
NORMA CUBANA

NC

764: 2010

**CARBONATO DE CALCIO NATURAL — MÉTODOS DE
ENSAYO**

Natural calcium carbonate — Test methods

ICS: 73.080

1. Edición Mayo 2010
REPRODUCCIÓN PROHIBIDA

Oficina Nacional de Normalización (NC) Calle E No. 261 Vedado, Ciudad de La Habana. Cuba. Teléfono: 830-0835 Fax: (537) 836-8048; Correo electrónico: nc@ncnorma.cu; Sitio Web: www.nc.cubaindustria.cu



Cuban National Bureau of Standards

NC 764: 2010

Prefacio

La Oficina Nacional de Normalización (NC), es el Organismo Nacional de Normalización de la República de Cuba y representa al país ante las organizaciones internacionales y regionales de normalización.

La elaboración de las Normas Cubanas y otros documentos normativos relacionados se realiza generalmente a través de los Comités Técnicos de Normalización. Su aprobación es competencia de la Oficina Nacional de Normalización y se basa en las evidencias del consenso.

Esta Norma Cubana:

- Ha sido elaborada y aprobada por el Comité Técnico Normalización designado NC/CTN, 101 Minerales y Minería, integrado por representantes de las siguientes entidades:
 - Ministerio de la Industria Básica
 - Ministerio de Educación Superior
 - Ministerio de la Construcción
 - Ministerio de la Industria Alimenticia
 - Ministerio del Comercio Interior
 - Oficina Nacional de Normalización
 - Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente
 - Grupo Empresarial Geominsal
 - Centro de Investigaciones para la Industria Minero- Metalúrgica
 - Instituto de Geología y Paleontología
 - Empresa Central de Laboratorios “José Isaac del Corral”
 - Oficina Nacional de Recursos Minerales
 - Instituto Geofísica y Astronomía
 - Ministerio de Sideromecánica

- Sustituye a las siguientes Normas Cubanas:
 - NC 44-19-2:1988 Mineralogía. Dolomita, magnesita y caliza. Determinación gravimétrica de pérdidas por ignición.
 - NC 44-19-3:1988 Mineralogía. Dolomita, magnesita y caliza. Determinación gravimétrica de sustancias insolubles en ácido clorhídrico.
 - NC 44-19-4:1988 Mineralogía. Dolomita, magnesita y caliza. Determinación gravimétrica de dióxido de silicio.
 - NC 44-19-5:1988 Minerales. Dolomita, magnesita y caliza. Determinación gravimétrica de los óxidos del grupo amoniacal (RXOX).

© NC, 2010

Todos los derechos reservados. A menos que se especifique, ninguna parte de esta publicación podrá ser reproducida o utilizada en alguna forma o por medios electrónicos o mecánicos, incluyendo las fotocopias, fotografías y microfilmes, sin el permiso escrito previo de:

Oficina Nacional de Normalización (NC)

Calle E No. 261, Vedado, Ciudad de La Habana, Habana 4, Cuba.

Impreso en Cuba.

Índice

1 Objeto	4
2 Referencias normativas	4
3 Ensayos físicos.	4
3.1 Distribución granulométrica.	4
3.2 Color	4
4 Ensayos químicos.	5
4.1 Contenido de carbonato de calcio (pureza).	5
4.3 Determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico.	8
4.4 Determinación de la pérdida por ignición (iso 3262-1).....	9
4.5 Determinación del ph (une-en-iso 787-9).....	10
4.6 Determinación de la materia volátil a 105 °c (iso 787-2).....	11
4.7 Determinación de constituyentes minoritarios.....	12
Tabla 1 — tipos de llama, longitudes de onda y rango de concentraciones	12
Tabla 2 — concentraciones de las soluciones de referencia	13
Tabla 3 — longitud de onda de medida y límite inferior de determinación.....	15
Tabla 4 — concentraciones de las soluciones de referencia	16
Tabla 5 — longitud de onda de medida y límite de determinación.....	19
Tabla 6 — longitud de onda de medida, e intervalo de concentraciones	22
Anexo A (informativo) datos de precisión de los métodos de ensayo.....	29
Bibliografía.....	30

CARBONATO DE CALCIO NATURAL — MÉTODOS DE ENSAYO

1 Objeto

Esta Norma Cubana describe los métodos de análisis para determinar las propiedades físicas y químicas del carbonato de calcio natural utilizado con fines industrial y alimenticio.

2 Referencias Normativas

Los documentos que se mencionan a continuación son indispensables para la aplicación de esta Norma Cubana. Para las referencias fechadas, sólo se toma en consideración la edición citada. Para las referencias no fechadas, se toma en cuenta la última edición del documento de referencia (incluyendo todas las enmiendas).

NC 765:2010 Carbonato de calcio natural — Requisitos

NC 631:2008 Minerales — Análisis Granulométrico por tamizado — Requisitos de calidad

ISO 3262-1:1997 Extenders for paints — Specifications and methods of test — Part 1: Introduction and general test methods.

EN-ISO 787-9:1995 Métodos generales de ensayo para pigmentos y entendedores — Parte 9 Determinación de PH de una solución acuosa.

EN-ISO 787-2:1995 Métodos generales de ensayo para pigmentos y entendedores — Parte 9 Determinación de la materia volátil a 105 °C.

NC-ISO 3696:2004 Agua para uso en análisis de laboratorio — Especificación y Métodos de ensayo.

NC-ISO 78-2:2004 Química — Disposiciones para las Normas — Parte 2: Métodos de Análisis Químico.

3 Ensayos Físicos

3.1 Distribución granulométrica

La distribución granulométrica debe determinarse por tamizado según la Norma NC 631.

3.2 Color (ISO 3262- 1:1997)

Se utiliza el método por comparación de color.

Colocar aproximadamente iguales masas de la muestra de carbonato de calcio natural y de una muestra de referencia sobre una placa de vidrio transparente que se encuentra sobre un pedazo de papel blanco. Colocar una placa fina de vidrio verticalmente entre las dos muestras, de manera que las divida. Mover las muestras una hacia la otra hasta que hagan contacto con la placa fina de vidrio vertical. Extraer la placa fina de vidrio vertical y aplanar las superficies de las dos muestras.

Comparar el color de las muestras a la luz del día o en luz artificial en caso de que la primera no sea adecuada, o añadir unas gotas de éter de petróleo o agua (según acuerden las partes interesadas) de manera que las muestras queden justamente humedecidas, y repetir la comparación de color de la misma manera anterior.

NOTA 1: Es posible utilizar cualquier método instrumental conocido y acordado entre las partes interesadas para esta determinación. Sin embargo, debido a las diferencias entre los resultados obtenidos con varios instrumentos, este simple método visual se ofrece como método de arbitraje.

4 Ensayos Químicos

4.1 Contenido de carbonato de calcio (Pureza)

El contenido de carbonato de calcio o pureza expresado como fracción másica de producto seco, se determina por cálculo a través de la siguiente ecuación:

$$\%CaCO_3 = 1,7848 \times \% CaO \quad (1)$$

Donde:

%CaO es la fracción másica de CaO obtenida en 4.2

4.2 Contenido de óxido de calcio (CaO)

4.2.1 Fundamento

Se determina el calcio en una alícuota de la solución de ensayo, por valoración complexométrica con EDTA a pH 13, utilizando un indicador específico del calcio que cambia de color para indicar el punto final de la reacción. Durante la valoración, el EDTA reacciona primero con los iones de calcio libres y a continuación con los iones calcio ligados al indicador, produciéndose en éste un cambio súbito de color.

4.2.3.1 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696.

4.2.3.2 Ácido clorhídrico, $d = 1,16 \text{ g/mL}$

4.2.3.3 Ácido clorhídrico, 1 + 1

4.2.3.4 4.2.3.3 Trietanolamina, $N(C_2H_5OH)_3$, 99%

4.2.3.4 Trietanolamina, solución, 1 + 1

4.2.3.5 Hidróxido de sodio, solución, $c(NaOH) = 4 \text{ mol/L}$

4.2.3.6 Hidróxido de amonio, solución, 25%

4.2.3.7 Cloruro de amonio, NH_4Cl .

4.2.3.8 Ácido etilendiamintetracético, sal disódica, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ secado a 80° durante 2 horas. Carbonato de calcio, $CaCO_3$ 99,9% (secado a $150^\circ C$ durante una hora).

4.2.3.9 Solución tampón, pH 10, Se disuelven 70 g de cloruro de amonio en agua, se añaden 570 mL de solución de hidróxido de amonio (4.2.3.6) y se enrasa con agua en un frasco volumétrico de 1 000 mL.

4.2.3.10 Solución de referencia de calcio, $Ca = 0,01 \text{ mol/L}$

Se transfieren $(1 \pm 0,0002)$ g de carbonato de calcio y aproximadamente 100 mL de agua a un vaso de 400 mL, se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se añaden cuidadosamente 10 mL de

ácido clorhídrico (4.2.3.2), aproximadamente. Una vez que el carbonato de calcio se ha disuelto completamente, se elimina por ebullición el dióxido de carbono, se deja enfriar la solución y se enrasa a 1 000 mL en un matraz aforado.

4.2.3.11 Solución, $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,04 \text{ mol/L}$

Se disuelven en agua 14,89 g de Na_2EDTA (4.2.3.7), se trasvasa a un matraz aforado de 1 L y se enrasa. La disolución se guarda en un recipiente plástico. Se toman con una pipeta 50 mL de la solución de referencia de calcio (4.2.3.10), se introducen en un vaso de 400 mL y se diluye con 100 mL de agua. Se ajusta el pH de la solución a 13 con solución de hidróxido de sodio (4.2.3.5) por medio de un pH-metro. Se añaden 0,1 g de indicador ácido calconcarboxílico (4.2.3.12) y se valora con la solución de Na_2EDTA hasta que el color cambie a azul.

La concentración de la solución de EDTA viene dada por la siguiente ecuación:

$$c = \frac{50 \times m}{100,09 \times V} = \frac{12,489 \times m}{V} \quad (2)$$

Donde:

m es la masa inicial de carbonato de calcio tomada para preparar la solución de referencia de calcio, en gramos;

V es el volumen de solución de EDTA empleado, en mililitros.

4.2.3.12 Indicador ácido calconcarboxílico:

Se trituran intensamente, en un mortero, 0,2 g de ácido calconcarboxílico junto con 20 g de sulfato de sodio anhidro.

4.2.3.13 Solución de peróxido de hidrógeno, 30%

4.2.3.14 Solución de hidróxido de amonio, 1 + 9

4.2.3.15 Óxido de lantano, La_2O_3

4.2.3.16 Cloruro de cesio, CsCl .

4.2.3.17 Solución de agente de liberación. Se disuelve 23,5 g de óxido de lantano en 200 mL de ácido clorhídrico 4.2.3.2 y enrase a 1 L con agua.

4.2.3.18 Solución de supresor de ionización, preparada por disolución de 25 g de cloruro de cesio en una pequeña cantidad de ácido clorhídrico 4.2.3.2 y enrase a 1 L con agua.

4.2.3.19 Solución de escandio (patrón interno) $c(\text{Sc}) = 1 \text{ g/L}$.

4.2.3.20 Tetraborato de litio

4.2.4 Aparatos. Aparatos de uso habitual en laboratorios y además:

4.2.4.1 Agitador magnético con barra imantada

4.2.4.2 Medidor de pH con electrodo de vidrio

4.2.4.3 Placa calefactora

4.2.4.4 Crisol de platino

4.2.5 Muestreo

Se realiza el muestreo según la norma NC 765 Carbonato de calcio natural. Requisitos (en elaboración).

4.2.6 Procedimiento

4.2.6.1 Tratamiento de la muestra

Las muestras pueden ser disueltas con ácido clorhídrico si se requiere sólo la determinación del calcio, o fundidas con tetraborato de litio si se requieren además otras determinaciones.

4.2.6.1.1 Disolución con ácido clorhídrico

Se pesan ($1 \pm 0,0001$) g de la muestra y se transfieren a un vaso de precipitados de 250 mL, se humedecen con 10 mL de agua y se añaden gradualmente 30 mL de ácido clorhídrico (4.2.3.2). Se añade agua hasta completar un volumen de aproximadamente 100 mL y se deja hervir durante 10 min. Después de la ebullición, se filtra inmediatamente la solución a través de un papel de filtración rápido. El filtrado se recoge en un vaso de precipitados de 400 mL y se lava bien el residuo con agua.

Se añaden a la solución aproximadamente 4 g de cloruro de amonio (4.2.3.6) y unas cuantas gotas de peróxido de hidrógeno (4.2.3.13). A continuación se diluye con aproximadamente 150 mL de agua y se calienta a ebullición. Durante la ebullición se añade solución de hidróxido de amonio (4.2.3.6) para ajustar el pH a un valor comprendido entre 6 y 7 para lograr la precipitación de los hidróxidos de aluminio, de hierro y del ácido silícico.

Se mantiene la ebullición durante 3 min y, una vez que haya sedimentado el precipitado, se filtra la solución inmediatamente a través de un papel de filtración rápido. Se recoge el filtrado en un matraz aforado de 500 mL y se lava el residuo tres veces con solución de hidróxido de amonio (4.2.3.14) y tres veces con agua. Una vez que la solución se haya enfriado hasta temperatura ambiente, se enrasa con agua y se agita bien el contenido del matraz (solución de digestión I).

4.2.6.1.2 Fusión con tetraborato de litio

Se pesan ($0,25 \pm 0,0002$) g de muestra en un crisol de platino, se añaden 1,5 g de tetraborato de litio (4.2.3.20). Se calienta a ($1\ 000 \pm 25$) °C hasta que el fundido sea claro. Se retira del foco de calor y se deja reposar el crisol hasta que se haya enfriado completamente.

Se pasa el crisol a un vaso de precipitados, se añaden 100 mL de HCl 1:4 y se disuelve con agitación y calentamiento a 100 °C. Se extrae el crisol por lavados con agua y a continuación, se transfiere la solución a un matraz aforado de 250 mL con agua y, tras enfriar a temperatura ambiente, se añaden 10 mL de cada una de las soluciones 4.2.3.17 y 4.2.3.18 para la determinación de otros elementos por EAA, ó 1 mL de solución de escandio 4.2.3.19 para la determinación de otros elementos por ICP. Se enrasa con agua, obteniéndose las soluciones de digestión II (EAA) y III (ICP). Se reservan ambas soluciones de digestión para la determinación de otros componentes.

4.2.6.2 Determinación

Se transfieren desde el matraz aforado que contiene la solución de digestión I, II ó III, 25 mL (V_1) un vaso de 400 mL, se diluye la solución con aproximadamente 150 mL de agua y se añaden 5 mL de la solución de trietanolamina (4.2.3.4)

Se ajusta el valor del pH a 13 con 13 mL de solución de hidróxido de sodio (4.2.3.5) por medio de un pH-metro. Se añaden 0,1 g de indicador ácido calconcarboxílico (4.2.3.12) y se valora con solución de Na_2EDTA mientras se agita constantemente en un agitador magnético hasta que el color cambie de rojo vino a azul.

4.2.6.3 Expresión de los resultados

El contenido de óxido de calcio de la muestra, expresado como fracción másica de material seco, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\%(\text{CaO}) = \frac{V \times 56,08 \times c \times V_2 \times 100}{V_1 \times 1000 \times m} \quad (3)$$

Donde:

V es el volumen final de la solución de digestión I, II o III, en mililitros;

V_1 es el volumen, en mililitros, de la alícuota de la solución de digestión tomada para la valoración, tal y como se describe en el apartado 4.2.6.2;

V_2 es el volumen, en mililitros, de la solución de Na_2EDTA empleado para la determinación de CaO , tal y como se describe en el apartado 4.2.6.2;

c es la concentración de la solución de Na_2EDTA , determinada según el apartado 4.2.3.11

m es la masa, en gramos, de la porción de ensayo como en el apartado 4.2.6.1.1 ó 4.2.6.1.2

4.3 Determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico

4.3.1 Fundamento: Una vez disuelta la muestra en ácido clorhídrico y después de filtrar, se lava el residuo obtenido en la filtración, se seca y se calcina hasta lograr una masa constante en el orden de la décima de mg.

4.3.2 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696.

4.3.2.1 Ácido clorhídrico, d = 1,16 g/mL.

4.3.2.2 Ácido clorhídrico 1 + 1

4.3.2.3 Ácido clorhídrico 1 + 3.

4.3.3 Aparatos

4.3.3.1 Agitador magnético con placa calefactora

4.3.3.2 Crisol de platino

4.3.3.3 Horno mufla

4.3.4 Procedimiento

Se pesan ($1 \pm 0,0001$) g de muestra y se trasvasa a un vaso de precipitados de 250 mL. Se adiciona 10 mL de agua y se disuelve mediante la adición de 25 mL de ácido clorhídrico (4.3.3.2). Calentar a ebullición durante 2 min, se diluye con 50 mL de agua en cuanto se complete la disolución y se filtra inmediatamente a través de un filtro (retención de partículas de tamaño 2,5 u contenido en cenizas $< 0,01\%$), y se recoge el filtrado en un vaso de 250 mL. Se emplea una varilla de vidrio con punta de caucho para asegurar que todo el residuo insoluble sea transferido al filtro. Se lava el residuo de filtración dos veces, con 10 mL de ácido clorhídrico caliente (4.3.2.3) y, a continuación, varias veces con pequeñas porciones de agua caliente.

Se pasa el filtro a un crisol de platino previamente calcinado y tarado. Tras calcinación a ($1\ 000 \pm 50$) °C, hasta que dos pesadas consecutivas no difieran en más de 0,1 mg, se deja enfriar en un desecador y se pesa. Generalmente, un tiempo de incineración de 15 min es suficiente para alcanzar masa constante.

4.3.5 Expresión de los resultados

El residuo insoluble en ácido clorhídrico, expresado en fracción másica en peso, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$R_{ins.} = \frac{m_1 \times 100}{m} \quad (4)$$

Donde:

m_1 es el residuo de incineración, expresada en gramos;

m es la masa inicial de la muestra, expresada en gramos.

4.4 Determinación de la pérdida por ignición (ISO 3262-1)

4.4.1 Aparatos

4.4.1.1 Crisol de platino o de porcelana

4.4.1.2 Horno mufla

4.4.2 Procedimiento

Se pesa 1 g al mg más cercano de muestra previamente secada en concordancia con 4.6 en un crisol (4.4.1.1). Calcinar en el horno mufla a (1000 ± 25) °C hasta que dos pesadas consecutivas no difieran en más de 0,1mg. Enfriar inmediatamente en desecadora que contenga pentóxido de difósforo como desecante.

4.4.3 Expresión de los resultados

Calcular la pérdida por ignición (PPI) expresada como fracción en masa de la siguiente manera:

$$PPI = \frac{m_1 - m_0}{2} \times 100 \quad (5)$$

Donde:

m_1 es la masa en gramos de la porción de ensayo antes de la ignición

m_0 es la mas en gramos de la porción de ensayo después de la ignición

4.5 Determinación del pH (EN-ISO 787-9)

4.5.1 Objeto

Se especifica un método general de ensayo para determinar el pH de una suspensión acuosa de una muestra de carbonato de calcio natural.

4.5.2 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696.

4.5.2.1 Agua recién destilada.

El agua debe calentarse a ebullición entre 5 min y 10 min para eliminar el dióxido de carbono. Se deja enfriar protegida del contacto con la atmósfera en un recipiente cerrado con un tubo de amianto y sosa o un dispositivo similar.

No debe almacenarse más de 30 min.

4.5.2.2 Soluciones de calibración de pH cercano al de las muestras.

4.5.3 Aparatos

4.5.3.1 Recipiente de vidrio: de 50 mL, resistente a la acción química y provisto de un tapón de vidrio esmerilado o de caucho.

Antes de utilizar el recipiente por primera vez, se introduce en él ácido clorhídrico y se lleva a ebullición. Posteriormente, se enjuaga con agua destilada. El tapón de caucho no debe haber sido utilizado antes para ningún otro propósito.

4.5.3.2 Medidor de pH: capaz de medir décimas de unidades de pH, calibrado mediante soluciones tampón de pH conocido a la temperatura de ensayo.

4.5.4 Muestreo

Se toma una muestra representativa de la sustancia a analizar según se describe en la norma NC 765 Carbonato de calcio natural. Requisitos.

4.5.5 Procedimiento

La determinación se realiza a temperatura ambiente y por duplicado.

Se prepara dentro del recipiente una suspensión al 10% de la porción de ensayo, en agua destilada. Se tapa el recipiente y se agita vigorosamente durante 1 min. Se deja reposar durante 5 min, se quita el tapón y se mide el pH de la suspensión con una precisión de 0,1 unidades.

Si la porción de ensayo no se dispersa en agua fácilmente, se debe utilizar hasta 5 mL de alcohol etílico como agente humectante, aunque esta cantidad de alcohol neutro y libre de piridina, debe ser la mínima posible. Se debe realizar un ensayo en blanco para comprobar la neutralidad del

agente humectante. Cuando se utilice un agente humectante, se debe reducir el volumen de agua hasta conseguir finalmente una suspensión al 10%.

El tipo y cantidad de agente humectante deben quedar reflejados en el informe de ensayo.

NOTA 2 – Pueden utilizarse suspensiones inferiores al 10%. En tales casos, la concentración de la suspensión debería quedar reflejada en el informe de ensayo.

Se anotan el pH, con una precisión de 0,1 unidades, y la temperatura de la suspensión, con una precisión de 1 °C. Si la segunda determinación de pH difiere de la primera en más de 0,2 unidades, se debe repetir el procedimiento completo.

4.5.6 Expresión de los resultados

Se calcula el valor medio de las dos mediciones de pH y se anota el resultado, con una precisión de 0,1 unidades.

4.6 Determinación de la materia volátil a 105 °C (EN-ISO 787-2)

4.6.1 Aparatos

4.6.1.1 Pesafiltro con tapa

4.6.1.2 Estufa, capaz de mantener la temperatura a 105 °C ± 2 °C

4.6.1.3 Balanza, con una exactitud de al menos 1 mg

4.6.1.4 Desecadora

4.6.2 Procedimiento

Calentar en la estufa el pesafiltro con la tapa quitada, a 105 °C durante 2 horas. Dejar enfriar en la desecadora, poner la tapa y pesar con una exactitud de 1 mg. Tomar 10 g ± 0.001 g de la muestra y se extienden en una capa uniforme en el fondo del pesafiltro. Se pone la tapa y se pesa con una exactitud de 1 mg.

NOTA 3 - Puede pesarse menos cantidad si la muestra resulta muy voluminosa.

Se calienta el pesafiltro con la muestra y la tapa quitada en la estufa a 105 °C ± 2 °C durante al menos una hora. Se deja enfriar en la desecadora, se pone la tapa y se pesa con una precisión de ± 1mg. Se repite este procedimiento hasta que dos pesadas consecutivas no difieran en más de 5 mg y se anota la masa menor de las dos. Si los resultados de las dos determinaciones difieren en más de 10% del valor más alto, se repite la determinación.

4.6.3 Expresión de los resultados

Se calcula la materia volátil a 105 °C expresada como fracción másica por la siguiente expresión:

$$M_{\text{volátil}} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (6)$$

Donde:

m_0 es la masa de la porción de ensayo, expresada en gramos

m_1 es la masa del residuo, expresada en gramos

Determinación de constituyentes minoritarios

4.7.1 Determinación de constituyentes minoritarios por la técnica de EAA con llama

4.7.1.1 Generalidades: El método es adecuado para la determinación de los óxidos de magnesio, silicio, hierro y aluminio.

Para efectuar la determinación, la solución de ensayo se inyecta, bien en una llama de acetileno (C_2H_2)/aire o bien en una llama de acetileno/monóxido de dinitrógeno (N_2O), de un espectrómetro de absorción atómica. Se añaden sucesivamente a la solución de digestión II obtenida en 4.2.6.1 y a las soluciones de referencia correspondientes, un agente de liberación, un supresor de ionización y solución matriz de calcio. Las mezclas se diluyen con agua al volumen requerido para el ensayo.

En la tabla 1 se indica el tipo de llama, las longitudes de onda para cada elemento y los intervalos de concentración en los cuales es posible la determinación de los distintos componentes individuales de la solución de digestión. Si se excede el intervalo de concentraciones especificado, se debe diluir la solución de digestión, pero deben aumentarse las adiciones de agente de liberación y de supresor de ionización para mantener las concentraciones requeridas.

Tabla 1 — Tipos de llama, longitudes de onda y rango de concentraciones

Elemento	Mezcla de gases para la llama	Longitud de onda de medida (nm)	Intervalo de concentración (mg/L)
Mg	Aire/ C_2H_2	202,6	2 - 20
Si	N_2O/C_2H_2	251,6	5 - 50
Al	N_2O/C_2H_2	309,3	2 - 5
Fe	Aire/ C_2H_2	248,3	1- 5

4.7.1.2 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696

4.7.1.2.1 Ácido clorhídrico, $d = 1,16$ g/ml

4.7.1.2.2 Carbonato de calcio, 99,9% (m/m) (secado a 150 °C).

4.7.1.2.3 Óxido de lantano, La_2O_3

4.7.1.2.4 Cloruro de cesio, CsCl.

4.7.1.2.5 Solución de matriz, calcio - tetraborato de litio: $c(Ca^{2+}) = 2,5$ g/L, $c(Li_2B_4O_7) = 30$ g/L, preparada a partir de carbonato de calcio y de tetraborato de litio, fundiendo aproximadamente 6,25 g de carbonato de calcio (4.7.1.2.2) en porciones con aproximadamente 30 g de tetraborato de litio (4.2.3.20) a $(1\ 000 \pm 50)$ °C. Se deja enfriar y se añaden cuidadosamente 170 mL de ácido clorhídrico (4.7.1.2.1) al fundido frío en un vaso adecuado. Se tapa el vaso y se disuelve por agitación y calentamiento. Se deja enfriar la solución y se enrasa con agua a 1000 mL en un matraz aforado.

4.7.1.2.6 Solución madre de los elementos por separados de 1000 mg/ L

4.7.1.2.7 Soluciones patrón de los elementos

- Solución patrón I de Al y Fe de 100 mg/ L
- Solución patrón II de Mg y Si de 100 mg/ L

4.7.1.2.8 Soluciones de referencia de los elementos: preparadas tomando 0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL y 5 mL de la solución patrón I y 0 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL y 20 mL de la solución patrón II en una serie de cinco matraces aforados de 100 mL, añadiendo 20 mL de la solución matriz (4.7.1.2.5) y 10 mL de cada una de las dos soluciones tampón (4.2.3.17 y 4.2.3.18) a cada uno de los matraces. A continuación, se enrasa con agua y se agita bien. Las concentraciones de cada elemento en las soluciones de referencia se indican en la tabla 2. No se han referido ni al blanco de curva ni al blanco de muestra.

Tabla 2 — Concentraciones de las soluciones de referencia

Elementos	Concentraciones mg/L				
	1	2	5	10	20
Mg	1	2	5	10	20
Si	1	2	5	10	20
Al	1	2	3	4	5
Fe	1	2	3	4	5

4.7.1.2.9 Solución blanco para la calibración: se prepara forma análoga a las soluciones de referencia, pero se omiten las soluciones de los elementos.

4.7.1.2.10 Solución de ensayo en blanco: se prepara en paralelo de la misma forma y con los mismos reactivos que las soluciones de ensayo, pero sin muestra.

4.7.1.3 Aparatos

4.7.1.3.1 Espectrómetro de absorción atómica equipado:

- para trabajar con llama de aire/acetileno y llama de monóxido de dinitrógeno/acetileno;
- con corrector de fondo; y
- una lámpara de cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodos como fuente de radiación para la determinación del elemento en cuestión.

4.7.1.3 Interferencias

En el caso de EEA de llama, la única interferencia espectral significativa es la absorción de fondo causada por la dispersión de la radiación causada por las partículas. Este efecto puede eliminarse utilizando una fuente continua (lámpara de deuterio).

En la determinación del magnesio, hierro y aluminio, se añade una sal de lantano a las soluciones de ensayo y de calibración para corregir las interferencias químicas derivadas de la formación de compuestos térmicamente estables. Cualquier interferencia causada por ionización en la llama de acetileno/monóxido de dinitrógeno se elimina mediante la adición de sales de cesio a las soluciones de ensayo y de calibración.

4.7.1.5 Procedimiento

4.7.1.5.1 Ajuste del espectrómetro: Antes de comenzar la determinación, se ajustan los parámetros de funcionamiento del espectrómetro siguiendo las indicaciones del manual de instrucciones proporcionado por el fabricante. Debe prestarse especial atención a la optimización de las condiciones de trabajo del nebulizador, de la llama y el ajuste de la lámpara. El espectrómetro debe utilizarse con la corrección de fondo ajustada a la longitud de onda óptima para cada elemento (véase Tabla 1).

4.7.1.5.2 Calibración: Se procede a la optimización de las condiciones del nebulizador, el quemador, y la llama utilizando una solución de referencia y se ajusta el cero instrumental aspirando agua en la llama. A continuación, se lleva a cabo la calibración inyectando en la llama la solución de solución blanco para la calibración y las cinco soluciones de referencia en orden creciente de concentración. Se registran los valores medidos y se verifica el cero después de cada solución de referencia.

4.7.1.5.3 Determinación: Se lleva a cabo la medición de la solución de ensayo en blanco y de las de las muestras de ensayo, asegurándose de que la medición se lleve a cabo en la zona lineal de la curva de calibración. Si el valor analítico obtenido para las muestras de ensayo no se encuentra dentro del intervalo de validez de la curva de referencia, se diluye convenientemente la solución digerida. Después de cada 10 a 20 mediciones como máximo, se utiliza la solución de blanco y una solución de referencia para verificar si los valores de absorbancia medidos no difieren de los valores obtenidos anteriormente. En caso contrario, se procede a la recalibración.

4.7.1.6 Cálculo y expresión de los resultados

4.7.1.7

El contenido del óxido en la muestra, expresado en fracción másica del óxido de cada uno de los elementos, viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$\% MgO = \frac{(C_1 - C_2) \times V_2 \times 0,0415}{m \times V_1}$$

$$\% SiO_2 = \frac{(C_1 - C_2) \times V_2 \times 0,05347}{m \times V_1}$$

$$\% Al_2O_3 = \frac{(C_1 - C_2) \times V_2 \times 0,04724}{m \times V_1}$$

$$\% Fe_2O_3 = \frac{(C_1 - C_2) \times V_2 \times 0,03575}{m \times V_1}$$

Donde:

C_1 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo, expresada en mg/L

C_2 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo en blanco, expresada en mg/L

V_2 es el volumen final de medición expresado en mL

V_1 es el volumen tomado de la solución de digestión para preparar la solución de ensayo, expresado en mL

m es la masa, expresada en gramos, de la porción de ensayo

4.7.2. Determinación de constituyentes minoritarios por ICP-OES

4.7.2.1 Generalidades: El método es adecuado para la determinación de magnesio, sílice, hierro y aluminio.

A diferencia de la espectrometría de absorción atómica, en la espectrometría de emisión óptica existe una relación lineal entre la intensidad de la línea de emisión y la concentración del elemento en un intervalo que comprende varios órdenes exponenciales de base decimal.

En la tabla 3 se resumen los elementos a determinar, las líneas de emisión frecuentemente utilizadas y los límites de determinación.

Tabla 3 — Longitud de onda de medida y límite inferior de determinación

Elemento	Línea del Elemento nm	Compuesto	Límite inferior de determinación, %(m/m)
Al	308,215	Al ₂ O ₃	0,02
	396,152		0,02
Fe	259,940	Fe ₂ O ₃	0,02
Mg	279,079	MgO	0,50
	279,553		0,01
Si	251,611	SiO ₂	0,05
	212,412		0,10
	288,158		0,10

4.7.2.2 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696:2004.

4.7.2.2.1 Ácido clorhídrico, d = 1,16 g/mL

4.7.2.2.2 Solución de escandio (patrón interno) c (Sc) = 1 g/L

4.7.2.2.3 Soluciones madre de los elementos c (Mg, Al, Fe, Si) = 1 g/L

4.7.2.2.4 Solución patrón multielemento: Solución patrón multielemento c (Mg, Si, Al, Fe) = 50 mg/L. Se prepara diluyendo con agua, 50 mL de la solución madre de Mg, Al, Fe, Si (4.7.2.2.3), con 10 mL de la solución de ácido clorhídrico (4.7.2.2.1), en un matraz aforado de 1 000 mL.

4.7.2.2.5 Soluciones de referencia de los elementos: se preparan tomando con pipeta 1 mL, 2 mL, 10 mL, 20 mL y 40 mL de la solución patrón (4.7.2.2.4) en una serie de cinco matraces aforados de 100 mL y añadiendo 20 mL de solución de matriz (4.7.1.2.5) en cada uno de los matraces. Para llevar a cabo determinaciones utilizando un patrón interno, se añaden con una pipeta 0,4 mL de la solución de escandio (4.7.2.2.2) a cada uno de los matraces aforados. Se enrasa con agua y se agita bien. Las concentraciones de cada elemento en las soluciones de referencia se especifican en la tabla 4.

Tabla 4 — Concentraciones de las soluciones de referencia

Elemento	Concentraciones (mg/L)				
	0,5	1	5	10	20
Mg	0,5	1	5	10	20
Si	0,5	1	5	10	20
Al	0,5	1	5	10	20
Fe	0,5	1	5	10	20

4.7.2.2.6 Solución blanco para la calibración: se prepara de la misma forma que las soluciones de referencia pero se omite la adición de las soluciones de los elementos.

4.7.2.2.7 Solución de ensayo en blanco: se prepara en paralelo a las soluciones de ensayo, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando los mismos reactivos, pero se omite la muestra.

4.7.2.3 Aparatos

4.7.2.3.1 Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción equipado con:

- sistema neumático de nebulización adecuado;
- sistema de corrección de fondo; y
- sistema informático para el control instrumental y el tratamiento de los datos.

4.7.2.4 Procedimiento

4.7.2.4.1 Ajuste del espectrómetro: Antes de comenzar la determinación, se ajustan los parámetros operativos del espectrómetro, tal y como se especifica en el manual de funcionamiento suministrado por el fabricante. Debe prestarse especial atención a la optimización del nebulizador, a las condiciones del plasma y al reajuste del sistema óptico.

4.7.2.4.2 Calibración: Se construye un gráfico de calibración para cada elemento a determinar al inicio de los análisis. Para obtener el gráfico de calibración se inyectan en el plasma la solución blanca y las cinco soluciones de referencia en orden ascendente de concentración. Después de inyectar cada una de las soluciones de referencia se lava el sistema con la solución en blanco.

4.7.2.4.3 Utilización de un patrón interno: Es recomendable utilizar este método siempre que no puedan eliminarse las diferencias entre las soluciones de ensayo y de referencia en lo que respecta a la viscosidad, tensión superficial y densidad. El patrón interno utilizado será preferentemente un elemento que no se encuentre presente en la solución analítica, como, por ejemplo, lantano (408,670 nm), escandio (361,380 nm) o itrio (371,030 nm). En esta norma, el patrón interno recomendado es el escandio. Para llevar a cabo las determinaciones utilizando un patrón interno, se añaden 0,4 mL y 1 mL de la solución de escandio a las soluciones de referencia y a las soluciones de ensayo, respectivamente, antes de enrasar al volumen final.

4.7.2.4.4 Determinación: Antes de efectuar las mediciones se verifica la calibración mediante la solución blanco y la solución de referencia de mayor concentración. Si se exceden los errores instrumentales permitidos en los factores correspondientes, debe interrumpirse la determinación con el propósito de identificar la causa y se repite el calibrado utilizando soluciones de calibración de preparación reciente.

La calidad de la calibración se verifica comprobando que los resultados analíticos para una muestra de control no difieren en más del 5% de la concentración real de la solución. Si los errores son de mayor magnitud, debe repetirse el recalibrado. Es aconsejable utilizar como muestra de control una solución de referencia certificada o una solución preparada a partir de un material de carbonato de calcio certificado.

La determinación de las soluciones de ensayo se efectúa por duplicado, lavando el sistema de alimentación de soluciones de ensayo entre las determinaciones individuales para eliminar cualquier efecto memoria. Después de cada serie de soluciones de ensayo, y, en cualquier caso, después de 10 a 20 determinaciones como máximo, se lleva a cabo un nuevo recalibrado con los dos patrones y se verifica con la muestra de control.

4.7.2.4.5 Cálculo y expresión de resultados

El contenido del óxido en la muestra, expresado en fracción másica del óxido de cada uno de los elementos, viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$\% MgO = \frac{(C_1 - C_2) \times 0,0415}{m}$$

$$\% SiO_2 = \frac{(C_1 - C_2) \times 0,05347}{m}$$

$$\% Al_2O_3 = \frac{(C_1 - C_2) \times 0,04724}{m}$$

$$\% Fe_2O_3 = \frac{(C_1 - C_2) \times 0,03575}{m}$$

Donde:

C_1 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo, expresada en mg/L

C_2 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo en blanco, expresada en mg/L

m es la masa, de la porción de ensayo expresada en gramos.

4.7.3 Determinación de dióxido de silicio. Método gravimétrico

4.7.3.1 Alcance.: El método es adecuado para la determinación del óxido de silicio en carbonato de calcio, en concentraciones que no sean menores a 0,10%

4.7.3.2 Fundamento del método

La porción de ensayo se descompone con ácido clorhídrico y el residuo se funde con tetraborato de litio, reincorporándose el producto de la fusión a la solución original. Posteriormente, el ácido silícico se deshidrata con ácido perclórico.

El dióxido de silicio se determina gravimétricamente por la diferencia entre las pesadas antes y después de su tratamiento con ácido fluorhídrico.

4.7.3.3 Reactivos y Materiales

Use sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua que cumpla con los requisitos de la NC-ISO3696:2004

4.7.3.3.1 Ácido clorhídrico, 1:1

4.7.3.3.2 Acido perclórico 60-70%

4.7.3.3.3 Crisoles de platino

4.7.3.3.4 Cristalería ordinaria de laboratorio

4.7.3.4 Requisitos de las muestras

Las muestras deben pulverizarse hasta una granulometría no mayor de 0.088 mm y secarse en estufa por un tiempo no menor de 2 horas a 110⁰ C.

4.7.3.5 Procedimiento

Pese 2 g ± 0,0001g de la muestra seca y transfírela a un vaso de precipitados de 400 ml, añada 30 ml de HCl 1:1, tape el vaso de precipitados con un vidrio reloj y coloque en la plancha de calentamiento hasta descomposición completa de la muestra, baje de la plancha y lave con agua el vidrio reloj y colóquelo nuevamente en la plancha y caliente hasta sales húmedas, enfríe, filtre por papel de filtro medio denso recogiendo el filtrado en un vaso de precipitados de 400ml, lave 5 ó 6 veces con agua caliente. Lleve el papel de filtro a un crisol de platino, e introdúzcalo en la mufla fría elevando la temperatura hasta alcanzar de 900⁰C a 1000⁰C, incinerando durante 20 minutos. Enfríe, se añaden 1,5 g de tetraborato de litio (4.2.3.20). Se calienta a (1 000 ± 25) °C hasta que el fundido sea claro. Se retira del foco de calor y se deja reposar el crisol hasta que se haya enfriado, coloque el crisol en el vaso de precipitados que contiene la solución original, añada 10 ml más de la solución de ácido clorhídrico y disuelva la masa fundida con agitación y calentamiento a 100 °C extraiga el crisol lavándolo bien con agua, adicione 10 ml de ácido perclórico 60-70% y caliente hasta obtener abundantes humos blancos. Baje el vaso de precipitados de la plancha, añada aproximadamente 100 ml de agua y caliente hasta la disolución de las sales, enfríe.

Filtre a través de papel de filtro de filtración lenta, al que se le ha añadido pulpa de papel, recogiendo el filtrado en vaso precipitados de 400 ml, lave el precipitado varias veces con agua caliente, introduzca el papel de filtro con el precipitado en un crisol de platino y colóquelo en una mufla fría, elevando gradualmente la temperatura hasta 1000⁰C, mantenga esta temperatura 30 minutos. Retire el crisol, colóquelo en una desecadora, deje que se enfríe y pese éste en la balanza, anote este peso como (P1). Añada al crisol unas gotas de agua para humedecer el incinerado, 4 gotas de H₂SO₄ 1:1 y 15 ml de HF. Coloque el crisol en un baño de arena y caliente hasta la eliminación de los vapores de SO₃. Introduzca el crisol en la mufla a 1000 °C durante 20 minutos. Retire el crisol, colóquelo en una desecadora, deje que se enfríe y pese éste en la balanza, anote este peso como (P2).

Realice un ensayo en blanco, teniendo en cuenta todos los pasos seguidos con las muestras.

Reserve el filtrado y el resto del crisol de platino, por si es necesario realizar otros análisis.

4.7.3.6 Cálculos

El contenido de SiO₂ expresado en % se calcula por la siguiente fórmula:

$$\%SiO_2 = \frac{(P_1 - P_2) - B}{m} \times 100$$

P₁- peso del crisol de platino con el residuo de sílice, en g

P₂- peso del crisol de platino después de volatilizar la sílice, en g.

B - diferencia de peso del ensayo en blanco, en g.

m - masa de la muestra en g.

4.8 Determinación de elementos traza

4.8.1 Determinación del plomo y cadmio por ICP-OES

La formación de un aerosol de muestra mediante la utilización de un nebulizador ultrasónico en vez de uno de aire, da generalmente lugar a una reducción de los límites de detección en un factor de 10. Sin embargo, esto no es válido si la concentración de la matriz es alta, en cuyo caso es preferible utilizar porciones de ensayo con mayor masa. En la Tabla 5 se resumen las líneas de emisión frecuentemente utilizadas y los límites de la determinación de los elementos a analizar.

Tabla 5 — Longitud de onda de medida y límite de determinación

Elemento	Longitud de onda de medida, nm	Límite de determinación (mg/L)	Límite para una porción de ensayo 0,5 g a 3 g (mg/kg)	
			0,5 g	3 g
Pb	220,253	0,1	20	3
Cd	214,438	0,01	2	0,5
	226,502	0,01	2	0,5
	228,802	0,01	2	0,5

4.8.1.1 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696.

4.8.1.1.1 Ácido nítrico, $d = 1,40 \text{ g/mL}$

4.8.1.1.2 Solución de escandio (patrón interno) $c(\text{Sc}) = 1 \text{ g/L}$.

4.8.1.1.3 Solución matriz de calcio: para ICP-OES $c(\text{Ca}^{2+}) = 40 \text{ g/L}$, se prepara realizando una suspensión de 100 g de carbonato de calcio (4.7.1.2.2) y 100 mL de agua en un vaso de precipitados de 500 mL y al que se añaden cuidadosamente 200 mL de ácido nítrico (4.8.1.1.1) mientras se agita. Una vez que el carbonato se ha disuelto completamente, se elimina el dióxido de carbono por ebullición, y, a continuación, se deja enfriar la solución y se enrasa con agua en un matraz aforado de 1 000 mL.

4.8.1.1.4 Soluciones madre de los elementos $c(\text{Pb}, \text{Cd}) = 1 \text{ g/L}$.

4.8.1.1.5 Solución patrón multielemento I: $c(\text{Pb}, \text{Cd}) = 100 \text{ mg/L}$, Se toma una alícuota de 10 mL de cada una de las soluciones madre individuales de los distintos elementos (4.8.1.1.4) en un matraz aforado de 100 mL, se añade 1 mL de ácido nítrico (4.8.1.1.1) y se enrasa a 100 mL con agua.

4.8.1.1.6 Solución patrón multielemento II: $c(\text{Pb}, \text{Cd}) = 10 \text{ mg/L}$, Se toma una alícuota de 10 mL de la solución patrón multielemento I (4.8.1.1.5) en un matraz aforado de 100 mL, se añade 1 mL de ácido nítrico (4.8.1.1.1) y se enrasa a 100 mL con agua.

4.8.1.1.7 Soluciones de referencia multielemento: Se toman alícuotas de 1 mL, 5 mL y 10 mL de la solución patrón multielemento II (4.8.1.1.6) en una serie de tres matraces aforados de 100 mL. Se añade una cantidad apropiada de solución matriz de calcio (4.8.1.1.3) a las soluciones, de forma que las concentraciones de calcio en las soluciones de referencia sea la misma que en las soluciones de ensayo. Para llevar a cabo determinaciones utilizando un patrón interno, se añaden con una pipeta 0,4 mL de la solución de escandio (4.8.1.1.2) a cada uno de

los matraces aforados. Se enrasa con agua y se homogeniza bien. Las concentraciones de cada elemento a determinar en las soluciones de referencia son 0,1 mg/L, 0,5 mg/L y 1 mg/L respectivamente.

4.8.1.1.8 Solución blanco para la calibración: Se prepara enrasando con agua 50 mL de la solución matriz (4.8.1.1.3) en un matraz aforado de 100 mL.

4.8.1.1.9 Solución de ensayo en blanco: se prepara en paralelo a las soluciones de ensayo, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando los mismos reactivos, pero omitiendo la muestra.

4.8.1.2 Aparatos

4.8.1.2.1 Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción equipado con:

- sistema neumático de nebulización adecuado;
- sistema de corrección de fondo; y
- sistema informático para el control instrumental y el tratamiento de los datos.
-

4.8.1.3 Procedimiento

4.8.1.3.1 Ajuste del espectrómetro: Antes de comenzar la determinación, se ajustan los parámetros operativos del espectrómetro, tal y como se especifique en el manual de funcionamiento suministrado por el fabricante. Prestar especial atención a la optimización del nebulizador, a las condiciones del plasma y al reajuste del sistema óptico.

4.8.1.3.2 Calibración: Se construye una curva de calibración para cada elemento a determinar al inicio de los análisis. Para obtener la línea base de la calibración se inyecta en el plasma la solución de blanco y las tres soluciones de referencia en orden ascendente de concentración. Después de inyectar cada una de las soluciones de referencia se lava el sistema con la solución de blanco. El sistema informático determinará automáticamente la función de calibrado.

4.8.1.3.3 Utilización de un patrón interno: Es recomendable utilizar este método siempre que no puedan eliminarse las diferencias entre las soluciones de ensayo y de referencia en lo que respecta a la viscosidad, tensión superficial y densidad. Resulta particularmente interesante en el caso de que se haya aumentado la porción de ensayo para mejorar el límite de determinación del método, cuando las soluciones patrón utilizadas para el recalibrado tienen que ajustarse a una matriz con una mayor concentración de calcio.

El patrón interno utilizado será preferentemente un elemento que no se encuentre presente en la solución analítica, como, por ejemplo, lantano (408,670 nm), escandio (361,380 nm) o itrio (371,030 nm). En este documento, el patrón interno recomendado es el escandio. Para llevar a cabo las determinaciones utilizando un patrón interno, se añaden 0,4 mL de la solución de escandio a las soluciones de referencia y a las soluciones de ensayo, respectivamente, antes de enrasar al volumen final.

4.8.1.3.4 Digestión a presión con ácido nítrico

El objetivo de este método de digestión es liberar los elementos traza de la matriz a la que se encuentran enlazados y determinar el contenido de los diversos elementos. La muestra se pesa en un vaso de politetrafluoretileno (PTFE) y se añade ácido nítrico. La muestra se coloca en un digestor a presión y se efectúa la digestión a 130 °C. Los componentes no disueltos se eliminan por filtración y el sobrenadante se emplea para la determinación de los elementos de interés.

Se pesan ($0,5 \pm 0,0001$) g de muestra en el recipiente de PTFE de 50 mL. Se humedece la muestra con 2 mL de agua y se añaden cuidadosamente 5 mL de ácido nítrico 4.8.1.1.1. Se cierra la carcasa del digestor a presión, se coloca en una estufa de secado fría y se calienta a 130 °C. Después de 15 min, se saca el digestor a presión de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se abre el digestor y se trasvasa a un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con agua. Se filtra y se transfiere la solución de digestión así obtenida (IV) a un recipiente de polipropileno para evitar la adsorción sobre el vidrio (reservar para otras determinaciones).

4.8.1.3.5 Determinación

Al comienzo de cada serie de mediciones, se verifica la calibración con dos soluciones, la solución blanco y la solución de referencia de mayor concentración. Si se exceden los errores instrumentales permitidos en los factores correspondientes, se interrumpe la determinación con el propósito de identificar la causa y se repite la calibración utilizando soluciones de calibración recientemente preparadas.

La calidad de de la calibración se verifica comprobando que los resultados analíticos para una muestra de control no difieren en más del 5% de la concentración real de la solución. Si los errores son de mayor magnitud, repetir la calibración. Es aconsejable utilizar como muestra de control una solución de referencia certificada.

La determinación de las soluciones de ensayo se efectúa por duplicado, lavando el sistema de alimentación de soluciones de ensayo entre las determinaciones individuales para eliminar cualquier efecto memoria. Después de cada serie de soluciones de ensayo, y, en cualquier caso, después de cada 10 determinaciones, se lleva a cabo un nuevo recalibrado con los dos patrones y se verifica con la muestra de control.

4.8.1.4 Cálculo y expresión de resultados

4.8.1.4.1 Gráfico de calibración: La función de calibración se determina mediante un cálculo de regresión computarizado basado en los datos medidos para las soluciones de referencia. Como alternativa, se representan gráficamente las intensidades medidas, o en caso de que se haya empleado un patrón interno, la relación de intensidades (relación entre la intensidad medida para el elemento y la intensidad medida para el patrón interno), versus las concentraciones respectivas, corrigiendo los valores de intensidad con el valor del blanco o las intensidades de fondo.

4.8.1.4.2 Cálculo por el método de la curva de calibración: La concentración del elemento, en miligramos por litro, en la solución de ensayo y en la solución de ensayo en blanco se determina utilizando la curva de calibración, a partir de los valores medidos.

El contenido del elemento en miligramos por kilogramo de producto seco, viene dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg}}{\text{Kg}} \text{Elemento} = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{m}$$

Donde:

C_1 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo, en mg/L

C_2 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo en blanco, en mg/L

V es el volumen de la solución de ensayo IV, en mL

m es la masa, en gramos, de la porción de ensayo

4.8.2 Determinación de arsénico, antimonio y selenio por EAA con la técnica de generación de hidruros

4.8.2.1 Generalidades

El método de análisis se basa en el hecho de que los iones arsenito, antimonito y selenito se reducen en medio ácido por acción del tetrahidrobórato de sodio a los hidruros elementales AsH_3 , SbH_3 y SeH_4 . El hidruro gaseoso, junto con el gas hidrógeno también generado, se conduce mediante una corriente de gas argón hasta una célula de cuarzo caliente donde se descompone térmicamente. La absorción de los átomos se mide en el paso óptico de un espectrómetro de absorción atómica a la longitud de onda específica del elemento (tabla 6). La señal medida debe presentar un pico agudo cuya altura o área sea proporcional a la concentración del elemento en la solución de ensayo, dentro de un intervalo determinado.

Las concentraciones de los elementos en la solución de digestión IV (4.8.1.5.4) deben encontrarse en los intervalos especificados en la tabla 6. Si se excede al valor mayor de este intervalo, diluir adecuadamente el volumen V_2 tomado para el análisis. Cuando se utilice inyección en flujo, la sensibilidad también se verá afectada por el volumen de muestra, que está definido por las dimensiones de la espira (loop) de muestra.

Tabla 6 — Longitud de onda de medida, e intervalo de concentraciones

Elemento	Longitud de onda de medida nm	Intervalo de concentraciones $\mu\text{g}/\text{L}$
As	193,7	1 - 10
Sb	217,6	1 - 10
Se	196,0	1 - 10

4.8.2.2 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696.

4.8.2.2.1 Ácido clorhídrico, $d = 1,16 \text{ g/ml}$

4.8.2.2.2 Ioduro de potasio, KI

4.8.2.2.3 Ácido L-ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$

4.8.2.2.4 Hidróxido de sodio, NaOH.

4.8.2.2.5 Tetrahidrobórato de sodio, NaBH_4

4.8.2.2.6 Solución reductora de ioduro de potasio/ácido ascórbico: se prepara disolviendo 10 g de ioduro de potasio y 5 g de ácido L-ascórbico en 100 ml de agua, inmediatamente antes de su empleo.

4.8.2.2.7 Solución de tetrahidrobórato de sodio: se prepara disolviendo 1 g de hidróxido de sodio y 3 g de tetrahidrobórato de sodio en 20 ml de agua cada uno de ellos, se filtran las soluciones a través de un filtro de pliegues de papel sobre un matraz aforado de 100 ml y se enrasa con agua. Para los sistemas de inyección en flujo debe utilizarse una solución que contenga 0,2 g de tetrahidrobórato de sodio y 0,05 g de hidróxido de sodio en 100 ml de agua. Las soluciones deben prepararse diariamente.

4.8.2.2.8 Solución madre de elemento, $c(\text{As, Sb, Se}) = 1 \text{ g/L}$

4.8.2.2.9 Solución de referencia de elemento I: $c(\text{As, Sb, Se}) = 10 \text{ mg/L}$, se prepara tomando 10 mL de cada solución madre (4.8.2.2.8) en un matraz aforado de 1 000 mL, se adicionan 10 mL de ácido clorhídrico (4.8.2.2.1) y se enrasa con agua.

4.8.2.2.10 Solución de referencia de elemento II: $c(\text{As, Sb, Se}) = 0,1 \text{ mg/L}$, se prepara tomando 10 mL de cada solución patrón de elemento I (4.8.2.2.9) en un matraz aforado de 1 000 mL, se añaden 10 mL de ácido clorhídrico (4.8.2.2.1) y se enrasa con agua.

4.8.2.2.11 Soluciones de referencia de los elementos: se preparan tomando con una pipeta 1 mL, 2 mL, 4 mL, 8 mL y 10 mL cada una de las soluciones patrón de elemento II en una serie de matraces aforados de 100 mL; se añaden 5 mL de ácido clorhídrico (4.8.2.2.1), y 5 mL de la solución reductora (4.8.2.2.6) y se enrasa con agua.

Las concentraciones de las soluciones de referencia serán de $1 \mu\text{g/L}$, $2 \mu\text{g/L}$, $4 \mu\text{g/L}$, $8 \mu\text{g/L}$ y $10 \mu\text{g/L}$ respectivamente. Las masas de los elementos As, Sb y Se introducidas en el matraz de reacción cuando se utilice un volumen de 5 mL serán de 5 ng, 10 ng, 20 ng, 40 ng y 50 ng.

4.8.2.2.11 Solución blanco para la calibración: se prepara tomando 5 mL de ácido clorhídrico (4.8.2.2.1) en un matraz aforado de 100 mL y enrasando con agua.

4.8.2.2.12 Solución de ensayo en blanco: se prepara en paralelo a las soluciones de ensayo siguiendo el mismo procedimiento y utilizando los mismos reactivos, pero omitiendo la muestra. Para el ajuste de matriz, se utiliza la cantidad de carbonato de calcio (4.7.1.2.2) correspondiente a la porción de ensayo pesada.

4.8.2.3 Aparatos

4.8.2.3.1 Espectrómetro de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodos como fuente de radiación para la determinación del elemento.

4.8.2.3.2 Sistema de generación de hidruros consistente en una célula de cuarzo que pueda calentarse, una unidad de reacción y una unidad para el control del sistema de calefacción, de la corriente de gas portador y de la bomba dosificadora.

4.8.2.4 Interferencias

Las interferencias en solución se deben fundamentalmente a los iones de metales pesados, que se reducen rápidamente por acción del tetrahidrobórato de sodio. Esta competencia en la reducción entre el analito y los iones interferentes da lugar no solo a una formación más lenta del hidruro, sino también a su coprecipitación o a la formación de compuestos insolubles. Esta interferencia puede, sin embargo, eliminarse aumentando la concentración de ácido o diluyendo la solución de la muestra mediante la toma de alícuotas más pequeñas.

En la técnica de generación de hidruros, la valencia de los elementos a determinar tiene un efecto considerable sobre la sensibilidad de la medida. La diferencia de sensibilidad es apreciable en términos de altura de pico para los niveles de oxidación +3 y +5 del arsénico y del antimonio, pero la sensibilidad es equivalente si se mide el área de pico. El selenio hexavalente no produce una señal medible y, por tanto, debe introducirse una reducción preliminar en la determinación del selenio; dicha reducción también debe llevarse a cabo en el caso del arsénico y del antimonio, con propósito de estandarizar las condiciones de medida. Además, el arsénico pentavalente presenta unas interferencias químicas relativamente importantes en ciertas condiciones. La reducción preliminar se efectúa con una mezcla de yoduro de potasio y ácido ascórbico. La reducción tiene lugar de forma espontánea en el caso del antimonio, mientras que el arsénico responde de forma más lenta. Para reducir el selenio de forma completa, la muestra

tiene que calentarse con ácido clorhídrico concentrado; este procedimiento debe realizarse en vasos herméticamente cerrados para evitar pérdidas de selenio.

4.8.2.5 Procedimiento

4.8.2.5.1 Ajuste del espectrómetro: Antes de comenzar el análisis, se ajustan los parámetros de operación del espectrómetro siguiendo las instrucciones del manual de funcionamiento proporcionado por el fabricante. Se trabaja con el espectrómetro a la longitud de onda específica para cada elemento (tabla 6). Se ajusta la temperatura de la célula de cuarzo en función de los requisitos de cada elemento.

4.8.2.5.2 Calibración y análisis de la solución de ensayo mediante el método de la curva de calibración: Se ajusta el cero del espectrómetro haciendo pasar una corriente de argón a través de un matraz de reacción vacío. Se conecta el matraz de reacción que contenga la solución de ensayo en blanco requerida al sistema de generación de hidruros y se hace pasar argón hasta que deje de detectarse la señal de absorción.

Dependiendo del tipo de equipo utilizado, se transfieren de 5 mL a 10 mL de cada una de las soluciones de referencia al matraz de reacción. Para representar la función de la calibración se analiza, tres veces como mínimo, la solución de blanco y cada una de las cinco soluciones de referencia, en orden ascendente de concentración.

Para la determinación del arsénico y del antimonio, se toman, por ejemplo, 7 mL de la solución de digestión IV en el matraz de reacción y se añaden 4 mL de ácido clorhídrico (4.8.2.2.1) y 3 mL de la solución reductora (4.8.2.2.6), en este orden. Para la determinación del selenio, se añaden, por ejemplo, 7 mL de ácido clorhídrico (4.8.2.2.1) a 7 mL de la solución de digestión.

El antimonio puede determinarse de forma inmediata, pero el arsénico debe dejarse reposar durante 15 min en un matraz tapado. Para determinar el selenio, debe calentarse durante 15 min en un matraz herméticamente cerrado a una temperatura de 80 °C aproximadamente.

Los análisis de las soluciones de ensayo se efectúan por duplicado y en dos series de mediciones, con el propósito de verificar la repetibilidad. Después de cada serie de soluciones de ensayo, y, en cualquier caso, después de realizar de 10 a 20 mediciones, se utiliza la solución blanco y una solución de referencia para verificar la calibración.

4.8.2.5.3 Análisis de la solución de ensayo por el método de las adiciones estándar

Cualquier interferencia producida por la matriz de la solución de ensayo puede compensarse empleando el método de las adiciones estándar. Debe asegurarse que las soluciones de ensayo con las adiciones estándar se analizan en el intervalo lineal del gráfico. Con este fin, se analiza sucesivamente la solución de ensayo a la que se han ido añadiendo tres volúmenes diferentes conocidos de la solución de referencia (4.8.2.2.10) del elemento a determinar.

Para la solución de ensayo en blanco se adopta el mismo procedimiento.

Las soluciones de ensayo con las adiciones estándar y de blanco se analizan en orden creciente de concentración.

4.8.2.6 Expresión de los resultados: La curva de calibración se construye representando las concentraciones de las soluciones de referencia del elemento, en microgramos por litro, sobre el eje horizontal frente a los valores de absorbancia asociados en el eje vertical. Normalmente, la curva obtenida es lineal.

El contenido del elemento a determinar expresado en miligramos por kilogramo de producto, deducido a partir de la función de calibración, viene dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg Elemento}}{\text{Kg}} = \frac{(C_1 - C_2) \times V_2 \times V_3}{m \times V_1}$$

Donde:

C_1 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo, expresada en mg/L

C_2 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo en blanco, expresada en mg/L

V_1 es el volumen tomado de la solución de digestión para preparar la solución de ensayo, expresado en mL

V_2 es el volumen final de medición expresado en mL

V_3 es el volumen de la solución de digestión IV, expresado en mL

m es la masa, expresada en gramos, de la porción de ensayo

4.8.3 Determinación del mercurio por la técnica del vapor frío

Generalidades: El método es adecuado para la determinación del mercurio tras reducción con cloruro de estaño (II), con o sin enriquecimiento, o tras reducción con tetrahidrobórato de sodio, con o sin enriquecimiento.

El método es aplicable para concentraciones de mercurio en la solución de digestión IV de 0,5 µg/L a 10 µg/L.

El método de análisis se basa en el hecho de que el cloruro de estaño (II) o el tetrahidrobórato de sodio reducen el mercurio mono o divalente en solución ácida al estado elemental. Este último se arrastra de la solución en una corriente de gas inerte y puede convertirse cuantitativamente en una amalgama sobre una malla de oro/platino con el propósito de conseguir su enriquecimiento. El mercurio se libera nuevamente mediante un calentamiento rápido del material en que está absorbido y se conduce en una corriente de gas portador hasta una célula de cuarzo, donde se mide la absorción de los átomos de mercurio en el paso óptico de un espectrómetro de absorción atómica a la longitud de onda de 253,6 nm. La señal medida debe presentar un pico agudo cuya altura o área sea proporcional a la concentración del mercurio en la solución de ensayo, dentro de un intervalo determinado.

4.8.3.1 Reactivos

Usar sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada que cumpla con los requisitos de la NC-ISO 3696

4.8.3.1.1 Ácido clorhídrico, $d = 1,16$ g/mL

4.8.3.1.2 Hidróxido de sodio, NaOH.

4.8.3.1.3 Tetrahidrobórato de sodio, NaBH₄.

4.8.3.1.4 Cloruro de estaño (II) hidratado, SnCl₂ · 2 H₂O.

4.8.3.1.5 Solución de tetrahidrobórato de sodio: se prepara disolviendo 1 g de hidróxido de sodio y 3 g de tetrahidrobórato de sodio en 20 mL de agua cada uno de ellos, se filtran las

soluciones a través de un filtro de pliegues de papel sobre un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con agua. Para los sistemas de inyección en flujo debe utilizarse una solución que contenga 0,2 g de tetrahidrobórato de sodio y 0,05 g de hidróxido de sodio en 100 ml de agua. Las soluciones deben prepararse diariamente.

4.8.3.1.6 Solución de cloruro de estaño (II), $c(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ g/L}$. Se disuelve en caliente 5 g de cloruro de estaño (II) hidratado en 30 mL de ácido clorhídrico **4.8.3.1.1** y se enrasa a 100 mL con agua. Se prepara en el momento de usar.

4.8.3.1.7 Solución madre de mercurio, $c(\text{Hg}) = 1 \text{ g/L}$

4.8.3.1.8 Solución patrón de mercurio I: $c(\text{Hg}) = 10 \text{ mg/L}$, se prepara añadiendo 1 mL de ácido clorhídrico a 10 mL de solución madre (**4.8.3.1.7**) en un matraz aforado de 1 000 mL y enrasando con agua.

4.8.3.1.9 Solución patrón de mercurio II: $c(\text{Hg}) = 0,1 \text{ mg/L}$, se prepara añadiendo 1 mL de ácido clorhídrico (**4.8.3.1.1**) a 10 mL de solución patrón de mercurio I (**4.8.3.1.8**) en un matraz aforado de 1 000 mL y enrasando con agua.

4.8.3.1.10 Soluciones de referencia de mercurio: se preparan tomando 0,5 mL, 2 mL, 4 mL, 8 mL y 10 mL de la solución patrón de mercurio II (**4.8.3.1.9**) en una serie de matraces aforados de 100 mL que contengan, cada uno de ellos, 5 mL de ácido clorhídrico y se enrasa con agua. Las soluciones de referencia contienen 0,5 ng/L, 1 ng/L, 2 ng/L, 4 ng/L, 8 ng/L y 10 ng/L de mercurio. Las cantidades de mercurio introducidas en el matraz de reacción cuando se utilice un volumen de 5 mL son de 2,5 ng, 10 ng, 20 ng, 40 ng y 50 ng.

4.8.3.1.11 Solución blanco para la calibración: se prepara tomando 5 mL de ácido clorhídrico en un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con agua.

4.8.3.1.12 Solución de ensayo en blanco: se prepara en paralelo a las soluciones de ensayo siguiendo el mismo procedimiento y utilizando los mismos reactivos, pero se omite la muestra. Para el ajuste de matriz, se deben utilizar la cantidad de carbonato de calcio (4.7.1.2.2) correspondiente a la porción de ensayo pesada.

4.8.3.2 Aparatos

4.8.3.2.1 Espectrómetro de absorción atómica con registro y corrector de fondo.

4.8.3.2.2 Lámpara de cátodo hueco: como fuente de radiación para la determinación del mercurio.

4.8.3.2.3 Sistema de generación de hidruros para el método de reducción con SnCl_2 o con NaBH_4 , consistente en una célula de cuarzo que pueda calentarse, una unidad de reacción y una unidad para el control del sistema de calefacción, de la corriente de gas portador y de la bomba dosificadora.

4.8.3.2.4 Dispositivo para la técnica de la amalgama (opcional).

4.8.3.3 Interferencias: Las principales interferencias están producidas por los iones de metales pesados que se reducen fácilmente por acción del tetrahidrobórato de sodio, estas interferencias son mucho menores si se utiliza cloruro de estaño (II). Como resultado del enriquecimiento obtenido por amalgamación, es posible en muchos casos aumentar la dilución de las soluciones de ensayo y, por tanto, reducir o eliminar las interferencias.

Si se utiliza cloruro de estaño (II), el equipo se contamina de tal modo con estaño que se producen interferencias considerables en caso de que se trabaje a continuación con tetrahidrobórato de

sodio. En consecuencia, deben utilizarse equipos independientes para los dos métodos de reducción.

El riesgo de que se produzcan reacciones de intercambio (adsorción y desorción) con los vasos es especialmente alto en el caso del mercurio y este hecho debe tenerse en cuenta a la hora de seleccionar el material de fabricación de los tubos flexibles. Los matraces fabricados con etileno propileno fluorado (FEP) resultan adecuados para almacenar las soluciones. Cuando se utilice permanganato de potasio como agente estabilizante, pueden formarse precipitados de color marrón en las paredes de los recipientes de plástico. El uso repetido de estos recipientes puede conducir a resultados menos precisos.

4.8.3.4 Procedimiento

4.8.3.4.1 Ajuste del espectrómetro: Antes de comenzar el análisis, se ajustan los parámetros de operación del espectrómetro siguiendo las instrucciones del manual de funcionamiento proporcionado por el fabricante. Se trabaja con el espectrómetro a una longitud de onda de 253,6 nm, con el corrector de fondo activado. La célula de cuarzo debe alcanzar la temperatura requerida.

4.8.3.4.2 Análisis de la solución de ensayo mediante el método del gráfico de calibración

Se conecta el recipiente de almacenamiento que contiene el agente reductor a la unidad de reacción. Se conecta el matraz de reacción que contenga la solución de ensayo en blanco requerida al sistema de generación de hidruros y se hace pasar una corriente de argón para ajustar el cero del equipo. Se inicia desde la unidad de control el programa correspondiente al mercurio y se registra la señal de absorción utilizando un ordenador o un registro gráfico.

Para establecer la función de calibrado se analiza, tres veces como mínimo, la solución de blanco y cada una de las cinco soluciones de referencia, en orden ascendente de concentración.

Los análisis de las soluciones de ensayo se efectúan por duplicado con objeto de verificar la repetibilidad. Después de cada serie de soluciones de ensayo, y, en cualquier caso, después de realizar de 10 a 20 medidas, se utiliza la solución blanco y una solución de referencia para verificar si los valores obtenidos no difieren de los valores de la calibración.

4.8.3.4.3 Análisis de la solución de ensayo por el método de las adiciones estándar

Cualquier interferencia producida por la matriz de la solución de ensayo puede compensarse empleando el método de las adiciones estándar, asegurándose de que las soluciones de ensayo con las adiciones estándar se analizan en el intervalo lineal de trabajo. Con este fin, se dispensa la solución de ensayo en tres matraces de reacción y se añaden tres cantidades conocidas diferentes de mercurio. **4.8.3.1.10** Para la solución de ensayo en blanco se adopta el mismo procedimiento.

Las soluciones de ensayo y de blanco se analizan por duplicado, en orden creciente de concentración.

4.8.3.5 Expresión de los resultados: La curva de calibración se construye representando las concentraciones de mercurio, en microgramos por litro, sobre el eje horizontal, frente a los valores de absorbancia asociados en el eje vertical. Normalmente, la curva obtenida es lineal.

El contenido de mercurio, expresado en miligramos por kilogramo de producto, deducido a partir de la función de calibrado, viene dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{mg_{Hg}}{Kg} = \frac{(C_1 - C_2) \times V_2 \times V_3}{m \times V_1}$$

Donde:

C_1 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo, expresada en mg/L

C_2 es la concentración del elemento a determinar en la solución de ensayo en blanco, expresada en mg/L

V_1 es el volumen tomado de la solución de digestión para preparar la solución de ensayo, expresado en mL

V_2 es el volumen final de medición expresado en mL

V_3 es el volumen de la solución de digestión IV, expresado en mL

m es la masa de la porción de ensayo, expresada en gramos.

ANEXO A
(Informativo)

Datos de precisión de los métodos de ensayo

Parámetro	L	N	X	$X_{\min.} - X_{\max.}$	s_r	V_r	f_r	s_R	V_R	f_R	r	R
HCl-insol.	11	38	0,326	0,235-0,405	0,028	8,71	28	0,067	20,7	37	0,08	0,18
CaO	9	34	54,97	54,26-55,76	0,220	0,40	25	0,581	1,06	33	0,61	1,63
MgO	8	32	0,366	0,313-0,42	0,009	2,37	24	0,035	9,72	31	0,02	0,1
Constituyentes minoritarios [% (m/m)]												
SiO ₂	11	44	2,21	1,97-2,42	0,04	2,0	33	0,15	6,7	43	0,11	0,4
Al ₂ O ₃	12	48	0,62	0,55-0,75	0,01	2,1	36	0,07	10,6	47	0,03	0,2
Fe ₂ O ₃	13	52	0,31	0,27-0,34	0,015	4,9	39	0,025	8,3	51	0,04	0,07
Elementos traza (mg/kg)												
Pb	10	37	36,75	29,55-41,35	1,49	4,1	27	4,13	11,3	36	4,2	11,6
Cd	8	32	0,17	0,1-0,29	0,01	7,7	24	0,055	32,0	31	0,03	0,15
As	7	25	2,2	1,3-3,5	0,43	19,6	18	1,03	46,5	24	1,2	2,9
Sb	4	13	0,32	0,02-0,4	0,06	18	9	0,1	30	12		
Se	5	17	0,24	0,06-0,4	0,05	22	12	0,17	73	16		
Hg	8	26	0,04	0,02-0,08	0,003	7,8	18	0,02	53	25		
L	número de laboratorios evaluados.											
N	número de valores analíticos individuales sin los valores rechazados.											
X	valor medio total.											
$X_{\min} - X_{\max}$	intervalo de valores medios.											
s_T	desviación estándar de repetibilidad.											
V_r	coeficiente de variación de repetibilidad											
f_r	grados de libertad de repetibilidad. .											
s_R	desviación estándar de reproducibilidad											
V_R	coeficiente de variación de reproducibilidad											
f_R	grados de libertad de reproducibilidad.											
r	repetibilidad.											
R	reproducibilidad.											

Bibliografía

- 1 EN 1018:2006 Productos químicos utilizados en el tratamiento de agua destinada al consumo humano. Carbonato de calcio. Cor: 2007
- 2 EN-ISO 3262-5: 1999 Pigmentos extendedores para pinturas. Especificaciones y métodos de ensayo. Parte 5: Carbonato de calcio cristalino natural.
- 3 EN 12485:2001 Productos químicos utilizados en el tratamiento de agua destinada al consumo humano. Carbonato de calcio, cal y dolomita semicalcinada. Métodos de análisis.