

Transferir 20 g de cobre libre de cadmio a un vaso de precipitado de 1000 ml de politetrafluoroetileno, polipropileno o polietileno de baja presión. Añadir 800 ml del reactivo de ataque (3.4.2.1), calentar hasta que se disuelva el cobre, luego hervir hasta eliminar vapores nitrosos. Si utilizó vasos de polietileno o polipropileno, utilizar un baño de agua para calentar. Dejar enfriar y transferir la solución a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar y mezclar.

50 ml de esta solución contiene 1 g de cobre, y 40 ml de la mezcla de ácido nítrico-fluorobórico (3.4.2.1).

3.4.2.3 Cadmio, solución patrón correspondiente a 1.000 g de Cd por litro.

Pesar, con exactitud de 0.0001 g, 1.000 gramo de cadmio metálico (pureza, \geq 99,99%). Transferir a un vaso de precipitados de 250 ml. Añadir 10 ml de agua y 5 ml de ácido nítrico, densidad 1.4 g/ml. Tapar el vaso y calentar suavemente (si es necesario) hasta que el cadmio se disuelva. Hervir suavemente hasta eliminar vapores nitrosos, luego dejar enfriar. Transferir la solución a un matraz volumétrico de 1 000 ml, aforar y mezclar.

1 ml de esta solución patrón contiene 1 mg de Cd.

3.4.2.4 Cadmio, solución patrón correspondiente a 0.050 g de Cd por litro.



Colocar 50.0 ml de la solución patrón de cadmio (3.4.2.3) en un matraz aforado de 1 000 ml. Aforar y mezclar.
1 ml de esta solución contiene 50 microgramos de Cd.

3.4.2.5 cadmio, solución patrón correspondiente a 0.005 g de Cd por litro.
Colocar 100.0 ml de la solución patrón de cadmio (3.4.2.4) en un matraz aforado de 1 000 ml. Aforar y mezclar.
1 ml de esta solución contiene 5 microgramos de Cd.

3.4.3 Aparatos

Aparatos normales de laboratorio.

3.4.3.1. Vasos de precipitados de politetrafluoretileno, polipropileno o polietileno de 250 ml.

3.4.3.2. Bureta, con graduación de 0.05 ml.

3.4.3.3. Espectrómetro de absorción atómica, equipado con un quemador de aire-acetileno.

3.4.3.4. Lámpara de cátodo hueco de cadmio.

3.4.3.5. Suministro de aire comprimido

3.4.3.6. Cilindro de acetileno.

3.4.4 Muestras

3.4.4.1 Muestra de prueba

La muestra deberá estar en forma de finas virutas o rebabas, obtenidas mediante fresado o barrenado, con un espesor máximo de 0.5 mm

3.4.5 Procedimiento

3.4.5.1 Muestra de prueba

Pesar con exactitud de 0.0001 g, aproximadamente 1 g de muestra (3.4.4.1).

3.4.5.2 Preparación de la curva de calibración.

Preparar una curva de calibración cada vez que analice una serie de muestras.

3.4.5.3 Preparación de una serie de soluciones estándar

En cada uno de una serie de matraces aforados de 100 ml, introducir los volúmenes de la solución estándar de cadmio (3.4.2.4 o 3.4.2.5) y la solución base de cobre (3.4.2.2), como se muestra en las tablas 3, 4 o 5, dependiendo del contenido de cadmio esperado. Aforar y mezclar.

Tabla 3- Para contenidos de cadmio entre 0, 0005 and 0, 1% (m/m).

Solución standard De Cadmio		Contenido de Cadmio (m)	Solución base De cobre (4.4.2.2)	Contenido de Cobre (m)	Contenidos de cadmio en la muestra
(4.4.2.5) ml	(4.4.2.4) ml				
		mg	ml	g	% (m/m)
0*	-	0	50	1	0
1	-	0,005	50	1	0,0005
2	-	0,01	50	1	0,001
6	-	0,03	50	1	0,003
10	-	0,05	50	1	0,005
15	-	0,075	50	1	0,007 5
20	-	0,010	50	1	0,010
-	6	0,030	50	1	0,030
-	10	0,5	50	1	0,050
-	15	0,75	50	1	0,075
-	20	1,0	50	1	0,100

Tabla 4 – Para contenidos de cadmio entre 0.05 and 1.0% (m/m)

Solución standard de cadmio (4.4.2.4) MI	Contenido de Cadmio (m) mg	solución base De cobre (4.4.2.2) ml	Contenido de Cobre (m) g	Contenidos de Cadmio en la muestra % (m/m)
0*	0	5	1	0
1	0,05	5	1	0,05
2	0,10	5	1	0,1
6	0,3	5	1	0,3
10	0,5	5	1	0,5
15	0,75	5	1	0,75
20	1,0	5	1	1,0

Tabla 5 – Para contenidos de cadmio entre 0.5 and 2.0% (m/m)

Solución standard de cadmio (4.4.2.4) ml	Contenido de Cadmio (m) mg	solución base De cobre (4.4.2.2) ml	Contenido de Cobre (m) g	Contenidos de cadmio en la muestra % (m/m)
0*	0	2,5	0,05	0
5	0,25	2,5	0,05	0,5
10	0,5	2,5	0,05	1,0
15	0,75	2,5	0,05	1,5
20	1,0	2,5	0,05	2,0

* Blanco de prueba para grafica de curva

Notas:

1. la gama de soluciones estándar preparadas, es apropiada para la mayoría de los modelos de equipos actuales. Los rangos y condiciones de funcionamiento deben ser seleccionada conforme al desempeño del equipo particular disponible.
2. La presencia de cobre y ácido de ataque en el estándar compensa los efectos de la interacción química de estas soluciones.

3.4.5.4 Ajuste del aparato

Colocar la lámpara de cátodo hueco de cadmio (3.4.3.4) en el aparato (3.4.3.3), encender la corriente y permitir que se estabilice. Ajustar la corriente, la sensibilidad y la abertura de slit según las características del aparato. Ajustar la longitud de onda en la región de 228,8 nm con absorbancia mínima. Ajustar la presión del aire y acetileno según características del quemador.

3.4.5.5 Mediciones espectrométricas

Aspirar la serie de soluciones estándar (3.4.5.3) a la flama y medir la absorbancia de cada uno. Tener cuidado de mantener un ritmo constante de aspiración de la solución estándar a lo largo de la preparación de la curva de calibración. Aspirar agua a través del quemador después de cada medición.

3.4.5.6 Trazar la curva de calibración

Trazar una curva tomando en cuenta, por ejemplo, en miligramos el contenido de cadmio en 100 ml de la serie de soluciones en el eje de las abscisas, y los valores correspondientes a la absorbancia, corregido con el valor de la absorbancia medido de los blancos para la calibración gráfico (3.4.5.3, término 0), como ordenadas.

3.4.5.7 Determinación

Preparación de la solución de prueba

Colocar la porción de muestra en un vaso de precipitados de PTFE, Polipropileno o polietileno de baja presión (3.4.3.1). Añadir 40 ml de reactivo de ataque (3.4.2.1). Cubrir con un vidrio de reloj y calentar suavemente hasta que la muestra se disuelva, luego calentar a una temperatura de cercana a 90 grados C hasta eliminar vapores nitrosos. Enjuagar la tapa y los lados del vaso y dejar enfriar.

3.4.5.7.1 Para contenidos de cadmio entre 0.0005 y 0.1 % (m/m)

Transferir la solución muestra (3.4.5.7) a un matraz aforado de 100 ml, aforar y mezclar.

3.4.5.7.2 Para contenidos de cadmio entre 0.05 y 1% (m/m)

Transferir la solución muestra (3.4.5.7) a un matraz aforado de 1000 ml, aforar y mezclar.

3.4.5.7.3 Para contenidos de cadmio entre 0.5 y 2% (m/m)

Transferir la solución muestra (3.4.5.7) a un matraz aforado de 2000 ml, aforar y mezclar.

3.4.5.8 Mediciones espectrométricas.

3.4.5.8.1 Medición preliminar

Para realizar una medición preliminar de la solución muestra (3.4.5.7) seguir el procedimiento especificado en 3.4.5.5 de la misma manera como las medidas espectrométricas realizadas a la serie de soluciones patrón (3.4.5.3).

Con la curva de calibración (3.4.5.5), calcular la concentración de cadmio en 100 ml de la solución muestra (3.4.5.7).

3.4.5.8.2 Mediciones sucesivas

Realizar una segunda medición en la solución muestra (3.4.5.7) siguiendo el procedimiento especificado en 3.4.5.5, por sucesión entre dos soluciones patrón de contenido similar a la solución patrón (3.4.5.3), pero teniendo contenidos de cadmio que se diferencian por pequeños incrementos. Para preparar este juego de soluciones estándar, seguir el procedimiento especificado en 3.4.5.3, utilizando, sin embargo, cantidades adecuadas de soluciones estándar de cadmio (3.4.2.4 o 3.4.2.5).

3.4.5.8.3 Blanco

Realizar un blanco de prueba al mismo tiempo que la determinación de la muestra, siguiendo el mismo procedimiento, usando las mismas cantidades de reactivos y de cobre puro en cuanto a la determinación de la muestra, pero omitiendo la muestra de prueba.

3.4.5.8.4 Prueba de verificación

Realizar una comprobación preliminar del aparato, preparando una solución de material estándar o una muestra sintética con una cantidad conocida de cadmio, o de composición similar al material para ser analizado, realice el procedimiento especificado en 3.4.5.1 a 3.4.5.8.3

3.4.6 Expresión de resultados

3.4.6.1 Concentración de la solución de prueba

La concentración de cadmio, c , expresado en miligramos de cadmio por 100 ml de solución de prueba, está dada por la fórmula (1)

$$(1) C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{A_0 - A_1}{A_2 - A_1}$$

Donde



C1 es la concentración en miligramos de cadmio por 100 ml de la serie de soluciones patrón correspondientes a menor concentración, utilizados en las mediciones sucesivas (3.4.5.8.2);

C2 es la concentración en miligramos de cadmio por 100 ml, de la serie de soluciones patrón correspondientes a mayor concentración, utilizados en las mediciones sucesivas (3.4.5.8.2);

A0 es el valor de la absorbancia correspondiente a la concentración de la solución muestra (3.4.5.7);

A1 es el valor de la absorbancia correspondiente a concentración C1

A2 es el valor de la absorbancia correspondiente a la concentración C2.

3.4.6.2 Contenido de cadmio de la muestra

El contenido de cadmio de la muestra, expresado como un porcentaje, viene dada por la fórmula (2)

$$(2) \quad \frac{(C - C3)}{10 M} \times rD$$

Donde

C es la concentración, expresada en miligramos de cadmio por 100 ml, en la solución de prueba (3.4.5.7), calculado de acuerdo a 3.4.6.1;

C3 es la concentración, expresada en miligramos de cadmio por 100 ml, del blanco de prueba (3.4.5.8.3);

m es la masa, en gramos, de la porción de prueba (3.4.5.1);

rD es la relación entre el volumen de solución de prueba (3.4.5.7) y la serie de soluciones patrón (3.4.5.3).

3.5 OXÍGENO POR MÉTODO DE DETECCIÓN INFRARROJA

3.5.1 Fundamento

Se basa en la combustión de una muestra en un horno de inducción, el oxígeno es medido en la forma de dióxido de carbón por detección infrarroja.

3.5.2 Reactivos y materiales

3.5.2.1 Reactivos

- Gas Argón U.A.P.
- Gas Nitrógeno
- Polvo de grafito
- Acetona
- Ascarita
- Anhidrona

3.5.2.2 Material

- Pinzas portacrisol
- Crisol de grafito
- Material de referencia
- Cepillo de alambre
- Conos de papel
- Analizador de oxígeno
- Estándares o material de referencia certificado

3.5.3 Procedimiento

3.5.3.1 Preparación del elemento a ensayar, en forma de pin:

- Quitar las impurezas de la punta sólida del pin con esmeril, cepillo de alambre o lija.

- Cortar el trozo limpio del pin con cizalla o pinza, calculando el peso requerido para el ensayo.

3.5.3.2 Preparación del elemento de ensayo en forma de rebaba.

- Lavar el metal con acetona para eliminar la grasa, si es necesario.
- Secar la rebaba con aire.

3.5.3.3 Preparación del elemento de ensayo en forma de lámina.

- Pulir las dos superficies del elemento con lija de agua y secar con acetona.
- Cortar la lámina en pequeños trozos, utilizando guantes.
- Pesar y guardar los trozos obtenidos en un cono de papel.

3.5.3.4

Una preparación alterna –recomendable para concentraciones de oxígeno en el rango de 10 ppm- se puede realizar sumergiendo el elemento de ensayo con HNO₃ 1:1 por un tiempo suficiente donde la reacción sea claramente visible y entonces retirarlo con pinzas de acero inoxidable o platino, enjuagar completamente. Cubrir el elemento con HCl por 5 min, enjuagar 4 veces con agua, sumergir en acetona, secar con aire y pesar. Advertencia: no tocar el elemento de ensayo con los dedos; si es necesario, almacenar el elemento preparado en un desecador y analizar dentro de las 4 hrs posteriores a su preparación.

3.5.3.5 Preparación del Analizador de oxígeno

Siguiendo las instrucciones del fabricante:

- Asegurar las conexiones de poder, gas y agua requeridas.
- Encender el analizador y permitir el tiempo de calentamiento suficiente para estabilizar el sistema de medición.
- Cambiar las trampas químicas y filtros cuando se requiera.
- Realizar pruebas al horno y analizador para asegurar la ausencia de fugas de gas.

3.5.3.6 Calibración

- Acondicionar el sistema antes de calibrar o determinar el valor del blanco (este valor es igual al resultado total de oxígeno del crisol + el estándar seleccionado menos el valor nominal del estándar. Una serie de mediciones consecutivas dará un valor del blanco en cero o un valor cercano a cero, si el valor del blanco es alto o inconsistente, se debe determinar la causa y corregirla).
- Confirmar la calibración con material de referencia certificado, siguiendo los pasos de 3.5.3.7, el valor obtenido debe estar entre la tolerancia permitida. Si no se cumple, calibrar siguiendo las instrucciones del fabricante y confirmar nuevamente. Es importante verificar la calibración del equipo cuando se use un lote diferente de crisoles o cuando se cambie el gas de arrastre.

3.5.3.7 Análisis

- Transferir el elemento de ensayo previamente pesado con precisión de al menos 1 mg, hacia el sistema de carga del analizador. El peso se debe capturar o grabar en el software. Según el analizador que se use, en algunos casos se requiere adicionar una medida de grafito en polvo.
- Colocar un crisol en el pedestal del horno y subir el pedestal con el mecanismo correspondiente. Iniciar la desgasificación del crisol.
- Transferir el elemento de ensayo al crisol de forma manual o automática, de acuerdo al analizador e iniciar el ciclo de análisis.

3.5.4 Resultados

Los valores de concentración de oxígeno en porcentaje o ppm, serán visualizados directamente en la pantalla o display del analizador.

3.6 CARBÓN Y AZUFRE POR MÉTODO DE DETECCIÓN INFRARROJA

3.6.1 Fundamento

Se basa en la combustión de una muestra en un horno de inducción, el carbón y el azufre forman CO₂ y SO₂ y son medidos por absorción y detección infrarroja.

3.6.2 Reactivos y materiales

3.6.2.1 Reactivos

- Gas Oxígeno U.A.P.
- Gas Nitrógeno o aire para el sistema neumático
- Acetona
- Acelerador libre de carbón y azufre, el recomendado por el fabricante o equivalente

3.6.2.2 Material

- Pinzas portacrisol
- Crisol libre de carbón y azufre, los recomendados por el fabricante o equivalente
- Material de referencia certificado
- Analizador de carbón y azufre

3.6.3 Procedimiento

3.6.3.1 Preparación del elemento a ensayar.

- Quitar impurezas superficiales con lija, esmeril o torneado en su caso.
- La muestra debe ser uniforme en tamaño pero no más fino a malla 40. Puede utilizar un taladro con broca o torno, evitando contaminaciones.
- Lavar con acetona, de ser necesario y secar con aire.

3.6.3.2 Preparación del Analizador



Siguiendo las instrucciones del fabricante:

- Asegurar las conexiones de poder y gas.
- Encender el analizador y permitir el tiempo de calentamiento suficiente para estabilizar el sistema de medición.
- Cambiar las trampas químicas y filtros cuando se requiera, siguiendo las instrucciones del fabricante.
- Realizar pruebas al horno y analizador para asegurar la ausencia de fugas de gas.

3.6.3.3 Calibración

Confirmar la calibración con material de referencia certificado siguiendo los pasos de 3.12.3.4, el valor obtenido debe estar entre la tolerancia permitida. Si no se cumple, calibrar siguiendo las instrucciones del fabricante y confirmar nuevamente.

3.6.3.4 Análisis

Transferir el elemento de ensayo previamente pesado a un crisol. El peso debe capturarse o grabarse en el software.

Adicionar una medida de acelerador

Colocar el crisol en el pedestal y subirlo hacia el horno con el mecanismo correspondiente.

Iniciar el ciclo de análisis.

3.6.4 Resultados

Los valores de concentración de carbón y azufre en porcentaje o ppm, serán visualizados directamente en la pantalla o display del analizador.

4 MÉTODOS DE ANÁLISIS ALTERNOS

4.1 ALUMINIO COMO ELEMENTO ALEANTE, POR MÉTODO VOLUMÉTRICO

4.1.1 PRINCIPIO

Determinación de aluminio por titulación quelatométrica a un pH aproximadamente de 6, siguiendo un procedimiento de enmascaramiento de fluoruro de sodio y usando una indicación volumétrica.

4.1.2 REACTIVOS

Todos los reactivos serán de grado analítico. El agua usada debe ser destilada o desionizada.

(1) Ácido nítrico.

Mezclar 50 ml de ácido nítrico (Densidad 1.40 g/ml) con 50 ml de agua.

(2) Sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético

Solución (EDTA), 0.2 M

(3) Hexametilentetramina.

(4) Cobre, solución 0.05M

Disolver 3.177 g de cobre (contenido de cobre > 99.9%) en 20 ml de ácido nítrico (1) y diluir a 1 l.

(5) Fluoruro de sodio, solución de 25 g/l.

(6) Manganeso solución conteniendo 4.55 g de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ por litro (1 ml contiene 1 mg de manganeso).

(7) Ácido clorhídrico

Mezclar 50 ml de ácido clorhídrico (densidad 1.19 g/ml) con 50 ml de agua.



- (8) Peróxido de hidrógeno Solución al 30% m/m.
- (9) Solución de cupferrón.

Disolver 10 g de cupferrón con 100 ml de agua.

- (10) Cloroformo.
- (11) Ácido perclórico (densidad 1.74 g/ml).
- (12) Ácido nítrico (densidad 1.40 g/ml).

4.1.3 APARATOS.

4.1.3.1 Aparatos normales de laboratorio.

4.1.3.2 Potenciómetro en conexión con un dispositivo para indicación voltamétrica, por ejemplo polarizar los electrodos con una corriente constante (2 a 10 micro amperes).

Este anexo puede ser hecho en una forma sencilla usando por ejemplo un acumulador o una batería de almacenamiento de 2 V en serie con un resistor de 1 M ohm y los electrodos. El potenciómetro estará en paralelo con los electrodos.

4.1.3.3 Doble electrodo de platino, hecho de un alambre de platino de 1 mm de diámetro, sellado en un tubo de vidrio directamente o después soldado sobre un alambre de cobre de tal forma que cada alambre del electrodo sea de 0.4 cm de largo con una superficie geométrica libre de 10 mm².

4.1.4 PROCEDIMIENTO

4.1.4.1 Para aleaciones libres de titanio y zirconio.

4.1.4.1.1 Para contenidos de aluminio de 4 a 12 % (m/m)

Pesar 0.2000 g de la muestra dividida finamente dentro de un vaso de precipitado de forma larga de 250 ml, agregar 5 ml de agua y 3 ml del ácido nítrico (1) y calentar suavemente hasta que la porción de la muestra de prueba se haya disuelto. Evaporar la solución obtenido a aproximadamente de 1 a 2 ml y diluir con 25 ml de agua.

En el caso de aleaciones ricas en estaño, el óxido de estaño (SnO_2) precipitado durante la disolución tiene que ser filtrado. El precipitado está libre de aluminio y puede ser desechado.

4.1.4.1.2 Agregar 1 ml de solución de manganeso (6), 22 ml de solución de EDTA (2) y suficiente hexametilentetramina (3) para dar un valor de pH de 6.0 a 6.2. (La solución de manganeso puede ser omitida si la muestra contiene 0.5% o más de manganeso). Ebullición durante 5 min. Enfriar a temperatura ambiente y titular el exceso de EDTA presente con la solución de cobre (4) empleando el indicador voltamétrico usando el electrodo doble polarizado de platino (4.1.3.3).

La solución de cobre será agregada gota a gota, rápidamente al inicio y cerca del punto final pausadamente en gotas. El punto final es indicado por un corto potencial de más de 100 mV por gota (note el volumen usado, V1). A la solución titulada en esta forma agregar 20 ml de solución de fluoruro de sodio (5). Verificar el valor del pH y si es necesario corregirlo agregando unas cuantas gotas de ácido nítrico (1). Ebullición durante 2 min. Enfriar nuevamente a temperatura ambiente y, usando la misma bureta sin volverla a llenar, titular el EDTA liberado (primario, unido al aluminio) con la solución de cobre (4) en la misma forma como se describió arriba (volumen total usado V2).

NOTAS

1 Durante la titulación el ánodo llega a revestirse con óxido de manganeso (MnO_2). Este precipitado debe ser disuelto después de cada titulación sumergiendo el electrodo en una Solución de ácido clorhídrico (1+5) conteniendo unas cuantas gotas de Peróxido de hidrógeno.

2 Evaluar las curvas de titulación de la misma forma indicada por titulación potenciométrica. Debe tenerse cuidado de que las pequeñas cantidades de solución de titulación agregadas en exceso durante la primer titulación (retro-titulación del EDTA en exceso) sea agregada al volumen usado en la segunda (titulación primaria del aluminio ligado al EDTA liberado por el fluoruro de sodio).

4.1.4.1.3 Para contenidos de aluminio de 0.5 a 4% (m/m).

Pesar 0.5000 g de la muestra en un vaso de precipitados de forma larga, agregar 5 ml de agua y 5 ml de ácido nítrico (1) y calentar suavemente hasta que la porción de prueba se haya disuelto. Evaporar la solución obtenida hasta aproximadamente de 1 a 2 ml, diluir con 25 ml de agua y 1 ml de solución de

manganeso (6) y 42 ml de solución de EDTA (2). (La solución de manganeso puede ser omitida si la muestra contiene 0.5% o más de manganeso).

Para la titulación seguir el procedimiento dado en 4.1.4.1.1 iniciando con la adición de la hexametilentetramina.

Si el contenido del aluminio de la aleación es menor al 1%, usar una microbureta para la segunda titulación.

4.1.4.2. Para aleaciones que contienen titanio y zirconio.

4.1.4.2.1 Para contenidos de aluminio de 4% a 12% (m/m).

Pesar 0.2000 g de la muestra finamente dividida en un vaso de precipitados de 250 ml de forma larga y disolver con 25 ml de ácido clorhídrico (7) agregando una cantidad total de 5 ml de peróxido de hidrógeno (8) en pequeñas porciones. Enfriar la solución durante esta operación. Destruir el exceso de peróxido por ebullición durante 5 min. Después enfriar a temperatura ambiente, transferir la solución a un embudo de separación de aproximadamente 150 ml usando una pequeña cantidad de agua lo suficiente para enjuagar. El volumen total de la solución será una cantidad de aproximadamente 50 ml.

Dependiendo de la cantidad de fierro, titanio y zirconio presentes, agregar de 2 a 5 ml de solución de cupferrón (9) y 20 ml de cloroformo (10) y agitar vigorosamente durante 1 min. Aproximadamente. Después de la separación de las fases. Extraer la fase orgánica y repetir la extracción de la fase acuosa usando 1 ml de solución de cupferrón y 10 ml de cloroformo. Repetir esta extracción una vez más si la fase orgánica muestra un color amarillento en este paso. Desechar las fases de cloroformo. Transferir la solución acuosa, ahora libre de fierro, titanio y zirconio a un vaso de precipitados de 250 ml de forma larga y evaporar a aproximadamente 5 ml. Agregar 5 ml de ácido perclórico (11) y 5 ml de ácido nítrico (12) y destruir cualquier materia orgánica la cual podría presentarse por combustión húmeda. Evapore el ácido perclórico a aproximadamente 1 ml, diluya con 25 ml de agua aproximadamente y filtre cualquier materia insoluble.

Continúe como fue indicado en 4.1.4.1.2

4.1.4.2.2 Para contenidos de aluminio de 0.5 a 4% (m/m).

Pesar 0.5000 g de la muestra en un vaso de precipitados de 250 ml de forma larga y disolver con 30 ml de ácido clorhídrico (7) por adición de una cantidad



total de aproximadamente 10 ml de peróxido de hidrógeno (8) en pequeñas porciones. Enfriar la solución durante esta operación. Destruir el exceso de peróxido por ebullición y continuar como se indicó en el punto 4.1.4.2.1, usando una cantidad mayor de solución de cupferrón si están presentes cantidades más altas de hierro, titanio y zirconio.

Después evapore la solución con ácido perclórico/nítrico y si es necesario filtrar, continúe con el procedimiento dado en 4.1.4.2.1 para la titulación. Si el contenido de aluminio de la aleación es menos del 1%, use una microbureta para la segunda titulación

4.1.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Calcular el contenido de estaño, como un porcentaje en peso, a través de la fórmula (1)

$$(1) \quad \text{Sn \% (m/m)} = (V1 - V2) \times C / 10m$$

Donde:

V1 es el volumen, en ml, de solución de yodato de potasio usado para la determinación;

V2 es el volumen, en ml, de solución de yodato de potasio usado para el blanco de prueba;

C es el equivalente, en miligramos de estaño por mililitro, de la solución de yodato de potasio;

m es la masa, en gramos, de la porción de prueba.

4.2 ANTIMONIO POR MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA (RHODAMINA B)

4.2.1 PRINCIPIO

La extracción de antimonio pentavalente en éter isopropílico y determinación por espectrometría de cloro antimoniato - complejo Rodamina B.

4.2.2 REACTIVOS

Durante el análisis, utilizar exclusivamente reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada o agua de pureza equivalente.

- (1) Isopropil éter.
- (2) Ácido clorhídrico, ρ 1.19 g/ml.
- (3) Peróxido de hidrógeno, 30% (m/m).
- (4) Ácido clorhídrico, solución 7:3.
Mezclar 700 ml de ácido clorhídrico (2) con 300 ml de agua.
- (5) Sulfato de cerio (IV), solución.
Disolver 4 g de sulfato de cerio tetra hidratado $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y diluir hasta 100 ml con solución de ácido sulfúrico 0,5 mol/l.
- (6) Cloruro de hidroxilamonio, solución.
Disolver 1 g de cloruro de hidroxilamonio ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) en agua y diluir hasta 100 ml.
Utilizar una solución recién preparada.
- (7) Ácido clorhídrico, solución 1 mol/l.
Diluir 83 ml de ácido clorhídrico (2) a 1 000 ml con agua.
- (8) Rodamina B, solución.
Disolver 0.01 g de rodamina B y diluir hasta 100 ml con la solución de ácido clorhídrico (7).
Filtrar la solución antes de usar.

- (9) Antimonio, solución patrón correspondiente a 1000 g de Sb por litro.
Disolver 0.2743 g de tartrato de potasio antimonio hemihidrato $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ y enrasar con la solución de ácido clorhídrico (4) en un matraz aforado de 100 ml de una sola marca.
1 ml de esta solución estándar contiene 1000 mg de Sb.

- (10) Antimonio, solución patrón correspondiente a 100 mg de Sb por litro.
Diluir 10 ml de la solución estándar de antimonio (9) hasta la marca con la solución de ácido clorhídrico (4) en un matraz aforado de 100 ml de una sola marca.
1 ml de esta solución estándar contiene 100 μg de Sb.

4.2.3 EQUIPO

Equipos de laboratorio ordinario y

4.2.3.1 Refrigerante.

4.2.3.2 Espectrómetro

4.2.4 PROCEDIMIENTO

4.2.4.1 Dependiendo del contenido de antimonio esperado de la muestra, pesar una muestra de acuerdo con la Tabla 6 y transferirla a un matraz cónico de 250 ml.

Tabla 6. Porción de muestras según contenido de Sb esperado.

Contenido de Sb	Masa de muestra	Volumen de HCl (2). V_1	Volumen de la solución de ensayo tomada V_0
% (m/m)	G	ml	ml
0.001 a 0.004	2	10	5
0.005 a 0.02	1	15	2
0.03 a 0.1	0.5	15	1

4.2.4.2 Disolver la muestra (4.2.4.1) en 15 ml de ácido clorhídrico (4) y añadir 5 a 10 ml de la solución de peróxido de hidrógeno (3), en pequeñas porciones. Enfriar hasta que haya cesado la reacción violenta.

Cuando la muestra se haya disuelto completamente, calentar la solución a ebullición durante varios minutos para descomponer el exceso de peróxido de hidrógeno. Enfriar a temperatura ambiente.

Transferir la solución de prueba a un matraz aforado de 200 ml de una sola marca. Diluir hasta la marca con la solución de ácido clorhídrico (4) y mezclar.

4.2.4.3 De acuerdo con la tabla, transferir a un embudo de separación, V_1 ml de ácido clorhídrico (2), previamente enfriada a 5 °C o menos en el refrigerante (4.2.3.1), y V_0 ml de la solución problema.

4.2.4.4 Realizar las siguientes operaciones sin interrupciones.

Añadir 6 gotas de sulfato de cerio (5) y mezclar. Después de 2 min, agregar 3 gotas de la solución de cloruro de hidroxilamonio (6) y mezclar de nuevo. Añadir 10 ml de éter isopropílico (1) a una temperatura máxima de 20 °C. Agitar bien durante 30s. Añadir 75 ml de agua previamente enfriada a 5 °C o inferior y agitar durante 15 min. Dejar reposar durante 5 min.

Desechar la capa acuosa y lavar la capa orgánica dos veces con 3 ml de la solución de ácido clorhídrico (7). Añadir 20 ml de la solución de rodamina B (8), agitar durante 30 s, y dejar reposar durante 2 min. Drenar la capa acuosa junto con una pequeña cantidad de la capa orgánica.

Recoger la fase orgánica restante en un frasco pequeño, seco, tapado. Agitar el matraz para recoger las gotas de agua en la parte inferior. Transferir la fase

orgánica a una celda de 1 cm y medir inmediatamente la absorbancia contra agua a 550 nm aproximadamente.

4.2.4.5 Realizar un ensayo en blanco a través de todos los pasos. Corregir el resultado para el blanco.

4.2.4.6 Comprobar prueba

Hacer una comprobación preliminar del aparato mediante la preparación de una solución de material estándar o una muestra sintética que contiene una cantidad conocida de antimonio y de composición similar al material a ser analizado, y llevar a cabo el procedimiento como se especifica en 4.2.4.1 a 4.2.4.4.

4.2.4.7 Preparación de la curva de calibración

Para una serie de matraces cónicos de 250 ml, transferir 1 g de cobre puro (sin antimonio) y de 0 a 6 ml de la solución estándar de antimonio (9). Tratar las muestras de acuerdo con 4.2.4.2. Utilizando 15 ml de ácido clorhídrico (2) y 1 ml de las soluciones estándar que emparejan, proceder a 4.2.4.3 y 4.2.4.4. Las soluciones para mediciones de espectrometría así preparados contendrán 0 a 6 µg de Sb.

4.2.5 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Calcular el contenido de antimonio, como un porcentaje de la masa, por la fórmula (1)

$$(1) \quad \frac{m_1 \times 100}{V_0 \times m_0 \times 10^6} \times 100 = \frac{m_1}{V_0 \times m_0 \times 100}$$

Donde

m_0 es la masa, en gramos, de la muestra problema (4.2.4.1);

m_1 es la masa, en microgramos, de antimonio se determina en el volumen V_0 ;

V_0 es el volumen, en mililitros, de la solución de ensayo tomada (ver 4.2.4.3).

4.3 ARSÉNICO POR MÉTODO DE DESTILACIÓN

4.3.1 Fundamento

Este método se basa en la separación de los componentes de una mezcla por diferencias de volatilidad.

4.3.2 Reactivos y materiales

4.3.2.1 Reactivos

- Sulfato de hidracina. Solución normalizada de bromato de potasio (0.01 N y 0.05 N).
- Solución indicador de anaranjado de metilo. Disolver 0.1 g de anaranjado de metilo en 100 ml de agua y filtrar para eliminar cualquier residuo.

4.3.2.2 Material

- Matraz Erlenmeyer
- Aparatos de destilación
- Termómetro
- Vaso de precipitado
- Mechero o parrilla eléctrica

4.3.3 Procedimiento

Pesar y agregar 2 a 3 g de muestra en un matraz Erlenmeyer. Añadir 10 a 15 ml de HNO_3 , cubrir y calentar lentamente hasta la disolución completa. Adicionar 10g de KHSO_4 y 30 ml de H_2SO_4 . Continuar con el calentamiento hasta que salgan humos blancos y densos.

Enfriar y agregar 0.2g de sulfato de hidrazina. Lavar las paredes del vaso con 15 ml de agua y evaporar hasta que salgan humos densos y blancos.

Enfriar el residuo y agregar 200 ml de agua, todas las sales quedarán disueltas. Enfriar a temperatura ambiente o menor. Agregar 0.2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 ml de HCl y 8 a 10g de NaCl.

Conectar el matraz al aparato de destilación y agregar 200 ml de agua en el vaso receptor. Calentar el contenido del matraz de destilación hasta ebullición (275 a 300 °C) y continuar el calentamiento del matraz (el destilado no necesita recogerse en recipiente frío) separar la destilación y retirar del calentamiento.

Lavar el interior del tubo de destilación. Calentar a ebullición y hervir lentamente por 10 minutos de (80 a 90 °C), titular con solución 0.01 N o 0.05 N de KBrO_3 adicionar de 2 a 3 gotas de anaranjado de metilo como indicador. Correr una muestra testigo siguiendo el mismo procedimiento anterior y usando los mismos reactivos que para la muestra problema.

4.3.4. Resultados

Calcular el contenido de arsénico de acuerdo con la ecuación (1):

$$(1) \quad \% \text{ Arsénico} = \frac{(A-B) \times C \times 0.0375}{D} \times 100$$

Donde:

- A = ml de KBrO_3 solución, requeridos para titular
- B = ml de KBrO_3 solución, requeridos para titular la muestra testigo
- C = Normalidad de la solución de KBrO_3
- D = Gramos de muestra usada

4.4 ARSÉNICO POR MÉTODO FOTOMÉTRICO

4.4.1 PRINCIPIO

La extracción de arsénico en una solución que contiene ácido clorhídrico, bromhídrico y perclórico usando benceno. Después de re-extracción con agua, determinación fotométrica como azul de molibdeno.

El fósforo y el silicio en cantidades de miligramos no interfieren.

4.4.2. REACTIVOS

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica. Se utilizará agua destilada o des ionizada.

(1) Benceno.

(2) Ácido clorhídrico ρ 1.19 g/ml.

(3) Ácido bromhídrico ρ 1.5 g/ml.

(4) Ácido perclórico ρ 1.67 g/ml.

(5) Ácido clórico.

(6) Ácido clorhídrico, 6 N.

Diluir 100 ml de ácido clorhídrico (ρ 1,19 g/ml) con 100 ml de agua.

(7) Solución de ácido sulfúrico

Diluir 95 ml de ácido sulfúrico (ρ 1,84 g/ml) con agua hasta 2000 ml.

(8) Solución de ácido ascórbico.

Disolver 2 g de ácido ascórbico en 100 ml de agua, uso de soluciones recién preparadas.

(9) El peróxido de hidrógeno al 30 % (m/m).

(10) Permanganato de potasio, solución 0,1 N.

(11) Solución de molibdato.

Disolver 0.95 g de heptamolibdato de amonio, $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$, en 200 ml de ácido sulfúrico (7), uso de soluciones recién preparadas.

(12) Arsénico solución madre.

Disolver 132 mg de óxido arsenioso (As_2O_3) con 10 ml de hidróxido de sodio, (NaOH), 1 N, en un vaso de precipitado de polietileno, añadir 12.5 ml de ácido clorhídrico (HCl), 1 N, y diluir en un matraz aforado de 250 ml con agua hasta la marca.

(13) Arsénico solución estándar.

Añadir a 25 ml de la solución madre de arsénico (12) en un matraz aforado de 500 ml 20 ml de ácido clorhídrico (6) y diluir con agua hasta la marca. (1 ml es equivalente a 20 μ g de arsénico.)

4.4.3 EQUIPO

4.4.3.1 Equipo normal de laboratorio

4.4.3.2 Fotómetro.

4.4.4 PROCEDIMIENTO

Muestra de prueba para el contenido de arsénico de hasta 0.02%: 2,00 g.

Muestra de prueba para contenidos de arsénico entre 0.02 % y 0.8 %: 0.500 g. Disolver la muestra en un matraz Erlenmeyer de 100 ml con 20 ml de ácido clorhídrico (6) mediante la adición de una cantidad total de 10 ml de la solución de peróxido de hidrógeno (9) en varias porciones pequeñas. Enfriar la solución durante esta operación. Completar la disolución mediante calentamiento suave.

En el caso de contenidos de arsénico inferior a 0.02 % (muestra de prueba: 2 g), evaporar la solución hasta aproximadamente 3 ml, en el caso de contenidos de arsénico entre 0.02 y 0.08 % (masa de ensayo porción: 0.5 g), evaporar la solución hasta aproximadamente 5 ml.

Si el contenido de arsénico esperado es entre 0.08 y 0.8 % (muestra de prueba: 0,5 g) transferir la solución a un matraz aforado de 50 ml y diluir con agua hasta la marca. Si el contenido de arsénico es entre 0,08 y 0,4 % tomar una alícuota de 10 ml, si el contenido de arsénico es entre 0.4 y 0.8 % tomar una alícuota de 5 ml y transferir a un vaso de 100 ml. En estos dos últimos casos, añadir 1 ml de la solución de peróxido de hidrógeno (9) o 1 ml de ácido clorhídrico (5) y evaporar alrededor de 3 ml.

Después de enfriar a temperatura ambiente, transferir la solución se evaporó con 20 ± 2 ml de ácido clorhídrico (2) en un embudo de decantación de 100 ml, que contiene 5 ml de ácido bromhídrico (3). Después de la adición de 10 ml de ácido perclórico (4) extraer el arsénico presente con 25 ml de benceno (1) agitando vigorosamente durante 1 min. Después de la separación de las fases, extraer la fase acuosa y desecharla.

Lavar la fase de benceno por agitación con 10 ml de ácido clorhídrico (2) durante 30 s y de nuevo desechar la fase acuosa obtenida.

Volver a extraer el arsénico de la fase de benceno agitándolo vigorosamente con 25 ml de agua durante 1 min. Trasvasar la fase acuosa en un matraz aforado de 100 ml, añadir 1 ml de la solución de permanganato de potasio (10) y se calienta a aproximadamente 60 °C (oxidación del arsénico).

Después de enfriar, añadir 10 ml de la solución de molibdato (11) y 10 ml de la solución de ácido ascórbico (8), haciéndolo girar tras cada adición. Calentar hasta ebullición y mantener a esta temperatura durante 2 min \pm 15 s. Después de enfriar a aproximadamente 20 °C diluir con agua hasta la marca y mezclar bien. Medir la solución de color azul obtenido con el fotómetro (4.4.3.2) a una longitud

de onda de 840 nm (absorción máxima) usando celdas de 2 cm de paso óptico si se tiene presente hasta 150 μg de arsénico.

Si las cantidades de arsénico son entre aproximadamente 150 y 300 μg , use celdas de 1 cm y medir la longitud de onda. Si la cantidad de arsénico supera 300 μg , la solución puede ser medido a 578 nm (línea de mercurio) utilizando celdas de 1 cm. Utilizar agua en la comparación. El color de la solución es estable durante varias horas.

Determinar el espacio en blanco de todos los reactivos utilizados en las mismas condiciones como para el propio análisis y corregir el resultado de la medición.

Preparar la curva de calibración de la siguiente manera:

Disolver 5.00 g de arsénico libre de cobre en un vaso de precipitado de 400 ml con 50 ml de ácido clorhídrico (6) mediante la adición de una cantidad total de 25 ml de la solución de peróxido de hidrógeno (9) como se describió anteriormente. Después de enfriar la transferencia de la solución obtenida en un matraz aforado de 100 ml y diluir con agua hasta la marca.

Pipetear 5 ml de esta solución en cada uno de seis vasos de precipitados de 100 ml y añadir, respectivamente, 0, 2, 4, 8, 15 y 20 ml de la solución patrón de arsénico (13) que contienen respectivamente 0, 40, 80, 160, 300 y 400 μg de arsénico. Añadir a cada 1 ml de la solución de peróxido de hidrógeno (9) o 1 ml de ácido clorhídrico (5) y evaporar alrededor de 3 ml.

Siga el procedimiento que se indica arriba y mida la profundidad de color de acuerdo con las tres condiciones dadas:

- a) 840 nm, celda de 2 cm;
- b) 840 nm, celda de 1 cm;
- c) 578 nm, celda de 1 cm.

Cada curva de calibración obtenida es una línea recta.

4.4.5 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Leer en la curva de calibración correspondiente al valor de arsénico en microgramos correspondientes al valor medido y calcular el contenido de arsénico, como un porcentaje en masa, de la siguiente manera:

Para la porción de ensayo de 2g: (1) $\text{As \% (m/m)} = \frac{m}{20000}$

la alícuota de 10 ml de la porción de ensayo 0.5 g:

$$(2) \quad \text{As \% (m/m)} = \frac{m}{1000}$$

Para los 5 ml de alícuota de la porción de ensayo 0,5 g:



$$(3) \quad \text{As \% (m/m)} = \frac{m}{500}$$

Donde m es la masa, en microgramos de arsénico.

4.5 BISMUTO POR MÉTODO ESPECTROMÉTRICO CON DIETILDITIOCARBAMATO

4.5.1 PRINCIPIO

La separación de bismuto por precipitación como hidróxido de bismuto sobre un dióxido de manganeso como portador. Disolución del precipitado y extracción de bismuto dentro de cloroformo como el complejo del dietilditiocarbamato. La medición espectrométrica de la absorbancia del complejo a una longitud de onda de 405 nm.

4.5.2 REACTIVOS

Durante el análisis usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua destilada o agua de pureza equivalente.

- (1) Amonio, solución, (Densidad 0.91 g/ml).
- (2) Cloroformo.
- (3) Peróxido de hidrógeno, solución al 30% (m/m).
- (4) Ácido nítrico, diluido 1:1.

Diluir 500 ml de ácido nítrico (Densidad 1.40 g/ml) con 500 ml de agua.

- (5) Ácido clorhídrico, diluido 1:1.

Diluir 500 ml de ácido clorhídrico (Densidad 1.19 g/ml) con 500 ml de agua.

- (6) Bromo con Ácido clorhídrico, Solución.

Disolver 100 ml de bromo en 1000 ml de ácido clorhídrico (Densidad 1.19 g/ml).

- (7) Nitrato de manganeso, solución, 50 g/l.



Disolver 50 g de nitrato de manganeso tetrahidratado [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] en agua y diluir a 1000 ml.

(8) Permanganato de potasio, solución, 6 g/l.

Disolver 6 g de permanganato de potasio [KMnO_4] en 1000 ml de agua.

(9) Acido tartárico, 400 g /l solución.

Disolver 400 g de ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) en agua y diluir a 1000 ml.

(10) Disodioetilendiaminotetraacetato, dihidratada (Na_2EDTA), solución 100 g/ l.

Disolver 100 g de Na_2EDTA en agua y diluir a 1000 ml.

(11) Cloruro de Hidroxilamonio, Solución, 200 g/l.

Disolver 20 g de cloruro de cloruro de hidroxilamonio ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) en agua y diluir a 100 ml.

(12) Cianuro de potasio, Solución, 100 g/l.

Disolver 100 g de cianuro de potasio (KCN) en agua y diluir a 1000 ml.

(13) Dietilditiocarbamato de sodio, solución, 2 g/l.

Disolver 0.2 g de dietilditiocarbamato de sodio ($\text{NaC}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en agua y diluir a 100 ml.

(14) Hidróxido de sodio, solución, 20 g/l.

Disolver 20 g de hidróxido de sodio (NaOH) en agua y diluir a 1000 ml.

(15) Bismuto, solución estándar correspondiendo a 0.400 g de Bi por litro.

Disolver 0.100 g de bismuto metálico puro en 50 ml de ácido nítrico (Densidad 1.40 g/ml). Hervir para eliminar los óxidos nitrosos. Enfriar y diluir con agua a 250 ml en un matraz volumétrico hasta la marca.

1 ml de esta solución estándar contiene 0.400 mg de Bi.



(16) Bismuto, solución estándar correspondiendo a 0.040 g de Bi por litro.

Diluir 25 ml de solución estándar de bismuto (15) y 50 ml de ácido nítrico (Densidad 1.40 g/ml) con agua en un matraz volumétrico de 250 ml hasta la marca.

1 ml de esta solución estándar contiene 40 microgramos de Bi.

4.5.3 APARATOS.

Aparatos normales de laboratorio.

4.5.3.1 Espectrómetro, con celdas de 50 mm para detectar absorbancia a 405 nm.

4.5.3.2 Agitador mecánico.

4.5.4 PROCEDIMIENTO

4.5.4.1 Porción de prueba.

Pesar una porción del material de prueba finamente dividida tal que contenga entre 5 y 200 microgramos de bismuto, pero con un máximo en peso de 10 g de muestra.

4.5.4.2 Blanco de prueba.

En paralelo con la determinación y siguiendo el mismo procedimiento, hacer un blanco de prueba sin bismuto, usando las mismas cantidades de reactivos que se usaron para la determinación.

4.5.4.3 Preparación de la curva de calibración.

4.5.4.3.1 Preparación de las soluciones estándar.

En una de 6 vasos de precipitados de 150 ml, colocar con una pipeta los volúmenes de solución estándar de bismuto (16) mostradas en la siguiente

Tabla 7 – Volumen de solución estándar.

Solución estándar de bismuto (16)	Masa de bismuto equivalente
ml	Microgramos
0	0
1	40
2	80
3	120
4	160
5	200

* Blanco de prueba sobre los reactivos para calibración.

A cada vaso de precipitados, agregar 10 ml de solución de ácido tartárico (9), 5 ml de la solución de Na₂ EDTA (10), suficiente solución de amonio (1) para neutralizar la solución y proporcionar un exceso de 5 ml, y 5 ml de solución de cianuro de potasio (12).

Extraer el bismuto como se especifica en 4.5.4.4.4.

4.5.4.3.2 Mediciones fotométricas.

Efectuar las mediciones fotométricas 30 minutos después de la extracción usando el espectrómetro calibrado a 405 nm, después tener en cada caso los primeros ajustes del aparato a una absorbancia de cero contra el cloroformo (2), y usar celdas de 50 mm de espesor.

Restar la absorbancia del blanco de la solución de prueba de los reactivos para la calibración de las soluciones estándar.

4.5.4.3.3 Graficado de la curva de calibración.

Trazar un gráfica, teniendo por ejemplo, la masa, en microgramos de bismuto contenidos en los 25 ml de las soluciones estándar (4.5.4.3.1) como abscisas y el correspondiente valor de la absorbancia como ordenadas.

4.5.4.4 Determinación.

4.5.4.4.1 Disolución y ajuste de pH.

Disolver la porción de prueba (4.5.4.1) en un poco de solución de ácido nítrico (4) tanto como sea necesario en un matraz cónico de 750 ml. Eliminar el óxido nitroso por ebullición. Diluir con agua a 300 o 400 ml y agregar la solución de amonio (1) hasta que solo quede una cantidad sobrante de hidróxido de cobre sin disolverse. Disolver este residuo con una cantidad mínima de solución de ácido nítrico (4). El pH de la solución podría estar ahora entre 3.0 y 3.5.

NOTA.- Si la porción de prueba contiene cantidades significativas de antimonio o estaño, estos hidróxidos estarían siendo precipitados antes de que aparezca el hidróxido de cobre. En este caso, ajustar la solución de prueba al pH deseado usando un papel indicador.

4.5.4.4.2 Precipitación de hidróxido de bismuto.

A la solución de prueba (4.5.4.4.1), agregar 5 ml de la solución de nitrato de manganeso (7) y 10 ml de la solución de permanganato de potasio (8). Calentar hasta hervir mientras se agita la solución. Hervir hasta que el color del permanganato desaparezca. Filtrar mientras se calienta y se lava el precipitado con agua caliente. Desechar el filtrado.

4.5.4.4.3 Disolución del precipitado.

Disolver el precipitado del filtro en un vaso de precipitados de 250 ml usando la solución de ácido clorhídrico (5) en la presencia de una pequeña cantidad de solución de peróxido de hidrógeno (3). Al vaso de precipitados, agregar 20 ml de la solución de bromo con ácido clorhídrico (6) y evaporar suavemente. De vez en cuando agregar unas gotas de solución de peróxido de hidrógeno (3) hasta que el bromo esté completamente expulsado. Continuar la evaporación hasta un volumen de 5 ml, entonces agregar 10 ml de solución de ácido tartárico (9) y 5 ml de solución de Na₂ EDTA (10). Agregar solución de amonio (1) hasta que la solución se neutralice; entonces agregar 5 ml en exceso. Agregar 2 ml de solución de cloruro de hidroxilamonio (11) y 5 ml de solución de cianuro de potasio (12). En este punto el volumen de la solución de prueba podría ser de 80 a 150 ml con un pH de 12 aproximadamente.

4.5.4.4.4 Formación y extracción del complejo.

Obtener la formación y extracción del complejo usando un frasco ámbar y evitar que la exposición a la luz solar o artificial incida directamente.



Transferir la solución de prueba (4.5.4.4.3) a un embudo de separación de 250 ml. Agregar 3 ml de la solución de dietilditiocarbamato (13) y 10 ml de cloroformo (2). Agitar vigorosamente durante 10 min, preferentemente usando un agitador mecánico (4.5.3.2).

Permitir que las fases se separen y drenar la capa de cloroformo dentro de otro embudo de separación de 250 ml conteniendo 20 ml de solución de hidróxido de sodio (14).

Extraer la fase acuosa dos veces más con 10 ml de cloroformo, agitar vigorosamente durante 2 minutos cada vez. Combinar las dos fases resultantes de cloroformo con la original en el segundo embudo de separación de 250 ml.

Agitar las tres fases orgánicas combinadas con la solución de hidróxido de sodio durante 5 minutos. Agregar 5 ml de solución de Na_2EDTA (10) y 5 ml de solución de cianuro de potasio (12) y agitar durante 10 segundos más. Diluir con 40 a 50 ml de agua, agregar 3 ml de la solución de dietilditiocarbamato, y agitar vigorosamente durante 10 minutos.

Drenar la fase de cloroformo dentro de un matraz volumétrico de 25 ml. Lavar la fase acuosa con 1 ó 2 ml de cloroformo por agitación vigorosa durante 10 segundos. Agregar el cloroformo de los lavados a un matraz volumétrico y diluir a la marca con más cloroformo.

NOTA.- Debido a la solubilidad del cloroformo en agua, el volumen total de la fase de cloroformo después de la extracción será menos de 25 ml.

4.5.4.4.5 Mediciones espectrométricas.

Las mediciones espectrométricas podrían efectuarse inmediatamente si es posible, y no más de 15 minutos después de la extracción.

Determinar la absorbancia del complejo obtenido de bismuto-dietilditiocarbamato de la solución de prueba (4.5.4.4.4) y del blanco de prueba (4.5.4.2), usando celdas de 50 mm de espesor, con el espectrómetro calibrado a 405 nm, después de haber ajustado primero el aparato a una absorbancia de cero contra el cloroformo (2).

4.5.4.5 Verificación de la prueba.

Hacer una verificación preliminar del aparato a través de la preparación de una



solución de material estándar o una muestra sintética conteniendo una cantidad conocida de bismuto y de una composición similar a la del material a ser analizado, y llevar a cabo el procedimiento como se especifica en 4.5.4.1 a 4.5.4.4.

4.5.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

4.5.5.1 Cálculos.

Por medio de la curva de calibración (4.5.4.3.3) determinar las masas de bismuto correspondiendo a la absorbancia de los extractos de cloroformo obtenidos de la solución de prueba (4.5.4.4.4) y del blanco de prueba (4.5.4.2).

El contenido de bismuto, expresado como un porcentaje de masa, está dado por la fórmula (1):

$$(1) \quad \frac{(m_1 - m_2)}{m_0 \times 10^6} \times 100$$
$$= \frac{m_1 - m_2}{m_0 \times 10^4}$$

Donde:

m_0 es el peso, en gramos, de la porción de prueba (4.5.4.1);

m_1 es el peso, en microgramos, de bismuto encontrado en los 25 ml del extracto de cloroformo de la solución de prueba (4.5.4.4.4);

m_2 es el peso, en microgramos, de bismuto encontrado en los 25 ml del extracto de cloroformo del blanco de prueba (4.5.4.2).

Tabla 8. Pruebas comparativas efectuadas en tres muestras por seis laboratorios dieron los siguientes datos estadísticos:

Característica	Muestra		
	1	2	3
Promedio % (m/m)	0.000 2 ²	0.000 1 ⁰	0.009 9 ⁹
Desviación estándar			
De repetibilidad Q _r :	0.000 0 ¹	0.000 0 ¹	0.000 1 ¹
De reproducibilidad Q _R :	0.000 0 ²	0.000 0 ¹	0.000 4 ⁸

4.6 CROMO POR MÉTODO DE TITULACIÓN

4.6.1 Fundamento

Disolución de una muestra de ensayo seguida por la oxidación de la mayor parte de cromo por ácido perclórico en presencia de ácido ortofosfórico para evitar pérdida de cromo. Oxidación de Cromo (III) residual por permanganato de potasio. Reducción de Cromo (VI) por solución de Hierro (II) y la determinación del punto de equivalencia, ya sea usando un indicador o mediante medición del cambio de potencial como una función del volumen del titulante utilizado.

4.6.2 Reactivos, material y equipo

4.6.2.1 Durante el análisis, utilizar exclusivamente reactivos de grado analítico reconocido y agua destilada o de pureza equivalente.

- (1) Ácido clorhídrico, densidad 1.19 g/ml
- (2) Ácido nítrico, densidad 1.40 g/ml
- (3) Ácido fluorhídrico, densidad 1.13 g/ml
- (4) Ácido perclórico, densidad 1.61 g/ml
- (5) Ácido sulfúrico, densidad 1.83 g/ml



- (6) Ácido clorhídrico, solución 1+20
Diluir 5 ml de ácido clorhídrico (1) a 100 ml de agua
- (7) Ácido ortofosfórico, solución 1+2
Diluir 100 ml de ácido ortofosfórico, densidad 1.70 g/ml a 200 ml de agua.
- (8) Permanganato de Potasio, 2.5 g/l de solución
Disolver 2.5 g de permanganato de potasio en agua y diluir a 1000 ml.
- (9) Difenilamina, 2 g/l en ácido sulfúrico.
Disolver 0.2 g de difenilamina en 100 ml de ácido sulfúrico (5)
- (10) Dicromato de Potasio, solución patrón correspondiente a 1.733 g de Cr por litro.

Pesar con precisión de 0.0001 g, 4.903 3 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)

Colocar en un recipiente de capacidad adecuada y disolver en agua libre de reductores. Trasvasar cuantitativamente a un matraz volumétrico de 1000 ml, diluir a la marca con agua libre de reductores y mezclar.

1 ml de ésta solución patrón contiene 1.733 mg de Cr.

- (11) Sulfato de Fierro (II) amoniacal, 46 g/l de solución en 1 mol/l de solución de ácido sulfúrico.

(11.1) Preparación de la solución

Diluir 54 ml de ácido sulfúrico (5) con agua a 1 litro.
Disolver 46 g de sulfato de Fierro (II) amoniacal hexahidratado ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) en una pequeña cantidad de ésta solución, a continuación, diluir hasta 1 000 ml con la misma solución de ácido sulfúrico.

1 ml de esta solución es equivalente a aproximadamente 2 mg de Cr.

(11.2) Estandarización de la solución.

(11.2.1) Estandarización volumétrica con un indicador.



Transferir 20 ml de la solución de dicromato de potasio (10) a un vaso de precipitado de 400 ml. Añadir 25 ml de solución de ácido ortofosfórico (7) y 150 ml de agua. Añadir 0.1 ml de solución de difenilamina (9) y titular con solución de sulfato de Hierro (II) amoniacal (11) rápidamente al principio hasta aparición del color púrpura, luego lentamente hasta que desaparezca el color.

La titulación de la solución de sulfato de hierro (II) amoniacal, expresada como miligramos de cromo por mililitro de solución, está dada por la fórmula

$$(1) \quad C_{Cr} = (V_1/V_2) \times 1.733$$

Donde

V_1 es el volumen, en mililitros, de solución de dicromato de potasio (10) utilizado;

V_2 es el volumen, en mililitros de la solución de sulfato de Hierro (II) amoniacal (11.1) utilizada en la titulación.

(11.2.2) Estandarización potenciométrica

Transferir 30 ml de la solución de dicromato de potasio (10) a un vaso de precipitado de 600 ml conteniendo 15 ml de ácido sulfúrico (5), 25 ml de la solución de ácido ortofosfórico (7) y aproximadamente 330 ml de agua. Valorar utilizando el procedimiento especificado en 4.6.3.4.2.

La titulación de la solución de sulfato de Hierro (II) amoniacal, expresada como miligramos de cromo por mililitro de solución, está dada por la fórmula en (11.2.1).

Es requerida la estandarización diaria de la solución de sulfato de Hierro (II) amoniacal.

4.6.2.2 Material y Equipo

- Aparatos generales de laboratorio y vasos de precipitado de 600 ml forma alta
- Aparato de titulación potenciométrica.

4.6.3. Procedimiento

4.6.3.1 Muestra de ensayo

Pesar con precisión de 0.001g, unos 2 g de la muestra de ensayo.

4.6.3.2 Disolución de la muestra de ensayo.

Transferir la muestra de ensayo (4.6.3.1) a un vaso de precipitado de 600 ml forma alta (4.6.2.2).

Añadir 20 ml de ácido clorhídrico (1), 10 ml de ácido nítrico (2) y 1 ml de ácido fluorhídrico (3). Cuando cese la efervescencia, añadir 10 ml de solución de ácido ortofosfórico (7) y 30 ml de ácido perclórico (4). Llevar a ebullición y evaporar hasta que aparezcan los humos blancos perclóricos. Mantener hasta que la muestra de ensayo es totalmente disuelta. Reducir el calor y hervir durante 5 min. Añadir 30 ml de agua y hervir durante 5 min. Enfriar.

4.6.3.3 Oxidación de cromo (III) residual.

Añadir 150 ml de agua a la solución 4.6.3.2, llevar a ebullición y adicionar 5 ml de solución de permanganato de potasio (8). Hervir durante 3 min., añadir 10 ml de solución de ácido clorhídrico (6) y hervir durante 15 minutos. Dejar enfriar.

4.6.3.4 Determinación

4.6.3.4.1 Titulación volumétrica con indicador.

Para la solución de ensayo (4.6.3.3), añadir 25 ml de solución de ácido ortofosfórico (7) y 0.1 ml de solución de difenilamina (9). Titular rápidamente con solución de sulfato de Hierro (II) amoniacal hasta aparición de un color azul marino oscuro, a continuación lentamente hasta que el punto final azul claro-verde es alcanzado.

4.6.3.4.2 Valoración potenciométrica.

Transferir la solución de ensayo (4.6.3.3) a un vaso de precipitado de 600 ml forma alta (4.6.2.2). Añadir 20 ml de ácido sulfúrico (5) y 25 ml de solución de ácido ortofosfórico (7). Diluir aproximadamente a 400 ml con agua. Enfriar, si es necesario. Colocar los electrodos en la solución y mientras se agita, titular con la solución de sulfato de Hierro (II) amoniacal (11) hasta que se produzca el cambio potenciométrico. Titular lentamente cerca del punto final. Usando un electrodo de calomel platino saturado, el cambio de potencial es del orden de 200 mV y se encuentra entre 900 y 700 mV.



4.6.3.5 Prueba de comprobación.

Verificar la validez de la aplicación del método utilizando material de referencia o una muestra sintética conteniendo una cantidad conocida de cromo y de composición similar al material a analizar, y correr el procedimiento especificado en 4.6.3.1 a 4.6.3.4.

4.6.4 Resultados.

El contenido de cromo, expresado como un porcentaje en masa, es dado por la fórmula:

$$(2) \quad \frac{V \times C_{Cr}}{10 m}$$

donde

V es el volumen, en mililitros, de la solución de sulfato de Hierro (II) amoniacal (11) utilizado en la determinación (4.6.3.4);

C_{Cr} es el título de la solución de Hierro (11), expresada en miligramos de cromo por litro de solución, calculado en (11.2).

m es la masa, en gramos, de la muestra de ensayo.

4.7 ESTAÑO - MÉTODO FOTOMÉTRICO

4.7.1 Fundamento

Se basa en la formación de un complejo colorido cuando se agrega un exceso de solución de molibdato a una mezcla acidificada de un vanadato y un ortofosfato. La medición fotométrica se realiza a 420 nm. Reactivos, material y equipo

4.7.2 Reactivos, material y equipo

4.7.2.1 Reactivos

- Ácido nítrico 2:3
- Permanganato de potasio

- Vanadato de amonio
- Molibdato de amonio

4.7.2.2 Material

- Vaso de precipitado
- Vidrio de reloj
- Matraz volumétrico de 50 ml

4.7.2.3 Equipo

- Colorímetro (420 nm)
- Parrilla de calentamiento
- Balanza analítica

4.7.3 Procedimiento

Pesar 1 gramo de muestra y pasarlo a un vaso de precipitado, agregar 10 ml de ácido nítrico 2:3, cubrir con vidrio de reloj, calentar hasta disolución completa de la muestra, agregar 2 ml de permanganato de potasio (10g/l), y calentar hasta ebullición, agregar 1 ml de agua oxigenada al 3% y agitar hasta disolver el exceso de permanganato y la solución se aclare, entonces agregar 2 ml de vanadato de amonio (2.5g/l), hervir la muestra hasta que la solución este clara, lo que indica que el exceso de agua oxigenada fue removido, enfriar a temperatura ambiente y transportar a un matraz de 50 ml, agregar 2 ml de molibdato de amonio de (95 g/l) diluir con agua hasta la marca y agitar, dejar reposar durante cinco minutos y medir la transmitancia a 420 nm en el colorímetro.

4.7.4 Resultados

La lectura obtenida llevarla a una gráfica de transmitancia contra el % de estaño.



4.8 ESTAÑO MÉTODO ESPECTROMÉTRICO

4.8.1 PRINCIPIO

La determinación está basada en la extracción dentro de metilisobutil cetona y la determinación espectrométrica del complejo amarillo estaño-quercetina.

4.8.2 REACTIVOS

Durante el análisis use solamente reactivos de grado analítico reconocido y solamente agua destilada o agua de pureza equivalente.

(1) Ácido clorhídrico (Densidad 1.09 g/ml).

(2) Metilisobutil cetona.

(3) Solución de amonio (densidad 0.91 g/ml).

(4) Peróxido de hidrógeno, 30 % (m/m).

(5) Ácido clorhídrico, solución diluida 1:1.

Diluir 50 ml de ácido clorhídrico (3.1) con 50 ml de agua.

(6) Ácido sulfúrico, Solución, diluida 1:19.

Diluir 50 ml de ácido sulfúrico (densidad 1.84 g/ml) a 1000 ml con agua.

(7) Tiourea, solución, 60 g/l.

Disolver 15g de tiourea (NH_2CSNH_2) en agua y diluir a 250 ml.

(8) Ácido ascórbico, solución, 20 g/l.

Disolver 1 g de ácido ascórbico en agua y diluir a 50 ml.

Usar una solución fresca recién preparada.

(9) Quercetina, 1 g /l solución ácida en etanol.

Disolver 500 g de quercetina en 300 ml de etanol al 95% (V/V) en un matraz



volumétrico de 500 ml aforado. La disolución toma algunas horas. Agregar 25 ml de ácido clorhídrico (1), diluir a la marca con el mismo etanol, y mezclar. Filtrar cualquier residuo.

(10) Estaño, Solución estándar, correspondiendo a 0.5 mg de Sn por litro.

Disolver 500 mg de Sn puro en 100 ml de ácido clorhídrico (1) en un matraz volumétrico aforado de 1000 ml. Enfriar, diluir a la marca con agua, y mezclar.

1 ml de esta solución estándar contiene 0.5 mg de Sn.

(11) Estaño, Solución estándar, correspondiendo a 0.050 g de Sn por litro.

Transferir 10.0 ml de la solución estándar de estaño (10) a un matraz volumétrico de 100 ml aforado. Agregar 20 ml de ácido clorhídrico (1). Diluir a la marca con agua y mezclar.

1 ml de esta solución estándar contiene 50 micro gramos de Sn.

(12) Cobre, Solución basada en 1 g/l.

Disolver 5.0 g de cobre electrolítico (libre de estaño) en 100 ml de ácido clorhídrico (1). Agregar porciones de 5 ml peróxido de hidrógeno (4) hasta que se el cobre esté completamente disuelto, entonces agregar 200 ml de agua y hervir para destruir el exceso de peróxido de hidrógeno. Enfriar y transferir a un matraz volumétrico aforado de 1000 ml. Diluir a la marca con agua y mezclar.

4.8.3 APARATOS.

Aparatos normales de laboratorio.

4.8.3.1 Espectrómetro.

4.8.4 PROCEDIMIENTO

4.8.4.1 De acuerdo al contenido de Sn esperado en la muestra, pesar lo más cercano a 0.001 g de una porción de la prueba de acuerdo a la tabla. Transferir la porción de la prueba a un matraz cónico de 250 ml.

Tabla 9. Porción de muestras según contenido de Estaño esperado.

Contenido de Sn esperado en la muestra.	Porción en peso de la prueba	Predilución	Predilución
		Porción alícuota tomada	Diluida a
% (m/m)	g	ml	ml
0.005 a 0.010	2	Sin predilución	Sin predilución
0.01 a 0.02	1	Sin predilución	Sin predilución
0.02 a 0.04	1	100	200
0.04 a 0.08	1	50	200
0.08 a 0.16	1	25	200
0.16 a 0.30	0.5	25	200
0.30 a 0.50	0.4	20	200

4.8.4.2 Enfriar bajo agua corriente, atacar la porción de prueba con 20 ml de solución de ácido clorhídrico (5) y 10 ml de solución de peróxido de hidrógeno (4), en pequeñas porciones. Es necesario disolver lentamente para evitar pérdida de cloruro de estaño. Completar la disolución calentando gradualmente. Agregar 10 ml de agua y hervir para destruir el exceso de peróxido de hidrógeno. Transferir la solución de prueba a un matraz volumétrico aforado de 200 ml.

4.8.4.3 Si de acuerdo con la tabla se hace sin predilución, proceder como se indica en 5.9.4.4. Si se hace con predilución, diluir a 200 ml con agua y mezclar. Transferir la parte alícuota prescrita a un matraz volumétrico aforado de 200 ml.

4.8.4.4 Neutralizar con solución de amonio (3) justo en el punto donde aparece un precipitado y permanece. Disolver el precipitado con ácido clorhídrico (1) agregado gota a gota. Agregar 20 ml de agua y 30.0 ml de ácido clorhídrico. Enfriar, diluir a la marca con agua y mezclar.

4.8.4.5 Introducir sucesivamente en un embudo de separación de 125 ml:

- _ 25 ml de solución de tiourea (7);
- _ 5 ml de solución de ácido ascórbico (8);
- _ 10,0 ml de solución de quercetina (9); mezclar;
- _ 10,0 ml de la solución muestra, mientras se está mezclando;

_ 20,0 ml de metilisobutil cetona (2).

4.8.4.6 Agitar durante 1 minuto y dejar que las capas se separen durante 3 minutos. Desechar la capa acuosa. Agregar 5 ml de solución de ácido sulfúrico (6), sin mezclar. Drenar la fase ácida y agregar 20 ml de solución de ácido sulfúrico. Agitar durante 30 segundos. Durante la agitación, evitar que se aproxime mucho una intermezcla de fases; esto prolongará el tiempo de separación. Después de 3 minutos, drenar y desechar la fase ácida y un poco de fase orgánica. Transferir el sobrante de la fase orgánica a través de un papel de filtrado rápido, pequeño y seco dentro de un vaso de precipitados y taponarlo. Después de 10 minutos, medir la absorbancia de la solución usando el espectrómetro (4.8.3.1), colocando una celda de 20 mm, comparando contra metilisobutil cetona a 440 nm.

4.8.4.7 Correr un blanco de prueba a través del procedimiento y ajustar los resultados para el blanco. Usar el mismo peso de cobre electrolítico libre de estaño así como de la porción de prueba.

4.8.4.8 Verificar la prueba

Hacer una verificación preliminar de los aparatos preparando una solución estándar o una muestra sintética que contenga una cantidad de estaño y composición similar al material a ser analizado y correrla como se especifica en el procedimiento 4.8.4.1 y 4.8.4.7.

4.8.5 Preparación de la gráfica de calibración

Agregar 50 ml de la solución base de cobre (12) a cada uno de siete matraces volumétricos aforados de 200 ml. Agregar 10 ml de agua y hervir para destruir el exceso de peróxido de hidrógeno. Agregar cantidades de la solución estándar de estaño (11) aumentándola, por ejemplo, de 0 - 0.5 - 1.0 - 2.0 - 3.0 - 4.0 - 5.0 ml, correspondiendo a 0 - 25 - 50 - 100 - 150 - 200 - 250 microgramos respectivamente de estaño. Proceder como se especificó en 4.8.4.4, 4.8.4.5 y 4.8.4.6. Preparar la gráfica de calibración de los valores medidos después ajustar los resultados por el blanco.

4.8.6 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Leer de la gráfica de calibración el peso de estaño, en microgramos, correspondiendo al valor de la absorbancia medida (después de ser ajustada por el blanco) y calcular el contenido de estaño de la muestra, como un porcentaje



en peso de acuerdo a una de las siguientes fórmulas:

_ Sin predilución:

$$(1) \quad \frac{m_1 \times 10^{-6} \times 100}{m_0}$$
$$= \frac{m_1 \times 10^{-4}}{m_0}$$

_ Con predilución

$$(2) \quad \frac{m_1 \times 10^{-6} \times 200 \times 100}{m_0 \times V}$$
$$= \frac{m_1 \times 2 \times 10^{-2}}{m_0 \times V}$$

Donde:

m_0 es el peso, en gramos, de la porción de prueba; (4.8.4.1)

m_1 es el peso, en microgramos, de la cantidad de estaño encontrada en la solución de prueba;

200 es el volumen diluido, en mililitros, de la porción alícuota tomada para la determinación (4.8.4.1);

V es el volumen, en mililitros, de la porción alícuota tomada para la determinación (4.8.4.1).

4.9 ESTAÑO COMO ELEMENTO ALEANTE - MÉTODO VOLUMÉTRICO

4.9.1 PRINCIPIO

Separación de estaño del cobre por coprecipitación con hidróxido de fierro (III) y titulación con una solución de yodo en una atmósfera de dióxido de carbono y reducción con ácido hipofosforoso.

4.9.2 REACTIVOS

Todos los reactivos serán de grado analítico. El agua usada debe ser destilada o desionizada.

(1) Ácido clorhídrico (Densidad 1.19 g/ml).

Diluir 100 ml de ácido clorhídrico (densidad 1.19 g/ml) con 100 ml de agua destilada.

(2) Peróxido de hidrógeno. Solución al 30% (m/m).

(3) Solución de cloruro férrico (III).

Disolver 10 g de cloruro férrico (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en agua y diluir a 1000 ml.

(4) Solución de amonio. (Densidad 0.945 g/ml)

Diluir 100 ml de solución de amonio (Densidad 0.89 g/ml) con 100 ml de agua.

(5) Solución de lavado.

Disolver 10 g de cloruro de amonio en agua, agregar 50 ml de solución de amonio (4) y diluir con agua a 1000 ml.

(6) Solución de cloruro mercurioso (II).

Disolver 0.5 g de cloruro mercurioso (II) (Hg Cl_2) en 100 ml de agua.

(7) Solución de ácido hipofosforoso.

Diluir 600 ml de ácido hipofosforoso ($\text{H}_3 \text{PO}_2$), 50% a 1000 ml con agua.

(8) Solución de tiocianato de amonio.



Disolver 50 g de tiocianato de amonio (NH_4CNS) en 100 ml de agua.

(9) Solución de yoduro de potasio.

Disolver 10 g de yoduro de potasio (KI) en 100 ml de agua.

(10) Solución de almidón.

Disolver 0.5 g de almidón en 100 ml de agua.
Prepararla cada 2 días.

(11) Solución de yodato de potasio.

Disolver 0.85 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 500 ml de agua, agregar 3.0051 g de Yodato de potasio (KIO_3) y 12 g de Yoduro de potasio (KI) y después disolver en un matraz volumétrico de 1000 ml diluir hasta la marca (1 ml equivale a 0.005 g de estaño).

(12) Solución de Yodato de potasio.

Transferir 200.0 ml de solución de yodato de potasio (11) dentro de un matraz volumétrico de 500 ml y diluir hasta la marca (1 ml equivale a 0.002 g de estaño).

El estaño equivalente de la solución (11) y solución (12) es determinado por el análisis de una cantidad conocida de estaño puro (correspondiendo a 1%, 5% o 10% de estaño respectivamente) en la presencia de una cantidad complementaria de cobre (99%, 95% o 90% respectivamente). Las reglas dadas en el punto 6 serán seguidas durante esta calibración.

4.9.3 APARATOS.

4.9.3.1 Aparatos normales de laboratorio.

4.9.3.2 Anexo para reducción en una atmósfera de dióxido de carbono formado de las siguientes partes:

a) Bomba de dióxido de carbono, equipado con una válvula de reducción.

b) Dos botellas washing, la primera llenada con 90 ml de solución de cloruro de estaño (II) al 10% y 10 ml de ácido clorhídrico (densidad 1.19 g/ml), la segunda vacía.

c) Tapón de hule con tres orificios, el primero para un tubo de 10 mm de diámetro y 600 mm de longitud como un enfriador de aire, el segundo para la entrada de dióxido de carbono por un tubo de vidrio, el tercero para la bureta y para la adición de las soluciones de tiocianato de amonio, yoduro de potasio y almidón. Durante los pasos de reducción y enfriamiento, el tercer orificio debe estar cerrado por una barra de vidrio.

d) Matraz erlenmeyer, de 750 a 1000 ml con un diámetro de cuello de 55 mm aproximadamente.

e) Agitador magnético con una cubierta magnética PTFE.

f) Matraz erlenmeyer, de 300 a 500 ml conteniendo de 50 a 100 ml de agua.

4.9.3.3 Bureta, graduada en 0.05 ml con una salida de 100 mm de longitud.

4.9.4 PROCEDIMIENTO

La muestra debería ser preferentemente obtenida por un taladrado de partículas finas con un espesor máximo de 0.3mm.

El peso de la porción de muestra deberá ser de 1 +/- 0.0001 g para contenidos de estaño entre 3 y 13% o de 2 +/- 0.0001 g para contenidos de estaño entre 0.5 y 3 %.

Transferir la porción de la prueba dentro de un vaso de precipitados de 400 ml, agregar 20 o 30 ml de ácido clorhídrico (1), de acuerdo al peso de la porción de prueba, 1 o 2 g respectivamente, cubrir con un vidrio de reloj y agregar, gota a gota 5 a 10 ml de peróxido de hidrógeno (2). Cuando la disolución esté completa, lavar el vidrio de reloj, agregar 100 ml de agua y calentar durante 2 minutos para expulsar el cloro.

Agregar 25 ml de solución de cloruro férrico (3), neutralizar con amonio (4) en un ligero exceso, justo lo suficiente para disolver el cobre presente como complejo Cu-NH_3 de color azul (aproximadamente 5 ml). Cubrir el vaso de precipitados y hervir durante 2 minutos.

Filtrar la solución, mientras está caliente, usar papel filtro de 15 cm de diámetro. Lavar varias veces con solución para lavar (5). Desechar el filtrado.

Disolver el precipitado del filtro y lavar el filtro con 180 ml de ácido clorhídrico caliente (1) el cual ha sido usado primero para disolver cualquier traza de precipitado adherido a las paredes del vaso de precipitados. Finalmente lavar el vaso de precipitados y el filtro con agua caliente. Colectar la solución en el matraz Erlenmeyer (4.9.3.2d).

Agregar 10 ml de solución de cloruro mercurioso (6), 10 ml de ácido hipofosforoso (7) y el agitador magnético (4.9.3.2 e), mezclar bien y tapar el matraz erlenmeyer con el tapó de hule (4.9.3.2 c). Introducir un corriente baja de dióxido de carbono y calentar la solución a ebullición durante 5 minutos (fase 1), entonces enfriar bajo agua corriente a una temperatura abajo de 15 °C (fase 2) sin interrumpir el flujo de gas. Si un precipitado café de un arsénico elemental el cual precede a uno negro de mercurio metálico, aparece al inicio de la ebullición, ebullicir solamente por 1 minuto, interrumpir la corriente de gas y filtrar la solución, aún caliente, a través de un crisol Gooch, tipo G3, dentro de otro matraz erlenmeyer (4.9.3.2 d), lavar el crisol con un poco de ácido clorhídrico hasta donde sea necesario, agregar 5 ml de solución de cloruro mercurioso y el agitador magnético (4.9.3.2 e), empezar nuevamente con la introducción de dióxido de carbono, ebullicir durante 5 minutos y enfriar abajo de 15 °C.

Agitar magnéticamente la solución enfriada (4.9.3.2 e) y agregar, después de que haya disminuido algo el flujo de gas, por pipetas a través del tercer orificio en el tapón de hule 10 ml de la solución de tiocianato de amonio (8), 5 ml de la solución de yoduro de potasio (9) y 10 ml de la solución de almidón (10), lavar las paredes del matraz erlenmeyer con algo de agua fresca deareada e introducir la punta de salida de la bureta (4.9.3.3) a través del mismo orificio (fase 3).

Llenar la bureta con solución de yodato de potasio (11) para contenidos de estaño entre 3 y 13% (probar porciones de 1 g) o con solución de yodato de potasio (12) para contenidos de 0.5 y 3% (probar porciones de 2 g). Titular, mientras se agita, hasta que el color azul del complejo yoduro/almidón aparece y es estable al menos 20 segundos.

Llevar a cabo la determinación de un blanco a través de todos los pasos del procedimiento usando las mismas cantidades de reactivos especificados arriba.

4.9.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Calcular el contenido de estaño, como un porcentaje en peso, a través de la



fórmula

$$(1) \quad S_n \%(m/m) = (V_1 - V_2) \times C / 10m$$

Donde:

V₁ es el volumen, en ml, de solución de yodato de potasio usado para la determinación;

V₂ es el volumen, en ml, de solución de yodato de potasio usado para el blanco de prueba;

C es el equivalente, en miligramos de estaño por mililitro, de la solución de yodato de potasio;

m es la masa, en gramos, de la porción de prueba.

4.10 FIERRO POR MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO 1,10 FENANTROLINA

4.10.1 Fundamento.

Extracción del Hierro de una muestra de ensayo como Hierro (III)- cloro complejo con metilisobutil cetona, y medición espectrofotométrica del Hierro (II)- 1,10 Fenantrolina compleja a la longitud de onda correspondiente a la máxima absorción.

4.10.2 Reactivos y equipo

4.10.2.1 Reactivos

Usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua destilada o desionizada. Para la determinación de contenido de Hierro menor a 0.01% (m/m) usar agua bidestilada.

(1) Metilisobutil cetona

(2) Peróxido de Hidrógeno, solución al 30% (m/m).

(3) Ácido clorhídrico, solución 7:3 (V+V)

Mezclar 70 ml de ácido clorhídrico, densidad aproximada de 1.19 g/ml, con 30 ml de agua.



- (4) Ácido clorhídrico, solución 1:1 (V+V).
Mezclar 50 ml de ácido clorhídrico, densidad aproximadamente 1.19 g/ml, con 50 ml de agua.
- (5) Ácido ascórbico, solución 10 g/l
Disolver 5 g de ácido ascórbico en agua y diluir a 500 ml.
Esta solución es estable por 3 a 4 días.
- (6) 1,10-Fenantrolina, solución buffer.
Mezclar 1 g de 1,10-hidrocloruro de fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$) con 215 ml de ácido acético glacial en un matraz volumétrico de 500 ml y agregar, mientras enfría, 265 ml de solución de amonio densidad 0.91 g/ml. Esta mezcla debería tener un pH de 6.5 +/- 0.1. Ajustar, si es necesario, adicionando solución de amonio o ácido acético glacial, entonces diluir a 500 ml.
Esta solución es estable.
- (7) Hierro, solución stock (1 ml = 0.1 mg de Fe).
Disolver 0.1 +/- 0.01 g de Hierro de alta pureza en 20 ml de ácido clorhídrico, densidad 1.19 g/ml, y diluir a 1 l.
- (8) Hierro, solución patrón (1 ml = 10 µg de Fe).
Diluir 50 ml de la solución stock de Hierro (7) a 500 ml.

4.10.2.2 Equipo

- Aparatos ordinarios de laboratorio
- Espectrofotómetro, equipado con celdas de paso óptico longitud 2 cm.

Nota: Todo el material de vidrio debe ser enjuagado con solución de ácido clorhídrico caliente (4) hasta que la superficie esté libre de Hierro.

4.10.3 Procedimiento

4.10.3.1 Muestra de ensayo.

Pesar, 5 g de muestra +/- 0.001 g.

4.10.3.2 Blanco.

En paralelo a la determinación, efectuar ensayo de un blanco siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de todos los reactivos como se usó en la determinación pero omitiendo la muestra de ensayo.

4.10.3.3 Determinación

Disolver la muestra de ensayo (4.10.3.1) en 40 ml de la solución de ácido clorhídrico (3) y 40 ml de solución de peróxido de hidrógeno (2) adicionando en pequeñas porciones, en un recipiente. Enfriar hasta que haya cesado la reacción violenta. Cuando la muestra de ensayo esté completamente disuelta, calentar a ebullición y continuar hirviendo durante aproximadamente 2 minutos para quitar el peróxido de hidrógeno en exceso y enfriar.

4.10.3.3.1 Contenido de hierro menor a 0.004% (m/m)

Transferir la solución a un embudo de separación de 250 ml y lavar el recipiente con solución de ácido clorhídrico (4).

4.10.3.3.2 Contenido de Hierro entre 0.003 y 0.04% (m/m)

Diluir la solución a 250 ml con solución de ácido clorhídrico (4) y transferir 25.0 ml a un embudo de separación.

4.10.3.3.3 Contenido de hierro entre 0,03 y 0,4% (m/m)

Diluir la solución a 500 ml con agua, transferir 5.0 ml al embudo y adicionar 20 ml de la solución de ácido clorhídrico (4). Dejar reposar hasta que cualquier turbiedad desaparezca.

4.10.3.3.4 Añadir 20 ml de metilisobutil cetona (1) al embudo de separación y agitar por 15 s. permitir que las fases se separen, desechar la fase acuosa y lavar la fase orgánica tres veces con 20 ml de solución de ácido clorhídrico (4) hasta que quede libre de cobre. Si las fases se separan con dificultad, entonces la separación puede acelerarse mediante la adición de aproximadamente 2 ml de gasolina (rango del punto de ebullición aproximadamente 40 a 100 ° C) a la fase emulsionada sin agitación adicional. Re-extraer el hierro de la fase orgánica agitando vigorosamente durante 20 s, con dos porciones sucesivas de 10 ml de solución de ácido ascórbico (5).

4.10.3.3.5 Transferir los extractos acuosos a un matraz volumétrico de 50 ml y mezclar con 5.0 ml de la solución buffer 1,10 fenantrolina (6). Diluir a la marca y en de 30 minutos realizar las mediciones en el espectrofotómetro de las



soluciones de la muestra ensayo y el blanco, luego de ajustar el espectrofotómetro (4.10.2.2) a absorbancia cero con agua a la longitud de onda de absorción máxima (usualmente 510 nm, pero puede variar).

4.10.3.3.6 Preparación de la curva de calibración.

Utilizar Pipetas calibradas, para transferir alícuotas de la solución estándar de hierro (8), de 0 a 20 ml correspondiente a 0 a 200 μg de Fe, a una serie de matraces volumétricos de 50 ml. A cada uno añadir 20 ml de la solución de ácido ascórbico (5) y mezclar. Dejar reposar 1 minuto y luego añadir 5 ml de la solución buffer 1, 10-fenantrolina (6). Diluir a la marca y efectuar las medidas espectrofotométricas de las soluciones patrón colorimétricas después de ajustar el espectrofotómetro (4.10.2.2) a absorbancia cero con agua, como se describe en 4.10.3.3.5, utilizando celdas de paso óptico longitud 2 cm y preparar una curva calibración.

4.10.4 Resultados

Convertir las lecturas espectrofotométricas de las soluciones de muestra de ensayo y blanco a microgramos de hierro, por medio de la curva de calibración. El contenido de hierro es dado, como porcentaje en masa, por la fórmula:

$m \times 0.00002$ [para contenido menor a 0.004% (m/m)];
 $m \times 0.0002$ [para contenidos entre 0.003 y 0.04% (m/m)]
 $m \times 0.002$ [de contenidos entre 0.03 y 0.4% (m/m)]

Donde m es la masa, en microgramos, de hierro encontrado en la alícuota de la solución de muestra de ensayo corregida con el blanco.

4.11 FOSFORO POR MÉTODO FOTOMÉTRICO

4.11.1 Fundamento

Se basa en la formación de un complejo colorido cuando se agrega un exceso de solución de molibdato a una mezcla acidificada de un vanadato y un ortofosfato, basado en la capacidad que tienen las soluciones para absorber o transmitir la luz.

4.11.2 Reactivos, material y equipo

4.11.2.1 Reactivos

- Solución de molibdato de amonio (95g/l), disolver 100 g de molibdato en 600 ml de agua a una temperatura de 323 K (50 °C) y diluir en 1L, filtrar antes de usar.
- Solución de vanadato de amonio (2.5 g/l) disolver 2.5g de vanadato en 500 ml de agua caliente, cuando la disolución sea completa añadir 20 ml de HNO₃ (1:1) enfriar y diluir a un litro.
- Peróxido de hidrógeno (3%) diluir a 10 ml de H₂O₂ (30% a 100ml).
- Solución normalizada de fósforo (1 ml = 0.05 mg de fósforo) disolver 0.2292g de Na₂HPO₄ en aproximadamente 200 ml de agua agregar 100ml de HNO₃ (1:5) y diluir en un matraz aforado.
- Cobre que contenga de 0.0002% de fósforo.
- Solución de permanganato de potasio (10 g KMnO₄/l).

4.11.2.2 Material

- Vasos de precipitado de 250 ml.
- Vidrio de reloj de 100mm a 120mm de diámetro.
- Matraces aforados de 50ml.
- Pipetas.



- Microburetas.
- Celdas de aspersion fotométrica.

4.11.2.3 Equipo

- Fotómetro o espectrómetro.

4.11.3 Procedimiento

4.11.3.1 Preparación de la muestra

- 1) Transferir porciones de 1g de cobre libre de fósforo a 6 vasos de 250 ml cada uno.
- 2) Agregar 10ml de HNO_3 (2:3) a cada vaso. Cubrir y poner en baño maría hasta la disolución completa.
- 3) Dejar un vaso como blanco y agregar a los otros alícuota de 1.0ml, 5.0ml, 10.0ml, 15.0ml y 20ml de solución de fósforo (1ml 0.05mgP).
- 4) Hervir las soluciones cubiertas, incluyendo el blanco, durante aproximadamente 1 minuto, hasta expeler humos cafés. Evitar una ebullición vigorosa y prolongada, ya que la pérdida excesiva de HNO_3 afectará el desarrollo subsecuente de calor.

Añadir 2ml de permanganato (10g/l) y calentar exactamente a la ebullición. Agregar 1ml de H_2O_2 y agitar la muestra hasta destruir el exceso de permanganato y la solución se aclare, adicionar 2ml de solución de vanadato de amonio (2.5g/l) y hervir lentamente hasta que la solución esté azul claro, lo cual indica que el exceso de H_2O_2 ha sido destruido.

Enfriar a temperatura ambiente, transferir a matraces aforados de 50ml y agregar 2ml de molibdato de amonio (95g/l).

Diluir y mezclar vigorosamente y dejar en reposo durante 5 minutos.

- 5) Poner una porción conveniente de solución en una celda de absorción fotométrica y medir la transmitancia aproximadamente 420 nm, calibrando a 100% con agua destilada.



6) Corregir las transmitancias y graficar los valores en papel semilogarítmico.

4.11.3.2 Desarrollo

- a) Transferir un gramo de muestra a un vaso de 250ml.
- b) Poner 1g de cobre libre de fósforo en otro vaso para llevarla como blanco todo el método.
- c) Seguir lo indicado en los párrafos 2 y 5 del procedimiento de preparación de la curva de calibración, ajustar al 100% con el blanco para leer la transmitancia.

4.11.4 Resultados

Con la lectura de transmitancia obtenida leer en la curva de calibración el porcentaje de fósforo.

4.12 FOSFORO POR MÉTODO TECHNICON-AUTOANALIZADOR

4.12.1 Fundamento

El método consiste en disolver el cobre por medio de una electrólisis; esto es aplicar cierto voltaje a la muestra de cobre y a un trozo de grafito sumergidos en una disolución anódica. La solución obtenida de dicha electrólisis se hace pasar a través del technicon-auto analizador, que por medio de una celda de flujo mide la luminiscencia de la solución y envía una señal en forma de voltaje que hace que el graficador muestre el contenido de fósforo. El resultado es expresado en %.

4.12.2 Reactivos, material y equipo.

4.12.2.1 Reactivos

- Molibdato de amonio
- Vanadato de amonio

- Ácido perclórico concentrado
- Persulfato de amonio
- Ácido nítrico concentrado
- Agua destilada

4.12.2.2 Material

- Material de referencia certificado
- Material de referencia
- Vasos de precipitados de 20ml
- Barras de grafito
- Fuente de poder
- Papel graficador

4.12.2.3 Equipo

Technicon-Auto analizador

4.12.3 Procedimiento

4.12.3.1 Preparación de muestras.

Cortar una muestra de 5 a 6 cm de largo y de ancho no debe ser mayor a 1 cm, identificar la muestra según corresponda.

4.12.3.2 Preparación del Technicon

Encender regulador de voltaje, encender el colorímetro, encender la bomba, encender el graficador, colocar las mangueras en las soluciones y esperar 30 minutos para que se establezca el equipo, ajustar el graficador. La preparación y operación del technicon será de acuerdo con las instrucciones del fabricante, usando los parámetros específicos dados para el método.



4.12.3.3 Calibración del equipo

Usando las condiciones dadas en 5.12.3.2 medir una serie de muestras de calibración que abarquen los rangos de concentración requeridos para realizar la prueba.

4.12.3.4 Verificación

Analizar muestras de verificación para comprobar si las lecturas obtenidas están dentro de los límites establecidos y si es necesario, recalibrar. Es importante medir las muestras de verificación al inicio de cada turno.

4.12.3.5 Análisis

Colocar la muestra y la barra de grafito en la disolución anódica, conectar las terminales de la fuente de poder y activarla, terminada la electrolisis agitar la solución y colocarla en el muestreador del technicon, activar el equipo y esperar a que se realice el análisis.

4.12.4 Resultados

El technicon reporta los resultados en %, estos se reportan en una gráfica en el graficador del equipo.

4.13 MANGANESO POR MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

4.13.1 Principio

El ácido nítrico Fluorobórico ataca la porción de prueba. la oxidación del manganeso a ácido permangánico por el peryodato de potasio. La espectrofotometría, en comparación con un color de fondo preparado por reducción selectiva del ácido permangánico por el nitrito de sodio.

4.13.2 Reactivos

Todos los reactivos deben ser grado calidad analítico. Utilizar agua desionizada o destilada.



(1) Solución de ácido bórico, 40 g/l.

(2) Reactivo de ataque

Mezclar:

Ácido bórico, 40 g/l 300 ml

Ácido fluorhídrico 40%, densidad 1.14 g/ml 30 ml

Ácido nítrico, densidad 1.40 g/ml 500 ml

Agua 150 ml

(3) Dilución de las soluciones

Para las diluciones, utilizar solución de ácido bórico, 40 g/l, acidificar al 1% con ácido sulfúrico, densidad I. 84 g/ml, con lo cual los materiales orgánicos serán reducidos a permanganatos y oxidados por la adición, durante la ebullición, a cristales de peryodato de potasio.

(4) Solución de peryodato de potasio peryodato, 50 g/l en ácido nítrico, densidad, 1.4 g/ml diluido 1 a 3.

(5) Solución de nitrito de sodio, 20 g/l, recién preparado.

(6) Ácido sulfúrico, densidad 1.26 g/ml.

Diluir 250 ml de ácido sulfúrico, densidad 1.84 g/ml, enfriando con agua, y aforar a 1000 ml

(7) Solución patrón de manganeso, 1 g/l (1 ml contiene 1 mg de manganeso) preparado a partir de manganeso metálico, de la siguiente manera.

(7.1) Utilizar manganeso electrolítico libre de cualquier oxidación superficial para preparar la solución. Colocar unos gramos de metal en un vaso de precipitados de 250 ml conteniendo 60 a 80 ml de ácido sulfúrico (6) y 100 ml de agua. Agitar y después de unos minutos, decantar la solución ácida, y vertir agua destilada en el vaso de precipitados. Repetir la decantación y lavado varias veces. Entonces colocar el metal de manganeso en acetona y agitar. Decantar la acetona y secar el metal en estufa a 100 °C por 2 min y dejar enfriar en un desecador.

(7.2) En un vaso de precipitados de 600 ml de forma alargada, disolver 1 +/- 0.001 g de Manganeso electrolítico (pureza > 99,9%) con 40 ml de ácido sulfúrico (6) y 80 ml de agua. Hervir la solución por varios minutos. Enfriar y transferir a un matraz volumétrico de 1000 ml y aforar.

(8) Solución patrón de manganeso, 0.1 g/l (1 ml contiene 001 mg de manganeso).

Transferir 100 ml de la solución patrón de manganeso (7) a un matraz volumétrico de 1 000 ml y aforar con agua con agua

4.13.3 aparatos

4.13.3.1 Equipo normal de laboratorio, particularmente matraces volumétricos de 100 ml y matraces Erlenmeyer de 300 ml y

4.13.3.2 espectrofotómetro.

4.13.4 Procedimiento

4.13.4.1 preparación de la curva de calibración

4.13.4.1.1 en una serie de siete matraces cónicos de 300 ml introducir los volúmenes de agua y cantidades exactas de la solución patrón de manganeso (8) como se muestra en la siguiente tabla:

Añadir 50 ml del reactivo de ataque (2). Hervir durante 5 min para eliminar cualquier óxido de nitrógeno que pudiera estar presente.

4.13.4.1.2 Agregar 5 ml de solución de peryodato de potasio (4), colocar a ebullición. Mantener en ebullición durante 5 minutos y luego sumergir los matraces en un baño de agua hirviendo durante 20 min., enfriar y transferir a matraces aforado de 100 ml. Para enjuagar y aforar, utilizar la solución de dilución (3) mezclar.

4.13.4.1.3 Realizar la medición espectrofotométrica con la absorbancia máxima de la curva en celdas de 1, 2 ó 4 cm de longitud (la longitud de onda generalmente está cercana a 530 nm) en comparación con un color de fondo formado.

Vertir en una celda colorimétrica primero una gota de Solución de nitrito de sodio, entonces una u otra de las muestras de colores.

Trazar las curvas de calibración.

4.13.4.2 porción de prueba

$m=0.4 \pm 0.001$ g

4.13.4.3 Blanco de prueba

El blanco de prueba, se hace con reactivos, en algunos casos si los lotes de producto son los mismos, se utilizar la misma cantidad de reactivos utilizados en las pruebas de calibración. Con esto el blanco es automáticamente compensado.

4.13.4.4 Determinación

4.13.4.4.1 Ataque

Atacar la muestra con 50 ml del reactivo de ataque (2). Calentar, si es necesario, para acelerar el ataque. Cuando termine la disolución, añadir 20 ml de agua. Hervir durante 5 min para eliminar los óxidos de nitrógeno.

4.13.4.4.1.1 Contenido igual o menor a 0.5%.

Proceder como se indica en 4.13.5.1.2

4.13.4.4.1.2 Contenido entre 0.5 y 2.5%.

Enfriar y transferir a un matraz aforado de 100 ml. Afore. Transferir una alícuota de 20 ml a un matraz Erlenmeyer de 300 ml, entonces añadir 40 ml del reactivo de ataque (2) y 10 ml de agua con el fin de crear las mismas condiciones de dilución como en el caso anterior.

Hervir durante 5 minutos y proceder como se describe en 4.13.4.1.2

4.13.4.4.1.3 Contenido entre el 2 y el 6%.

Enfriar y transferir a un matraz aforado de 250 ml. Aforar. Transferir una alícuota de 20 ml a un Erlenmeyer de 300 ml, entonces añadir 46 ml del reactivo de ataque (2).

Hervir durante 5 minutos y proceda como se describe en 4.13.4.1.2.

4.13.4.4.2 medición espectrofotométrica

Medir la absorbancia en el máximo de la curva de absorción en celdas de 1, 2 ó 4 cm de longitud y comparar el color de fondo con las muestras decoloradas por la adición de unas gotas de nitrito de sodio (Ver 4.13.4.1.3).

4.13.5 Expresión de resultados

Deducir de la curva de calibración el contenido de manganeso, como un porcentaje, en la muestra.



4.14 MANGANESO POR MÉTODO FOTOMÉTRICO

4.14.1 Fundamento

Se basa en la coloración de un complejo cuando se agrega un reactivo, basado en la capacidad que tienen las soluciones para absorber o transmitir la luz.

4.14.2 Reactivos, material y equipo.

4.14.2.1 Reactivos

- Ácido nítrico 2:3
- Permanganato de potasio
- Agua oxigenada al 3%
- Vanadato de amonio
- Molibdato de amonio

4.14.2.2 Material

- Vaso de precipitado.
- Vidrio de reloj.
- Parrilla que proporcione la temperatura necesaria.
- Matraz aforado de 50ml.
- Balanza analítica.

4.14.2.3 Equipo

- Colorímetro (420 Nanómetros).

4.14.3 Procedimiento

Pesar un gramo de muestra y pasarlo a un vaso de precipitado, agregar 10ml de ácido nítrico 2:3, cubrir con vidrio de reloj, calentar y esperar hasta disolver completamente la muestra, agregar 2 ml de permanganato de potasio (10g/l), y calentar hasta ebullición, agregar 1ml de agua oxigenada al 3% y agitar hasta diluir el exceso de permanganato y la solución se aclare, agregar 2ml de vanadato de amonio (2.5g/l), hervir la muestra hasta que la solución esté clara, lo que indica que el exceso del agua oxigenada fue removido, enfriar hasta temperatura ambiente y transportar a un matraz de 50ml, agregar 2ml de molibdato de amonio de (95g/l), diluir con agua hasta la marca y agitar, dejar reposar durante 5 minutos y medir la transmitancia, a 420 nm en el colorímetro.

4.14.4 Resultados

La lectura obtenida llevarla a una gráfica de transmitancia contra % de manganeso.

4.15 NÍQUEL POR MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO CON DIMETILGLIOXIMA

4.15.1 PRINCIPIO

La extracción del níquel en una porción de ensayo como un complejo de dimetilglioxima de color amarillo con cloroformo, y la medición espectrofotométrica del complejo a una longitud de onda de aproximadamente 405 nm.

4.15.2 REACTIVOS

Durante el análisis, utilizar exclusivamente reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada o des ionizada.

- (1) Cloroformo
- (2) Sulfato de sodio, anhidro.
- (3) Ácido clorhídrico, ρ aproximadamente 1.19 g/ml, se diluye 1+1 (V+V).
- (4) Peróxido de hidrógeno, solución al 30% (m/m).
- (5) Cloruro de hidroxilamonio (HONH_3CL), 10 g/l de solución, ajustar a pH 7 con solución de amoniaco.
- (6) Solución madre.

Mezclar 240 ml de solución de tartrato de sodio (100 g/l), 90 ml de solución de hidróxido de sodio (40 g/l), 480 ml de acetato de sodio trihidrato ($CH_3 \cdot COONa \cdot 3H_2O$) solución (200 g/l) y 200 ml de solución de Tiosulfato de Sodio Pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) y (200 g/l).

(7) Dimetilglioxima, 10 g/l de solución en metanol.

Disolver 10 g de dimetilglioxima [$(CH_3CNOH)_2$] y diluir en 1 L con metanol.

(8) Níquel, 1 g/l solución estándar.

Disolver 1,000 g de níquel (contenido de níquel de al menos el 99,8%) en 10 ml de ácido nítrico, ρ 1.38 g/ml. Retirar los óxidos de nitrógeno mediante ebullición y evaporar la solución a la consistencia del jarabe. Enfriar y diluir a 1 L.

4.15.3 EQUIPO

Equipos de laboratorio ordinario y

4.15.3.1 Espectrofotómetro, equipado con celdas de longitud óptica de 2 y 4 cm.

4.15.4 PROCEDIMIENTO

4.15.4.1 Porción de ensayo

4.15.4.1.1 Para obtener los contenidos de níquel de hasta 0.5 % (m/m), pesar, con precisión de 0.001 g, 1 g de la muestra.

4.15.4.2 Determinación

4.15.4.2.1 Disolver la porción de ensayo (4.15.4.1) en 20 ml de ácido clorhídrico (3) y 10 ml de la solución de peróxido de hidrógeno (4) en pequeñas porciones. Enfriar hasta que haya cesado la reacción violenta. Cuando la porción de ensayo se haya disuelto completamente, calentar la solución a ebullición y mantenerla durante aproximadamente 1 min para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno, a continuación, enfriar a temperatura ambiente.

Transferir la solución a un matraz aforado de 500 ml, diluir hasta la marca y mezclar.

4.15.4.2.2 Por medio de una pipeta, transferir 25 ml de la solución, o 10 ml, si el contenido de níquel esperado está entre 1.5 y 2.5 % (mm), en un embudo de separación de 250 ml. Añadir 5 ml de la solución de cloruro de hidroxilamonio (5) y 50 ml de la solución complejante (6), agitando después de cada adición. Comprobar con el papel indicador de que el pH de la solución es entre 6.5 y 7.2 y ajustar, si es necesario, con una solución de ácido clorhídrico o de hidróxido de sodio.

Añadir 3 ml de la solución dimetilglioxima (7) y agitar durante 60 s. A continuación, traslado, por medio de una pipeta, 20 ml de una el cloroformo (1) a esta solución y agitar de nuevo durante 40 s. Permitir que las fases se separen.

4.15.4.2.3 Transferir la solución de cloroformo de color amarillo a un matraz Erlenmeyer de 25 ml provisto de un tapón de vidrio esmerilado y que contiene 1 g de sulfato de sodio anhidro (2). Agitar el matraz tapado para eliminar el agua desde el cloroformo, transferir la solución de cloroformo a una celda de longitud óptica de 2 cm y cubrir inmediatamente.

4.15.4.2.4 Efectuar las medidas espectrofotométricas de la prueba y las soluciones de ensayo en blanco en una longitud de onda de aproximadamente 405 nm después de haber ajustado el espectrofotómetro (4.15.3.1) a una absorbancia cero contra el cloroformo (1).

4.15.4.2.5 Si el contenido de níquel esperado es demasiado bajo para una medición precisa, usar una celda de longitud óptica de 4 cm o medida a una longitud de onda de aproximadamente 365 nm.

4.15.4.3 Preparación de la curva de calibración

Por medio de una pipeta, transferir 100 ml de la solución de níquel estándar (8) a un matraz aforado de 500 ml. Diluir hasta la marca y mezclar. Transferencia a una serie de seis matraces aforados de 500 ml en 0, 5, 10, 20, 30 y 50 ml de esta solución, se diluye con licores que contienen 1 g de níquel-libre en cobre, disuelto en las condiciones indicadas en 4.15.4.2.1. Diluir hasta la marca y mezclar.

Por medio de una pipeta, transferir 25 ml de las mezclas que contienen 0 a 30 ml de la solución de níquel estándar (níquel contenido inferior al 1,5 % (m/m)), 10 ml de las mezclas que contienen 30 o 50 ml de la solución de níquel estándar (contenido de níquel entre el 1.5 y el 2.5% (mm)) a un embudo de separación de 250 ml. Añadir 5 ml de la solución de cloruro de hidroxilamonio (5) y 50 ml de la solución complejante (6), agitar después de cada adición y, a continuación, proceder desde el punto de 4.15.4.2.2 apropiada.

Efectuar las medidas espectrofotométricas de las soluciones colorimétricas estándar en las dos longitudes de onda indicadas en 4.15.4.2 después de haber ajustado el espectrofotómetro (4.15..1) a una absorbancia cero contra el cloroformo (1) y la curva de calibración .

4.15.5 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Convertir las lecturas espectrofotométricas de las soluciones de ensayo en blanco de prueba y a miligramos de níquel por medio de la curva de calibración apropiada.

El contenido níquel se da, como un porcentaje de la masa, por la fórmula

$$(1) \quad \frac{m_1}{10 m_o}$$

Donde

m_o es la masa, en gramos, de la porción de ensayo (4.15.4.1), representada en la parte alícuota tomada;

m_1 es la masa en miligramos de níquel que se encuentra en la parte alícuota de la solución problema corregido en blanco.

4.16 NÍQUEL POR MÉTODO FOTOMÉTRICO

4.16.1 Fundamento

Se basa en la coloración de un complejo cuando se agrega un reactivo, basado en la capacidad que tienen las soluciones para absorber o transmitir la luz.

4.16.2 Reactivos, material y equipo.

4.16.2.1 Reactivos

- Ácido nítrico 2:3
- Permanganato de potasio
- Agua oxigenada al 3%
- Vanadato de amonio
- Molibdato de amonio

4.16.2.2 Material

- Vaso de precipitado.
- Vidrio de reloj.
- Parrilla que proporcione la temperatura necesaria.
- Matraz aforado de 50ml.
- Balanza analítica.

4.16.2.3 Equipo

- Colorímetro (420 Nanómetros).

4.16.3 Procedimiento

Pesar un gramo de muestra y pasarlo a un vaso de precipitado, se agregan 10 ml de ácido nítrico 2:3, se cubre con vidrio de reloj, calentar y esperar hasta que se disuelva completamente la muestra, agregar 2 ml de permanganato de potasio (10g/l), y calentar hasta ebullición, agregar 1ml de agua oxigenada al 3% y agitar hasta diluir el exceso de permanganato y la solución se aclare, agregar 2ml de vanadato de amonio (2.5g/l), hervir la muestra hasta que la solución esté clara, lo cual indica que el exceso del agua oxigenada fue removida, enfriar hasta temperatura ambiente y trasvasar a un matraz de 50ml, agregar 2ml de molibdato de amonio de (95g/l), diluir con agua hasta la marca y agitar, dejar reposar durante 5 minutos y medir la transmitancia, a 420 nm, en el colorímetro.

4.16.4 Resultados

La lectura obtenida llevarla a una gráfica de transmitancia contra el % de níquel.

4.17 NÍQUEL POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO

4.17.1 PRINCIPIO

La disolución de una porción de muestra en ácido nítrico y eliminación de estaño y de silicio, si está presente. La separación de cobre por electrólisis y la precipitación de níquel a partir de la electrólisis, libre de cobre por la sal de sodio de dimetilglioxima en presencia de ácido cítrico.

La separación del precipitado por filtración.

4.17.2 REACTIVOS

Durante el análisis, utilizar exclusivamente reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada o agua de pureza equivalente.

- (1) Ácido nítrico, ρ 1.40 g/ml.
- (2) Ácido perclórico, ρ 1.67 g/ml.
- (3) Ácido bromhídrico, ρ 1.38 g/ml.
- (4) Solución de amoníaco ρ 0.925 g/ml.
- (5) Solución de ácido nítrico, 1:1.
Diluir 100 ml de ácido nítrico (4.1) con 100 ml de agua.
- (6) Ácido sulfámico, 100 g/l de solución.
- (7) Ácido cítrico, 250 g/l de solución.
- (8) Dimetilglioximato de Sodio, 25.9 g/l de solución.

4.17.3 EQUIPO

Equipo de laboratorio ordinario y

4.17.3.1 Vasos de precipitado, capacidad de 300 a 400 ml.

4.17.3.2 Equipo de Electrolisis, incluyendo la fuente de corriente y electrodos de platino, como se especifica en ISO 1554.

4.17.3.3 Crisol filtrante de vidrio sinterizado, tamaño de poro 16 a 40 μm .

4.17.4 PROCEDIMIENTO

4.17.4.1 Porción de ensayo

4.17.4.1.1 El contenido de níquel entre 2 y 4,25% (m/m)

Pesar, con precisión de 0.0001 g, unos 2 g de la muestra problema.

El contenido de níquel de la porción de muestra será 40 a 85 mg.

4.17.4.1.2 El contenido de níquel entre 4 y 8,5% (m/m)

Pesar, con precisión de 0.0001 g, aproximadamente 1 g de la muestra problema.

El contenido de níquel de la porción de muestra será 40 a 85 mg.

4.17.4.1.3 El contenido de níquel entre 8 y 50% (m/m)

Pesar, con precisión de 0,0001 g, entre 0,25 y 1 g de la muestra de tal manera que el contenido de níquel de la porción de ensayo sea de 80 a 125 mg.

4.17.4.2 Disolución de la muestra problema

4.17.4.2.1 Porciones de prueba de estaño y silicio

Transferir la porción de ensayo (4.17.4.1) a un vaso de 250 ml. Añadir 25 ml de la solución de ácido nítrico (5). Disolver primero a temperatura ambiente, a continuación, calentar suavemente hasta la disolución completa.

Cuando la porción de ensayo se haya disuelto completamente, aumentar la temperatura y permitir que la solución hierva durante unos minutos para expulsar a los óxidos de nitrógeno. Retirar del fuego y añadir 50 ml de agua. Si la solución de prueba es clara, transferir a un vaso de precipitado y proceder como se especifica en 4.17.4.3.

4.17.4.2.2 Porciones de ensayo que contienen estaño y de silicio

Si el contenido de estaño es suficientemente alta, la solución de ensayo (4.17.4.2.1) será nublado. En este caso, se dejar reposar la solución de ensayo durante 1 h a 80 °C para flocular óxido de estaño. Retirar del fuego, agregar la pasta de filtro y filtrar con papel filtro la primera textura.

Recoger el filtrado en un vaso de precipitado (4.17.3.1). Lavar el precipitado varias veces con una solución de ácido nítrico caliente (diluido 1 + 99), la adición de los líquidos de lavado al filtrado.

Transferir el papel de filtro y el precipitado al vaso de precipitados originales. Añadir de 15 a 20 ml de ácido nítrico (1) y 10 a 15 ml del ácido perclórico (2). Tapar y calentar hasta aparición de humos blancos en abundancia.

Continuar calentando hasta que se destruya toda la materia orgánica. Enfriar, lavar la cubierta y paredes del vaso y añadir 15 ml de ácido bromhídrico (3). Calentar hasta aparición de humos blancos en abundancia para volatilizar estaño. Repetir la adición de ácido bromhídrico y calentamiento hasta que la solución es clara, a continuación, evaporar la solución hasta casi secarla. Dejar enfriar, disolver el residuo en un volumen pequeño de agua y agregar la solución al filtrado original en el vaso electrolítico.

4.17.4.3 Electrólisis

Añadir 5 ml de la solución de ácido sulfámico (6) a la solución de ensayo (4.17.4.2) y diluir hasta 200 ml con agua. Conecte el aparato de electrólisis (4.17.3.2), introducir los electrodos de platino a la solución de prueba y la electrólisis como se especifica en ISO 1554. La densidad de corriente se puede aumentar por agitación del electrolito vigorosamente.

Cuando el depósito de cobre se complete, retirar los electrodos y reservar el electrolito.

4.17.4.4 Precipitación

4.17.4.4.1 Añadir 5 ml de ácido nítrico (1) y 10 ml de ácido perclórico (2) al electrolito y se evapora la solución hasta aparición de humos blancos en abundancia.

Dejar enfriar y añadir 100 ml de agua. Transferir a un vaso de 800 ml, filtrando si es necesario. Añadir 10 ml de la solución de ácido cítrico (7) y luego añadir la solución de amoníaco (4) hasta que la solución de prueba se vuelve azul.

Añadir 1 ml más. Diluir hasta 400 ml y se calienta a 60 a 70.

4.17.4.4.2 En el caso de contenidos de níquel de 40 a 85 mg (4.17.4.1, 4.17.4.1.2), añadir 44 ml de la solución Dimetilglioximato de sodio (8) a la solución de ensayo (4.17.4.4), agitando vigorosamente. Dejar que la solución de prueba se enfríe a temperatura ambiente, con agitación ocasional.

4.17.4.4.3 En el caso de contenidos de níquel de 80 a 125 mg (4.17.4.1.3), añadir 60 ml de la solución Dimetilglioximato de sodio (8) a la solución de ensayo (4.17.4.4), agitando vigorosamente. Dejar que la solución de prueba se enfríe a temperatura ambiente, con agitación ocasional.

4.17.4.5 Filtración

Filtrar el precipitado, con un crisol filtrante de vidrio de porosidad media (4.17.3.3), previamente secado durante 1 hora a 150 °C y dejar enfriar en un desecador. Lavar el precipitado de 10 a 12 veces con pequeñas cantidades de agua, permitiendo que el filtro se drene por completo entre los lavados. Secar el precipitado durante 1 hora a 150 °C. Dejar enfriar en un desecador y pesar.

4.17.5 Expresión de los resultados

El contenido de níquel, expresado en porcentaje en masa, en dado por la fórmula

$$(1) \quad \frac{m_1}{m_0} \times 20.32$$

Donde

m_0 es la masa, en gramos, de la muestra problema (4.17.4.1);

m_1 es la masa, en gramos, del precipitado (4.17.4.5).

4.18 NÍQUEL POR MÉTODO DE TITULACIÓN

4.18.1 PRINCIPIO

La separación de níquel a partir de una solución amoniacal de una muestra de ensayo por precipitación como el complejo dioxima diacetilo, seguido de la extracción del complejo en cloroformo. Después de la evaporación del disolvente y la digestión húmeda del complejo, la determinación del contenido de níquel por valoración indirecta utilizando como indicador de punto final voltamétrico.

4.18.2 REACTIVOS

Durante el análisis, utilizar exclusivamente reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada o agua de pureza equivalente.

(1) Amoníaco, solución, ρ 0.91 g/ml.

(2) Amoníaco, solución, 1:10.

Diluir 100 ml de la solución de amoníaco (1) a 1 000 ml con agua.

(3) Ácido nítrico, solución 1:1.

Diluir 100 ml de ácido nítrico, ρ 1.40 g/ml con 100 ml de agua.

(4) Ácido perclórico, ρ 1.70 g/ml.

(5) Cloruro de hidroxilamonio (clorhidrato de hidroxilamina).

(6) Cloroformo.

(7) Tetramina de hexametileno.

(8) Ácido tartárico, 500 g/l de solución.

Disolver 500 g de ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) en agua y diluir hasta 1 000 ml.

(9) Tartrato de sodio, 100 g/l de solución.

Disolver 100 g de tartrato disódico dihidrato ($Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$) en agua y diluir hasta 1 000 ml.

(10) Dioxima diacetilo, 10 g/l de solución metanólica.

Disolver 10 g de diacetilo - dioxima ($C_4H_8N_2O_2$) en metanol y diluir hasta 1 000 ml con metanol.

(11) Ácido clorhídrico, solución, 1:1.

Diluir 100 ml de ácido clorhídrico, ρ 1.19 g/ml, a 200 ml con agua.

(12) Etilendiaminotetraacetato disódico dihidrato

(Na_2EDTA), la solución volumétrica patrón,

$c(Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O) = 0.01$ mol/l.

(12.1) Preparación de la solución

Disolver 3.722 g de Na_2EDTA en agua y aforar en un matraz de 1 000 ml de una marca de volumen.

(12.2) Normalización de la solución

Pipetear 20.00 ml de la solución de cobre (14) en un vaso de precipitado de 250 ml. Añadir 25.00 ml de la solución de Na_2EDTA (12.1) y ajustar el pH a 6.2 a 6.4 con la hexametilentetramina (7). Añadir 2.5 ml de la solución de $MnEDTA$ (13) y valorar el exceso de EDTA con la solución de cobre (14) como se especifica en 5.19.4.6.

El factor de la solución de EDTA, F, está dada por la fórmula

$$(1) \frac{20.00 + V_0}{25.00}$$

Donde V_0 es el volumen, en mililitros, de la solución de cobre utilizada para la determinación.

(13) Manganeseo (II) EDTA, solución correspondiente a 0.2 g de Mn por litro.

Disolver 0.615 5 g de manganeseo (II) monohidrato de sulfato ($MnSO_4 \cdot H_2O$), 1064

2 g de ácido etilendiaminotetraacético, y 10 g de hexametilentetramina (7) en 200 ml de agua y diluir hasta la marca en un 1 000 ml un matraz aforado.

1 ml de esta solución contiene 0.2 mg de Mn (II).

NOTA.- Para comprobar si la solución contiene Mn y EDTA en combinación estequiométrica, añadir varios miligramos de clorhidrato de hidroxilamina (5) y una gota de solución indicadora de Negro de Eriocromo T. El color resultante debe ser de un color rosa sucio o azul, que debe tornarse a un rojo puro en la adición de 1 gota de la solución de cobre (14) o a azul puro en la adición de 1 gota de la solución Na_2EDTA (12).

(14) Cobre 0.01 mol/l solución.

Disolver 0.6354 g de cobre (>99.9% de pureza) en tan poco ácido nítrico (3) según sea necesario. Diluir hasta la marca 1 000 ml en un matraz aforado.

(15) Solución patrón

Disolver 200 g de acetato de amonio en 500 ml de agua y ajustar el pH a 9 con la solución de amoníaco (1). Añadir 400 g de Tiosulfato de sodio y diluir a 1 000 ml.

4.18.3 EQUIPO

Equipo de laboratorio ordinario y

4.18.3.1 Potenciómetro, equipado con un dispositivo que permita la indicación de punto final voltamétrica.

NOTA.- Este dispositivo, que polariza los electrodos con una corriente constante entre 1 y 5 μA , puede hacerse simplemente mediante el uso de un acumulador o de la batería de almacenamiento de, por ejemplo 2 V en serie con una resistencia de 1 M Ω y los electrodos.

El potenciómetro está conectado en paralelo con los electrodos.

4.18.3.2 Electrodo de platino doble, hecho de 1 mm de diámetro de alambre de platino, sellado en un tubo de vidrio, ya sea directamente o después de la soldadura en el alambre de cobre de tal manera que cada electrodo de alambre es de aproximadamente 4 mm de longitud con una superficie geométrica libre de aproximadamente 10 mm².

4.18.3.3 Equipo de filtración de membrana por asistencia de succión, con junta esmerilada, para adaptarse a 250 ml ampolla de decantación.

4.18.3.4 Filtros de membrana, 1 μm de porosidad, para ajustarse al equipo de filtración (4.18.3.3).

4.18.4 PROCEDIMIENTO

4.18.4.1 Prueba, disolución y dilución

Pesar, con precisión de 0.001 g, 1.000 g de la muestra finamente dividida en 250 ml, en un vaso. Añadir 5 ml de la solución de ácido tartárico (8) y 20 ml de la solución de ácido nítrico (3). Cuando la disolución es completa, diluir con aproximadamente 30 ml de agua y hervir durante aproximadamente 5 minutos para expulsar los óxidos de nitrógeno.

Enfriar a temperatura ambiente. Como se indica en la tabla, la transferencia de la solución muestra a un 100 ml en un matraz aforado se espera que el contenido de níquel de la muestra sea inferior a 10% (m/m), o a un matraz aforado de 500 ml si se espera que el contenido de níquel sea 10% (m/m) o mayor.

Diluir hasta la marca con agua y mezclar.

De acuerdo con el contenido de níquel esperado, pipetear una parte alícuota de la solución problema diluida en un vaso de 250 ml, como se indica en la tabla 10. Diluir, si es necesario, a 50 ml con agua.

Tabla 10. Dilución y aforo de muestras.

Contenido de Níquel	Dilución	Alícuota	Masa de la solución	Volumen de la solución Na_2EDTA (12) agregada
% (m/m)	ml	ml	G	ml
2	100	50	0.5	25
5	100	20	0.2	25
10	500	50	0.1	25
20	500	50	0.1	50
40	500	25	0.05	50
60	500	20	0.04	50

4.18.4.2 Formación de complejos

Añadir, en secuencia, lo siguiente, mezclando después de cada adición:

- 10 ml de la solución de tartrato de sodio (9);
- Solución de amoníaco (1) hasta que todo el níquel y el cobre presente se vuelva a disolver;
- Clorhidrato de hidroxilamina (5) hasta que se decolora la solución (0.1 a 0.2 g, dependiendo de la cantidad de cobre presente);
- 20 ml de la solución complejante (15) (30 ml, si una parte alícuota corresponde a más de 0.2 g de la muestra que fue tomada);
- 15 ml de la solución dioxima diacetilo (10).

4.18.4.3 Filtración y la primera extracción

Filtrar el precipitado a través de una membrana de 1 μm filtrar directamente en un embudo de separación de 250 ml utilizando un equipo de filtro Witt (4.18.3.3). Lavar el vaso de precipitado tres veces con 5 ml de la solución de amoníaco (2) y dos veces con 5 ml de agua. Agitar el filtro con 25 ml de cloroformo (6), reservando la fase orgánica.

Repetir la extracción con 20 ml de cloroformo. Se combinan los extractos orgánicos.

4.18.4.4 Tratamiento de precipitado

Disolver el filtro en 10 ml de la solución de ácido nítrico (3), y repetir la precipitación de níquel y la extracción del filtrado tal como se especifica en 4.18.4.2 y 4.18.4.3.

4.18.4.5 Digestión

Disolver el filtro de 5.18.4.4 en un vaso de precipitado de 250 ml que contiene 10 ml de la solución de ácido nítrico (3) y combinar con los cuatro extractos de cloroformo. Añadir varias perlas de ebullición y se evapora la solución a un volumen de aproximadamente 2 ml. Quitar las virutas y lavar con unos pocos mililitros de agua. Añadir 2 ml de ácido perclórico (4) a la solución y llevar hasta casi sequedad (0.5 ml). Enfriar el residuo.

4.18.4.6 Titulación

Disolver el residuo con 20 ml de agua y añadir la solución de Na_2EDTA (12) como se indica en la tabla. Ajustar el pH a 6.2-6.4 con hexametilentetramina (7). Añadir 2.5 ml de la solución Mn (II) EDTA (13) y valorar el exceso de EDTA a la solución de cobre (14), el uso de la indicación voltamétrica con el electrodo doble de platino polarizado (4.18.3.2). La solución de cobre se debe añadir gota a gota, rápidamente al principio, luego, lentamente, a medida que se acerca al punto final. El punto final será indicado por una ruptura potencial muy fuerte de aproximadamente 250 mV por gota.

4.18.4.7 Comprobación de la prueba

Hacer una comprobación preliminar del potenciómetro mediante la preparación de una solución de una muestra estándar o una muestra sintética que contiene una cantidad conocida de níquel y de composición similar al material a ser analizado, y llevar a cabo el procedimiento como se especifica en 4.18.4.1 a 4.18.4.6.

4.18.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

4.18.5.1 Cálculo

El contenido de níquel, expresado como porcentaje en masa, viene dada por la fórmula

$$(2) \quad \frac{(V_1 \times F - V_2) \times 0.000587 \times 100}{m} \\ = \frac{(V_1 \times F - V_2) \times 0.0587}{m}$$

Donde

V_1 es el volumen, en mililitros, de la solución de Na_2EDTA (13) agregado;

V_2 es el volumen, en mililitros, de la solución de cobre (15) necesario para la titulación;

F es el factor de la solución de Na_2EDTA (12), según lo calculado en (12.2);

m es la masa, en gramos, de la muestra en la solución problema ;

0.000 587 es la masa, en gramos, de níquel correspondiente a 1 ml de la solución de Na_2EDTA (12).

Expresar el resultado con dos decimales.

4.18.5.2 Repetitividad y reproducibilidad

Las pruebas comparativas realizadas con la misma muestra por laboratorios dieron los siguientes datos estadísticos:

Característica	Valor
Contenido medio de Ni, % (m/m)	43.36
Desviación estándar	de repetitividad , 0.045 σ_r :
	de reproducibilidad : 0.097

4.18.6 NOTAS SOBRE EL PROCEDIMIENTO

4.18.6.1 Preparación de electrodos

En el punto final de la titulación, el ánodo será recubre con dióxido de manganeso (II). Este recubrimiento debe disolverse después de cada titulación sumergiendo el electrodo en una solución de ácido clorhídrico (1 + 5) que contiene un poco de peróxido de hidrógeno.

4.18.6.2 Indicador visual

Un indicador visual puede ser utilizado en lugar del método voltamétrico, pero una disminución de la precisión de los resultados. Naranja de Xilenol, base 1: 50 con nitrato de potasio, es adecuado. Utilizar una solución de 0.01 mol/l de zinc como reactivo en lugar de cobre.

4.19 PLOMO Y COBRE POR MÉTODO DE ELECTRÓLISIS

4.19.1 Fundamento

Este método se basa en el fenómeno de disociación de compuestos inorgánicos y la operación de electrólisis. La prueba consiste en pasar una corriente eléctrica a través de una celda formada por dos electrodos sumergidos en la disolución de una muestra de cobre y/o plomo, los iones cobre se depositan en el cátodo y su concentración se obtiene por diferencia en peso entre el electrodo con y sin depósito. Para el caso del plomo, éste se deposita en el ánodo.

4.19.2 Reactivos, material y equipo

4.19.2.1 Reactivos (grado analítico)

- Ácido nítrico
- Agua destilada
- Ácido clorhídrico
- Etanol, éter o acetona
- Ácido sulfúrico
- Ácido sulfámico

4.19.2.2 Material

- Electrodo de platino (cátodo y ánodo)
- Fuente de corriente (porta electrodos)
- Vasos de precipitado

- Vidrio de reloj
- Parrilla

4.19.2.3 Equipo

- Equipo electro-analizador
- Balanza analítica

4.19.3 Procedimiento

(A) Determinación de Cobre en aleaciones.

4.19.3.1 Pesar un gramo de muestra y pasarlo a un vaso de precipitado, agregar 20ml de ácido nítrico 1:1, cubrir con vidrio de reloj y calentar hasta disolución completa y desaparición de vapores nitrosos (café). Lavar cuidadosamente el vidrio de reloj y las paredes del vaso y después agregar agua destilada a 200 ml aprox. agregar 2ml de ácido clorhídrico al 1%.

4.19.3.2 Pesar el ánodo y cátodo previamente secos (peso inicial) y colocar en el electroanalizador, después sumergir en la solución, tapar con dos mitades de vidrio de reloj. Someter la muestra a electrolisis 1 hora (teniendo la corriente 2 A +1.4/-0.00), el cobre se deposita en el cátodo y el plomo en el ánodo.

4.19.3.3 Una vez completa la operación, enjuagar con agua el cátodo y ánodo y retirar del equipo. Sumergir en un frasco conteniendo etanol, éter o acetona, secar en una corriente de aire y pesar nuevamente (peso final). Calcular el contenido de Cobre como se indica en 5.20.4.

(B) Determinación de Cobre de alta pureza, 99.9%.

4.19.3.4 Pesar 2 g de muestra y transferir a un vaso de precipitado de 250 ml, agregar 20 ml de mezcla sulfonítrica (preparación: agregar 250 ml de ácido sulfúrico a 500 ml de agua, enfriar y agregar 200 ml de ácido nítrico).

Cubrir con vidrio de reloj y calentar hasta disolución completa.

Lavar el vidrio de reloj y las paredes del vaso y después se agregan agua destilada a 200 ml aprox. Agregar 4 ml de ácido sulfámico (Disolver 10 gr de ácido sulfámico ($H(HN_2)SO_3$) diluir con agua destilada y aforar a 100 ml).

4.19.3.5 Pesar el ánodo y cátodo previamente secos (peso inicial) y colocar en el electroanalizador, después sumergir en la solución, tapar con dos mitades de



vidrio de reloj. Someter la muestra a electrolisis 1 hora (corriente 2 A +1.4/-0.00), entonces enjuagar con agua las dos mitades de reloj y paredes del vaso, adicionar 4 ml de ácido sulfámico, tapar nuevamente con las mitades de vidrio y someter la muestra a electrólisis por 1 hora más.

Completa la operación, proceder como se indica en 4.19.3.3.

4.19.4 Resultados

- El contenido de cobre se determina con la siguiente fórmula:

$$(1) \quad \% Cu = \frac{A}{M} \times 100$$

Donde:

A = g de cobre (Peso final – Peso inicial)

M= peso de la muestra, g.

- El contenido de plomo se determina con la siguiente formula:

$$(2) \quad \% Pb = \frac{B}{M} \times F \times 100$$

Dónde:

B = g de plomo (Peso final ánodo – Peso inicial ánodo)

M = peso de la muestra, g

F = factor (oxido de plomo a plomo metálico) = 0.8662

4.20 SILICIO POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO

4.20.1 PRINCIPIO

Conversión del silicio en dióxido de silicio mediante deshidratación con ácido sulfúrico o ácido perclórico, calcinación y eliminación mediante ácido fluorhídrico. La pérdida de masa representa el dióxido de silicio.

4.20.2 REACTIVOS

Todos los reactivos deben ser de grado analítico. Deber usarse agua destilada o desionizada.

- (1) Ácido nítrico, (Densidad 1.41 g/ml).
- (2) Ácido clorhídrico (Densidad 1.19 g/ml).
- (3) Ácido sulfúrico (Densidad 1.84 g/ml).
- (4) Ácido clorhídrico, diluir (2) 1 ml + 5 ml de agua.
- (5) Ácido clorhídrico, diluir (2) 1 ml + 99 ml de agua.
- (6) Ácido fluorhídrico, (Densidad 1.15 g/ml).
- (7) Cloruro de amonio.
- (8) Ácido perclórico, (Densidad 1.67 g/ml)..
- (9) Ácido bromhídrico, (Densidad 1.49 g/ml)..
- (10) Peróxido de hidrógeno, solución al 3% (m/m).
- (11) Ácido sulfúrico diluir (3) 1 ml + 1 ml de agua.
- (12) Estaño, Solución estándar, correspondiendo a 0.5 mg de Sn por litro.

4.20.3 APARATOS.

Aparatos normales de laboratorio.

4.20.4 PROCEDIMIENTO

4.20.4.1 Porción de muestra para análisis.

Pesar la porción de muestra al 0.0001 g, según las cantidades indicadas en la tabla 11.

Tabla 11. Porción de muestra para análisis según contenido de silicio

Contenido de Si supuesto.	Masa de la porción de muestra	Volumen de ácido clorhídrico (2)	Volumen de ácido nítrico (1)
% (m/m)	g	ml	ml
Si < 1	5	10	20
Si > =1	1	5	10

4.20.4.2 Ensayo en blanco.

Efectuar paralelamente a la determinación un ensayo en blanco, utilizando el mismo procedimiento y empleando las mismas cantidades de reactivos, pero omitiendo la porción de muestra para el análisis.

4.20.4.3 Determinación.

4.20.4.3.1 Ataque de la porción de muestra.

Dependiendo del contenido de silicio supuesto tomar la porción de muestra para análisis indicada en la tabla 1 y usar las correspondientes cantidades de reactivos.

Colocar la cantidad de muestra en una cápsula de porcelana o un vaso de precipitado de capacidad apropiada y agregar las cantidades indicadas de ácido clorhídrico (2) y ácido nítrico (1) respectivamente.

4.20.4.3.2 Deshidratación y calcinación.

4.20.4.3.2.1 Cuando la muestra está completamente disuelta agregar la cantidad indicada de ácido sulfúrico (3) o ácido perclórico (8) indicada en la tabla 12.

Tabla 12. Porción de muestra para análisis según contenido de silicio.

Contenido de Si supuesto.	Masa de la porción de muestra	Volumen de ácido sulfúrico (3)	Volumen de ácido perclórico (8)
% (m/m)	g	ml	ml
Si < 1	5	10	10
Si > =1	1	5	5

Si se presentan contenidos altos de estaño o antimonio, o ambos, agregar sin agitar 15 a 30 ml de ácido bromhídrico (9) para volatilizar dichos constituyentes. Colocar la cápsula o vaso en una plancha caliente y evaporar a sequedad evitando proyecciones hasta eliminar totalmente los ácidos clorhídrico y nítrico. Agregar ácido clorhídrico (2) y evaporar a sequedad. Enfriar, agregar ácido clorhídrico (2) y evaporar nuevamente a sequedad y tostación. Dejar enfriar y continuar según las alternativas:

a) Para método con ácido sulfúrico

Agregar cuidadosamente 100 ml de ácido clorhídrico (4) y llevar a ebullición. Si hubiera plomo presente en la aleación agregar 5 g de cloruro de amonio (7) y continuar la ebullición hasta que todo el sulfato de plomo esté en solución.

Nota.- En caso de que no se disuelva completamente el sulfato de plomo agregar un exceso de cloruro de amonio.

b) Para método con ácido perclórico

Agregar de 100 a 150 ml de agua caliente, agitar bien, y calentar hasta que las sales estén disueltas. Si hubiera dióxido de manganeso presente, llevarlo a la solución con unas pocas gotas de peróxido de hidrógeno (10).

4.20.4.3.2.2 Filtrar la solución inmediatamente a través de papel filtro de porosidad fina, sin contenido de cenizas, de un diámetro apropiado, limpiando las paredes de la cápsula con una varilla de goma y lavando con ácido clorhídrico (5) hasta transferir completamente el residuo al papel. Lavar el papel y el residuo¹⁾ completamente con ácido clorhídrico (5) y conservar.

4.20.4.3.2.3 Volver el filtrado a la cápsula o vaso, agregar 2 ml de ácido sulfúrico (3) o de ácido perclórico (8), calentar hasta sequedad y aparición de humos blancos densos y continuar hasta tostación. Disolver según a) o b) y repetir el tratamiento indicado en 4.20.4.3.2.2.

4.20.4.3.2.4 Transferir los dos papeles y residuos a un crisol de platino. Calcinar a baja temperatura hasta que el papel se haya quemado. Luego calcinar a 1000 °C durante 5 min hasta masa constante¹⁾. Enfriar en un desecador y pesar. Agregar 1 o 2 gotas de ácido sulfúrico (11), suficiente ácido fluorhídrico (6) (2 a 5 ml) para disolver el residuo y evaporar la solución lentamente a humos blancos densos. Continuar el calentamiento hasta eliminar totalmente el ácido sulfúrico libre, y entonces calcinar a 1000 °C durante 5 min. Enfriar en un desecador y pesar. Repetir el procedimiento hasta obtener una masa constante. La pérdida de masa representa el dióxido de silicio, SiO₂.

4.20.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Calcular el contenido de silicio como un porcentaje en masa, por la fórmula:

$$(1) \quad \text{Si \% (m/m)} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.4674 \times 100}{m}$$

Donde:

m_1 = es la masa en gramos, de dióxido de silicio obtenida en la determinación.

m_2 = es la masa en gramos, de dióxido de silicio obtenida en el ensayo en blanco.

$$0.4674 = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} ; \text{ y}$$

m = es la masa en gramos, de la porción de muestra para el análisis.

¹⁾ Si siliciuros negros tales como los de manganeso o hierro, están presentes en el residuo, deshidratar según 4.20.4.3.2.1. Fundir el residuo con carbonato de sodio y algunos cristales de nitrato de sodio o nitrato de potasio. Disolver el fundido con agua y ácido sulfúrico y continuar según 4.20.4.3.2.1 y 4.20.4.3.2.2. Combinar el filtrado con un filtrado original obtenido en 4.20.4.3.2.2, y completar la determinación según 4.20.4.3.2.3 y 4.20.4.3.2.4.



5 INFORME DE PRUEBA

El informe del ensayo debe incluir la información siguiente:

- a) Identificación de la muestra;
- b) La referencia del método utilizado;
- c) Los resultados y el método de expresión utilizado;
- d) Cualquier característica inusual observada durante la determinación;
- e) Cualquier operación no incluida en esta norma o considerada como opcional.

6 VIGENCIA

La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales posteriores a la publicación de su declaratoria de vigencia en el Diario Oficial de la Federación.

7 BIBLIOGRAFÍA

ASTM E-53 Standard Test Method for Determination of Copper in Unalloyed Copper by Gravimetry.

ASTM E62-89(1996) Standard Test Methods for Chemical Analysis of Copper and Copper Alloys (Photometric Methods).

ASTM E478-08 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Copper Alloys

Software operation manual Philips 4822 870 7768 1ª edición.

Manual de operación SpectrAA, Varian

Manual de operación SpectroLab, SpectroAnalytical Instruments

Spectrolab Spark Analyzer versión 1/99.

ISO 5960:1984 Copper alloys - Determination of cadmium content - Flame atomic absorption spectrometric method

ISO 3110:1975 Copper alloys - Determination of aluminium as alloying element - Volumetric method

ISO 5956:1984 Copper and copper alloys - Determination of antimony content - Rhodamine B spectrometric method



ISO 3220:1975 Copper and copper alloys - Determination of arsenic - Photometric method

ISO 5959:1984 Copper and copper alloys - Determination of bismuth content - Diethyldithiocarbamate spectrometric method

ISO 6437:1984 Copper alloys - Determination of chromium content - Titrimetric method

ISO 4751:1984 Copper and copper alloys - Determination of tin content - Spectrometric method

ISO 3111:1975 Copper alloys - Determination of tin as alloying element - Volumetric method

ISO 1812:1976 Copper alloys - Determination of iron content - 1,10 - Phenanthroline spectrophotometric method

ISO 2543:1973 Copper and copper alloys - Determination of manganese - Spectrophotometric method

ISO 1810:1976 Copper alloys - Determination of nickel (low contents) - Dimethylglyoxime spectrophotometric method (Norma retirada).

ISO 4742:1984 Copper alloys - Determination of nickel content - Gravimetric method

ISO 4743:1984 Copper alloys - Determination of nickel content - Titrimetric method (Norma retirada).

NCh 1394 Of.78 Cobre y sus aleaciones - Determinación de silicio - Método gravimétrico

NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002.



8 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana coincide básicamente con las normas internacionales siguientes:

ISO 5960:1984 Copper alloys - Determination of cadmium content - Flame atomic absorption spectrometric method

ISO 3110:1975 Copper alloys - Determination of aluminium as alloying element - Volumetric method

ISO 5956:1984 Copper and copper alloys - Determination of antimony content - Rhodamine B spectrometric method

ISO 3220:1975 Copper and copper alloys - Determination of arsenic - Photometric method

ISO 5959:1984 Copper and copper alloys - Determination of bismuth content - Diethyldithiocarbamate spectrometric method

ISO 6437:1984 Copper alloys - Determination of chromium content - Titrimetric method

ISO 4751:1984 Copper and copper alloys - Determination of tin content - Spectrometric method

ISO 3111:1975 Copper alloys - Determination of tin as alloying element - Volumetric method

ISO 1812:1976 Copper alloys - Determination of iron content - 1,10 - Phenanthroline spectrophotometric method

ISO 2543:1973 Copper and copper alloys - Determination of manganese - Spectrophotometric method

ISO 1810:1976 Copper alloys - Determination of nickel (low contents) - Dimethylglyoxime spectrophotometric method (Norma retirada).

ISO 4742:1984 Copper alloys - Determination of nickel content - Gravimetric method



ISO 4743:1984 Copper alloys - Determination of nickel content - Titrimetric method (Norma retirada) y difiere en lo que a continuación se menciona:
Punto 3. Reactivos Solución Amoníaco 1:10. Ya que en la práctica una solución 1:10 se afora a 1000 ml y la norma internacional indica 1100 ml

MÉXICO, D. F. A 14 de julio de 2015

ALBERTO ULISES ESTEBAN MARINA
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS

ROA/LSM/APVG