

NOTA IMPORTANTE:

La entidad sólo puede hacer uso de esta norma para si misma, por lo que este documento NO puede ser reproducido, ni almacenado, ni transmitido, en forma electrónica, fotocopia, grabación o cualquier otra tecnología, fuera de su propio marco.

ININ/ Oficina Nacional de Normalización

NORMA CUBANA

NC

ISO 10700: 2010
(Publicado por la ISO en 1994)

**HIERRO FUNDIDO Y ACERO — DETERMINACIÓN DEL
CONTENIDO DE MANGANESO — MÉTODO
ESPECTROFOTOMÉTRICO POR ABSORCIÓN ATÓMICA CON
LLAMA
(ISO 10700:1994, IDT)**

Steel and iron — Determination of manganese content — Flame Atomic
Absorption Spectrophotometric Method

ICS: 77.080; 77.080.01

1. Edición Marzo 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-ISO 10700: 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 por el Comité Técnico de Normalización NC/CTN 69 de Ensayos de materiales metálicos integrado por representantes de las siguientes entidades:
 - Empresa Siderúrgica “Antillana de Acero”.
 - Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME).
 - Empresa Inoxidable “Enrique José Varona” (SIME).
 - Unidad Docente Metalúrgica (UDM). (CUJAE).
 - Empresa de Mantenimiento a Centrales Eléctricas (EMCE).
 - Empresa Motores Taino (SIME).
 - Instituto Superior Politécnico “José A. Echeverría (CUJAE).
 - Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN).
 - Oficina Nacional de Normalización. (ONN).
 - Centro de investigación para la industria Minero - Metalúrgica (CIPIMM)
- Es una adopción idéntica de la ISO 10700:1994 *Steel and iron –Determination of manganese content ‘Flame atomic absorption spectrometric method.*

© 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.

HIERRO Y ACERO — DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MANGANESO — MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO POR ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA

1 Objeto y campo de aplicación

Esta Norma Cubana describe el método espectrofotométrico por absorción atómica con llama para la determinación del contenido de manganeso en aceros e hierro.

Este método es aplicable a contenidos de manganeso entre 0,002 % y 2,0 %.

2 Referencias Normativas

Los documentos que se mencionan seguidamente son indispensables para la aplicación de esta norma cubana, para las referencias fechadas, sólo se toma en consideración la edición citada, para las no fechadas, se toma en cuenta la última edición del documento de referencia (incluyendo todas las enmiendas)

NC-ISO 14284:2008 Hierro Fundido y Acero – Toma de muestras y preparación de las mismas para la determinación de la composición química.

ISO 385 -1:2005 Laboratory glassware – Burettes – Part 1: General requirements.

ISO 5725-2:1998 Fidelidad (exactitud y precisión) de los resultados de las mediciones. Parte 2: Métodos básicos para la repetibilidad de la reproducibilidad de los métodos de mediciones normalizados.

ISO 648:2008 Laboratory glassware – One – mark pipettes.

ISO 1042:1998 Laboratory glassware – One – mark volumetric flasks.

NC-ISO 3696:2004 Agua para uso en análisis de laboratorio – Especificaciones y métodos de ensayos.

1 Principio

Se disuelve la porción de ensayo con ácido clorhídrico y ácido nítrico, seguida por evaporación con ácido perclórico, hasta que aparezcan humos blancos.

Se introduce la muestra en una llama de aire/acetileno.

Se mide la absorción correspondiente a la línea espectral de 279,5 nm, emitida por una lámpara de cátodo hueco de manganeso.

2 Reactivos y materiales

Durante el ensayo salvo que se indique lo contrario usar solamente reactivos de calidad analítica reconocida y el agua de grado 2 según lo especificado en la norma NC-ISO 3696.

4.1 Hierro puro

Libre de manganeso o con un contenido de este bajo y conocido.

4.2 Ácido clorhídrico d(HCl)= 1,19 g/mL.

4.3 Ácido fluorhídrico d(HCl)= 1,15 g/mL.

4.4 Ácido nítrico d(HNO₃)= 1,40 g/mL.

4.5 Ácido perclórico d(HClO₄)= 1,54 g/mL (ver nota).

NOTA 1 Es posible utilizar ácido perclórico d (HClO₄) = 1,67 g/mL.

100 mL de ácido perclórico d (HClO₄) es equivalente a 79 mL de ácido perclórico d (HClO₄) = 1,67 g/mL.

ADVERTENCIA - Ver apartado 7

4.6 Disolución de fondo

Pesar 10,00 g de hierro puro (4.1) con una precisión de 0,01 g. Colocar en un vaso de laboratorio con capacidad para 1 L. Adicionar 200 mL de ácido clorhídrico (4.2), cubrirlo con un vidrio reloj y calentar lentamente hasta que el hierro se disuelva. Oxidar con 50 mL de ácido nítrico (4.4) en pequeñas porciones. Adicionar 150 mL de ácido perclórico (4.5). Calentar fuertemente y evaporar hasta que aparezcan humos blancos y densos de perclórico. Continuar la evaporación durante 15 minutos a una temperatura que permita un reflujo constante de los vapores del ácido perclórico en las paredes de vaso de laboratorio. Dejar enfriar, añadir 300 mL de agua y calentar suavemente para disolver las sales.

Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 mL, diluir hasta la marca con agua y homogeneizar.

1 mL de esta disolución de de fondo contiene 0,010 g de Fe.

4.7 Disoluciones de referencia de manganeso.

4.7.1 Disolución de reserva de manganeso, correspondiente a 1,00 g de Mn por litro

Pesar 1,00 g de manganeso metálico puro (de alta pureza $\geq 99,9$ %). Trasvasar a un vaso de laboratorio de 250 mL y añadir 40 mL de de ácido clorhídrico (4.2), cubrir con un vidrio de reloj y calentar suavemente hasta que el manganeso se disuelva. Enfriar la disolución, transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 mL, diluir hasta la marca con agua y homogeneizar.

1 mL de esta disolución de referencia contiene 1,00 mg de Mn.

4.7.2 Disolución de referencia de manganeso: correspondiente a 0,02 g de Mn por litro

Transferir 20 mL de la disolución de reserva (4.7.1) a un matraz aforado de 1000 mL diluir hasta la marca con agua y homogeneizar.

Preparar esta disolución inmediatamente antes de ser usada.

1 mL de esta disolución de referencia contiene 0,02 mg de Mn.

5 Aparatos

Todos los matraces aforados serán de clase A en concordancia con ISO 385-1, ISO 648 e ISO 1042.

Aparatos comunes en los laboratorios y

5.1 Espectrómetro de absorción Atómica: equipado con una lámpara de cátodo hueco de manganeso, abastecido con aire y acetileno lo suficientemente puro como para dar una llama estable, libre de agua, aceite y manganeso.

El espectrómetro de absorción atómica usado será considerado satisfactorio si después de la optimización realizada según 7.3.5, el límite de detección y concentración característica concuerdan razonablemente con los valores dados por el fabricante y además cumpla los requisitos de precisión dados en 5.1.1 a 5.1.3.

También es conveniente que el equipo cumpla con el requisito adicional dado en 5.1.4.

5.1.1 Precisión mínima (ver A.1)

Calcular la desviación estándar de 10 mediciones de absorbancia de la disolución de calibración más concentrada. La desviación estándar no excederá 1,5 % de la media aritmética de la absorbancia de esta disolución.

Calcular la desviación estándar de 10 mediciones de absorbancia de la disolución de calibración menos concentrada (excluyendo el blanco de curva). La desviación estándar no excederá 0,5 % de la media aritmética de la absorbancia de la disolución de calibración más concentrada.

5.1.2 Límite de detección (ver A.2)

Se define como 2 veces la desviación típica de 10 medidas de absorbancia, de una disolución que contiene el elemento a determinar en un nivel de concentración seleccionado, de manera que se obtenga una absorbancia mayor que la del blanco.

El límite de detección de manganeso, en una matriz similar a la porción final de disolución, será menor que 0,02 µg de manganeso por mL.

5.1.3 Linealidad del gráfico (ver A.3)

El valor de la pendiente de la curva de calibración que corresponde al 20 % del máximo del intervalo de concentraciones (expresado como un cambio en la absorbancia) no será menor que 0,7 veces el valor de la pendiente para el 20 % del mínimo del intervalo de concentraciones (expresado como un cambio en la absorbancia) determinada de la misma manera.

Para los equipos con calibración automática que utilizan dos o más disoluciones de referencia, será establecido previo al análisis, por las mediciones de las absorbancias obtenidas, que se

cumplen los requisitos anteriores, respecto a la linealidad de la curva.

5.1.4 Concentración característica (ver A.4)

La concentración característica de manganeso en una matriz similar a la porción de la disolución de ensayo será menor que 0,1 µg de Mn por mL

5.2 Equipo auxiliar

Un registrador gráfico y/o recurso de lectura digital es recomendado para evaluar los criterios desde 5.1.1 hasta 5.1.3 y para todas las mediciones posteriores.

La expansión de escala puede ser usada hasta que sea mayor que el error de lectura y está recomendada para absorbancias menores que 0,1. Si la expansión de escala tiene que ser usada y el instrumento no tiene los medios para leer el valor del factor de expansión de escala el valor puede ser calculado midiendo las absorbancias de una disolución disponible con y sin expansión de escala y usando la relación de las señales obtenidas.

6 Muestreo

Realizar el muestreo de acuerdo con la NC ISO 14284:2008

7 Procedimiento

Advertencia: El vapor de ácido perclórico puede causar explosiones en presencia de amoníaco, vapores nitrosos y materia orgánica en general todas las evaporaciones se deben hacer en campana de extracción para perclórico.

Asegúrese de lavar cuidadosamente el sistema de nebulización y drenaje después de su uso, de manera que queden libres de ácido perclórico.

7.1 Porción de ensayo

Pesar aproximadamente 1,0 g de la porción de ensayo, con una precisión de hasta el miligramo más próximo.

7.2 Ensayo blanco

El ensayo blanco se realiza paralelo con la determinación, siguiendo el mismo procedimiento y las mismas cantidades de todos los reactivos, incluyendo el hierro puro.

7.3 Determinación

7.3.1 Preparación de la disolución de ensayo

Colocar la porción de ensayo (7.1) en un vaso de laboratorio. Añadir 20 mL de ácido clorhídrico (4.2), cubrir el recipiente con un vidrio reloj y calentar suavemente hasta que cese la acción del disolvente. Añadir 5 mL de ácido nítrico (4.4) hervir durante 1 minuto para eliminar los vapores de monóxido de dinitrógeno. Añadir 15 mL de ácido perclórico (4.5) y calentar fuertemente sin cubrir hasta humos densos. Cubrir con un vidrio reloj y continuar el calentamiento a una temperatura que

permita un reflujo estable de los humos blancos de ácido perclórico en las paredes del recipiente. Para muestras que no se disuelven fácilmente en ácido clorhídrico y ácido nítrico, añadir 2 mL de ácido fluorhídrico (4.3) antes de la adición de los 15 mL de ácido perclórico y continuar como se describe arriba.

7.3.2 Tratamiento a la disolución

7.3.2.1 Contenido de manganeso hasta 0.10 %

Enfriar y añadir 25 mL de agua y calentar suavemente para disolver las sales. Enfriar nuevamente y transferir cuantitativamente a un matraz de 250 mL. Enrasar y homogeneizar.

Filtrar a través de un papel de filtro seco y de porosidad media para separar cualquier residuo o precipitado y recoger el filtrado en un vaso de laboratorio seco después de descargar las primeras porciones.

El filtrado es la disolución de ensayo para la determinación del contenido de manganeso hasta 0,10 %.

7.3.2.2 Contenido de manganeso entre 0,10 % (m/m) y 0,40 % (m/m)

Tomar una alícuota de 50 mL del filtrado (7.3.2.1) a un frasco volumétrico de **200 mL** enrasar y homogeneizar.

7.3.2.3 Contenido de manganeso entre 0,40 % (m/m) y 2,0 % (m/m)

Tomar una alícuota de 10 mL del filtrado (7.3.2.1) a un frasco volumétrico de **200 mL** enrasar y homogeneizar.

7.3.3 Preparación de las disoluciones de calibración

7.3.3.1 Contenido de manganeso hasta 0,10 %

Introducir 40 mL de la disolución de corrección de fondo (4.6) respectivamente en una serie de 8 matraces aforados de 100 mL mediante una pipeta añadir los volúmenes de una disolución de referencia (4.7.2) que se indican en la Tabla 1. Enrasar y homogeneizar.

Tabla 1

Volumen de la disolución de referencia (4.7.2)	Masa de manganeso (mg)	Contenido correspondiente de manganeso en la porción de ensayo % (m/m)
0 ⁽¹⁾	0	0
0,4	0,008	0,002
2,0	0,04	0,010
4,0	0,08	0,020
8,0	0,16	0,040
12,0	0,24	0,060
16,0	0,32	0,080
20,0	0,4	0,100
(1) Blanco de curva		

7.3.3.2 Contenido de manganeso entre 0,10 % y 0,40 %

Introducir 10 mL de la disolución de fondo (4.6) respectivamente en una serie de 8 matraces aforados de 100 mL mediante una pipeta añadir los volúmenes de una disolución de referencia (4.7.2) que se indican en la Tabla 2. Enrasar y homogeneizar.

Tabla 2

Volumen de la disolución de referencia (4.7.2)	Masa de manganeso (mg)	Contenido correspondiente de manganeso en la porción de ensayo % (m/m)
0 ⁽¹⁾	0	0
4,0	0,08	0,40
8,0	0,16	0,80
12,0	0,24	1,20
16,0	0,32	1,60
20,0	0,40	2,00
(1) Miembro cero		

7.3.3.3 Contenido de manganeso entre 0,40 % (m/m) y 2,0 % (m/m)

Introducir respectivamente 2 mL de la disolución de fondo (4.6) en una serie de 6 matraces aforados de 100 mL. Añadir mediante una pipeta o una bureta los volúmenes de la disolución de referencia de manganeso (4.7.2) que aparecen en la Tabla 3. Enrasar con agua y homogeneizar.

Tabla 3

Volumen de la disolución de referencia (4.7.2)	Masa de manganeso (mg)	Contenido correspondiente de manganeso en la porción de ensayo % (m/m)
0 ⁽¹⁾	0	0
4,0	0,08	0,08
8,0	0,16	0,16
12,0	0,24	0,24
16,0	0,32	0,32
20,0	0,40	0,40
(1) Miembro cero		

7.3.4 Ajuste de las condiciones de medición del espectrómetro de absorción atómica

Ver Tabla 4.

Tabla 4

Elemento	Características
Tipo de lámpara	Lámpara de cátodo hueco
Longitud de onda	279,5 nm
Llama	La llama aire – acetileno será oxidante para obtener el máximo de respuesta de manganeso.
Corriente de lámpara	Seguir las recomendaciones del fabricante.
Ancho de banda	Seguir las recomendaciones del fabricante.
<p>Precauciones – Las recomendaciones del fabricante se deben seguir cuidadosamente y prestar especial atención a las siguientes medidas de seguridad:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) la naturaleza explosiva del acetileno y regulaciones relacionadas con su uso; b) la necesidad proteger los ojos del operador contra las radiaciones por medio de lentes oscuros c) la necesidad de mantener la parte superior del quemador sin depósitos que pueden provocar el retroceso de la llama al interior del quemador conocido como flashback; d) la necesidad de asegurar que el líquido que va al drenaje esté diluido con agua e) la necesidad de aspirar agua ente las disoluciones de ensayo, blanco y/o de calibración 	

7.3.5 Optimización de las condiciones del espectrómetro de absorción atómica

Seguir las instrucciones del fabricante para preparar el instrumento para el uso.

Cuando la corriente de la lámpara, la longitud de onda y el flujo de gases hayan sido ajustados encender el quemador y aspirar agua a través del nebulizador hasta que la señal se estabilice.

Llevar a cero absorbancia usando agua.

Escoger un tiempo de integración que permita obtener una señal que cumpla con los criterios de precisión dados desde 5.1.1 hasta 5.1.3

Ajustar la llama pobre en combustible y la altura de la llama aproximadamente 10 mm por debajo del paso óptico. Aspirar el blanco de curva para llevar el equipo a cero absorbancia y con la disolución de referencia de mayor concentración ajustar el flujo de gases y la posición del quemador (horizontal, vertical y rotación) hasta obtener el máximo de absorbancia.

Compruebe que se seleccionó la longitud de onda requerida.

Evaluar los criterios desde 5.1.1 hasta 5.1.3 y el cumplimiento del requisito adicional 5.1.4 para asegurar que el instrumento esté disponible para la determinación de manganeso.

7.3.6 Mediciones espectrofotométricas

Fije la expansión de escala de manera que la absorbancia de la disolución de referencia de mayor concentración se encuentre cerca del máximo valor de la escala. Nebulizar las disoluciones de referencia en orden ascendente repetidamente hasta que cada uno alcance los valores de precisión establecidos, lo cual muestra que el instrumento ha alcanzado la estabilidad. Seleccionar dos disoluciones de referencia, una que tenga una concentración ligeramente inferior a la concentración esperada de la disolución de muestra y la otra ligeramente superior. Nebulizarlas primeramente en orden creciente y posteriormente en orden decreciente, interpolando la disolución de ensayo entre ambas disoluciones de referencia, en cada caso medir la absorbancia respecto al agua. Nebulizar el intervalo completo de disoluciones de referencia, incluyendo el blanco de curva, otra vez en orden creciente y decreciente. Los resultados serán usados para el gráfico de calibración

Con equipos automáticos que aceptan solamente dos disoluciones de referencia, no puede ser aplicado este procedimiento. En este caso se sugiere que las dos disoluciones de encuadre no deben ser usadas para la calibración primaria sino que debe ser analizada alternativamente con la disolución de ensayo.

Nebulizar las disoluciones de referencia en intervalos frecuentes durante la medición de un número de determinaciones. Limpiar el quemador si los resultados muestran pérdida de precisión por depósitos sobre el mismo.

Determinar la absorbancia media de cada disolución de referencia.

Determinar la absorbancia media de cada disolución de ensayo y la absorbancia media de la disolución blanco de muestra.

7.3 Elaboración del gráfico de calibración

Es necesario preparar un nuevo gráfico de calibración para cada serie de determinaciones y para el intervalo del contenido de manganeso esperado.

Usualmente el miembro tiene una pequeña absorbancia despreciable, pero si el miembro cero tiene una absorbancia significativa se requiere un proceso más complicado. En este caso, la concentración de manganeso $\rho(Mn)_z$ en el miembro cero puede ser calculado mediante la fórmula

$$\rho(Mn)_z = \rho(Mn)_{C1} \times \frac{A_z}{A_{Mn,C1} - A_z}$$

Donde:

$\rho(Mn)_z$ es el valor numérico de la concentración de manganeso, expresada en microgramos por mililitros añadidos a la primera disolución de referencia;

A_z es el valor numérico de la absorbancia del miembro cero;

$A_{Mn,C1}$ es el valor numérico de la absorbancia de la primera disolución de referencia.

El valor derivado $\rho(Mn)_z$ es añadido a cada una de las concentraciones nominales de referencia en orden para obtener un gráfico de calibración medio que pase a través del origen.

Referir las absorbancias de las dos disoluciones de referencia adyacentes, al gráfico. Si estas dos mediciones de calibración no presentan una desviación mayor que las establecidas por los criterios de precisión, entonces las mediciones de las disoluciones de ensayos, también son aceptables.

8 Expresión de los resultados

8.1 Método de cálculo

Convertir las absorbancias de las disoluciones de ensayo y de la disolución blanco a microgramos de manganeso por mililitros mediante el gráfico de calibración (7.4).

El contenido de manganeso WMn expresado como un por ciento por masa, está dado por la ecuación

$$W_{Mn} = \frac{[\rho(Mn)_1 - \rho(Mn)_0] \times 250}{10^6} \times \frac{100}{m} \times D$$

$$W_{Mn} = \frac{[\rho(Mn)_1 - \rho(Mn)_0] \times 250 \times D}{10^3 \times m}$$

Donde:

$\rho(Mn)_0$ es el valor numérico de la concentración, expresada en microgramos de manganeso por mililitros en el blanco de ensayo (7.2);

$(\rho(Mn)_1)$ es el valor numérico de la concentración expresada en microgramos de manganeso por mililitros en la disolución de ensayo derivada del gráfico de calibración (7.4).

m es el valor numérico de la masa de la porción de ensayo (7.1) expresada en gramos

D es el factor de dilución

$D = 1$ para contenidos de manganeso hasta 0,1% (m/m)

$D = 4$ para contenidos de manganeso entre 0,1% (m/m) y 0,4% (m/m)

$D = 20$ para contenidos de manganeso entre 0,4% (m/m) y 2,0% (m/m)

8.2 Precisión

Un estudio planificado de este método fue realizado por 20 laboratorios usando 10 niveles de concentraciones de manganeso. Cada laboratorio hizo tres determinaciones (ver las notas 2 y 3) de manganeso en cada nivel.

Las muestras de ensayo utilizadas se relacionan en la tabla B.1.

Los resultados obtenidos fueron tratados estadísticamente de acuerdo con la norma ISO 5725-2.

Los datos obtenidos muestran una correspondencia logarítmica entre el contenido de manganeso, la repetibilidad (r) y la reproducibilidad (R o R_w) de los resultados (ver la nota 4) como se resume en la tabla 5. La representación gráfica de los datos se muestra en la figura C.1.

Tabla 5

Contenido de manganeso % (m/m)	Repetibilidad (r)	Reproducibilidad (R)	
		R	R_w
0,002	0,000 29	0,000 62	0,000 30
0,005	0,000 52	0,001 2	0,000 59
0,010	0,000 81	0,001 8	0,000 99
0,020	0,001 3	0,002 9	0,001 7
0,050	0,002 3	0,005 3	0,003 3
0,100	0,003 6	0,008 4	0,005 5
0,20	0,005 6	0,013	0,009 2
0,50	0,010	0,024	0,018
1,00	0,016	0,038	0,030
2,00	0,024	0,061	0,051

NOTAS

2 Dos de las tres determinaciones fueron llevadas a cabo bajo condiciones de repetibilidad como se define en la ISO 5725-2 por ejemplo un mismo operador, con el mismo instrumento, operando en idénticas condiciones, igual calibración y en un corto período de tiempo.

3 La tercera determinación fue realizada en un tiempo diferente (un día diferente) por el mismo operador como en la nota 2, usando el mismo instrumento con una calibración nueva.

4 La repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) de los resultados del primer día, se calcularon usando el procedimiento especificado en la ISO 5725-2. La reproducibilidad (R_w) intralaboratorio fue calculada, para el primer resultado del primer día y para los resultados del segundo día.

9 Reporte de ensayos

- a) El reporte de ensayos incluirá la siguiente información:
Toda la información necesaria para la identificación de las muestras, el laboratorio y los datos relacionados con el análisis;
- b) El método usado con referencia a esta norma cubana;
- c) Los resultados y la forma en que ellos son expresados;
- d) Cualquier factor inusual notado durante la determinación;
- e) Cualquier operación no especificada en esta norma internacional o cualquier operación que pueda tener influencia en los resultados.

ANEXO A (Normativo)

Procedimiento para la determinación de los criterios instrumentales

Para la preparación de métodos normalizados de análisis mediante el empleo de la espectrometría de absorción atómica con llama los valores para los criterios instrumentales deben ser decididos por el grupo de trabajo encargado del estudio de los resultados de los ensayos interlaboratorios.

A.1 Determinación la precisión mínima

Aspirar 10 veces la disolución de referencia más concentrada para obtener 10 mediciones de absorbancias independientes la A_{Ai} .

Aspire 10 veces la disolución de referencia menos concentrada (excluyendo el miembro cero) para obtener 10 mediciones independientes de absorbancias A_{Bi} y calcular el valor medio \bar{A}_B .

Las desviaciones estándar S_A y S_B de las disoluciones de referencia de mayor y menor concentración respectivamente son obtenidas a partir de las ecuaciones:

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum (A_{Ai} - \bar{A}_A)^2}{9}}$$

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum (A_{Bi} - \bar{A}_B)^2}{9}}$$

Las precisiones mínimas de la mayor y menor concentración de las disoluciones de referencia son obtenidas a partir de $S_A \times 100 / \bar{A}_A$ y $S_B \times 100 / \bar{A}_B$, respectivamente

A.2 Determinación del límite de detección $\rho(Mn)_{\min}$.

Prepare dos disoluciones que contengan la misma concentración matriz que la disolución de muestra, pero con el elemento de interés en las siguientes concentraciones conocidas:

- $\rho'(Mn)$ $\mu\text{g/mL}$ para dar una absorbancia A' de aproximadamente 0,01;
- El blanco matriz dar una absorbancia \bar{A}_0 .

Aspire las disoluciones $\rho'(Mn)$ y el blanco 10 veces cada una conservando dichas mediciones cerca de 10 segundos con una expansión de escala que permita observar las fluctuaciones claramente.

Obtener las medias aritméticas de las mediciones de absorbancias \bar{A}' y \bar{A}_0 .

La desviación estándar está dada por la ecuación

$$S_{A'} = \sqrt{\frac{\sum (A'_i - \bar{A}')^2}{9}}$$

Donde:

A'_i son los valores de absorbancias independientes;

\bar{A}' es la media aritmética de los valores de absorbancias independientes A'_i

El límite de detección está dado por la ecuación

$$\rho(Mn)_{\min.} = \frac{\rho'(Mn) \times S_{A'} \times k}{\bar{A}' - A_0}$$

k normalmente es considerado 2

A.3 Criterio de linealidad de la curva

Una vez trazada la curva de calibración (ver la figura A.1), antes de aplicar la curva, obtener el valor de la absorbancia neta A_A correspondiente al 20% superior del intervalo de concentraciones y una absorbancia neta A_B correspondiente al 20% inferior del intervalo de concentraciones. El resultado de la relación A_A/A_B no debe ser inferior a 0,7.

A.4 Determinación de la concentración característica $\rho(Mn)_k$

Preparar una disolución que contenga la misma concentración de la matriz que la muestra, pero el elemento de interés con la siguiente concentración conocida:

$\rho(Mn)$ $\mu\text{g/mL}$ para dar una absorbancia A de aproximadamente 0,1.

Aspirar la disolución de $\rho(Mn)$ y el blanco sin expansión de escala y mida las absorbancias A y A_0 . la concentración característica $\rho(Mn)_k$ está dada por la ecuación

$$\rho(Mn)_k = \frac{\rho(Mn) \times 0,0044}{A - A_0}$$

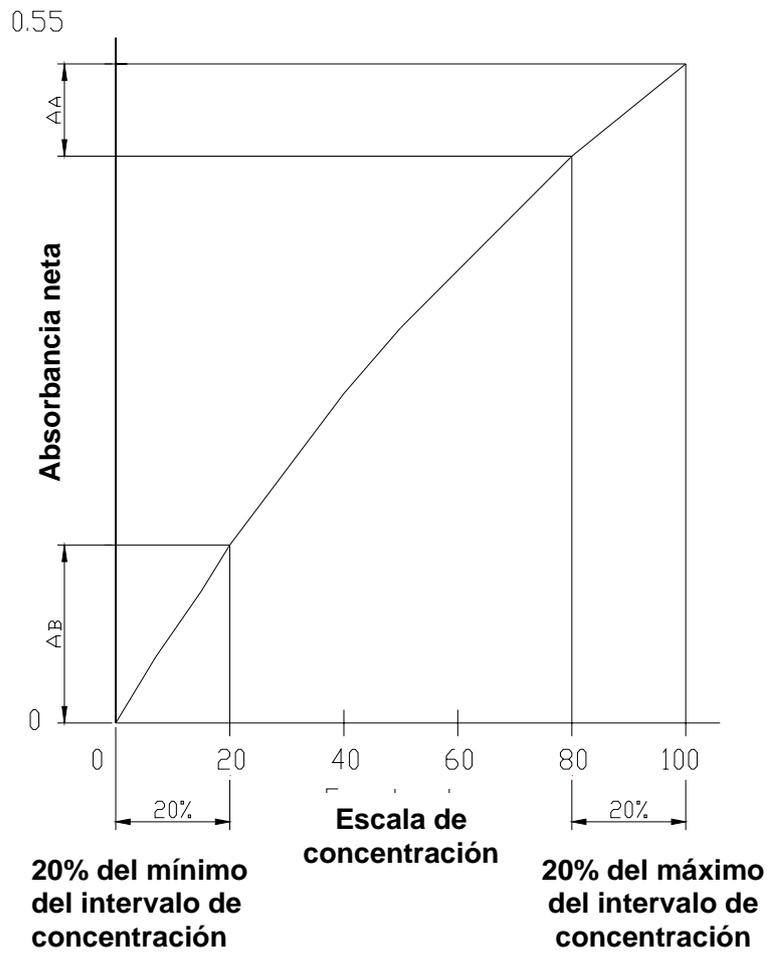


Figura A.1

ANEXO B
(Informativo)

Información adicional de los ensayos cooperativos internacionales

La tabla 5 fue derivada de los resultados de un estudio analítico internacional realizado entre 1987 y 1991 a 8 muestras de acero y 2 muestras de hierro en 9 países, involucrando 20 laboratorios.

Los resultados del estudio fueron reportados en el documento ISO/TC 17/SC 1N 910, en junio de 1992. La representación gráfica de los datos de precisión se expone en el anexo C.

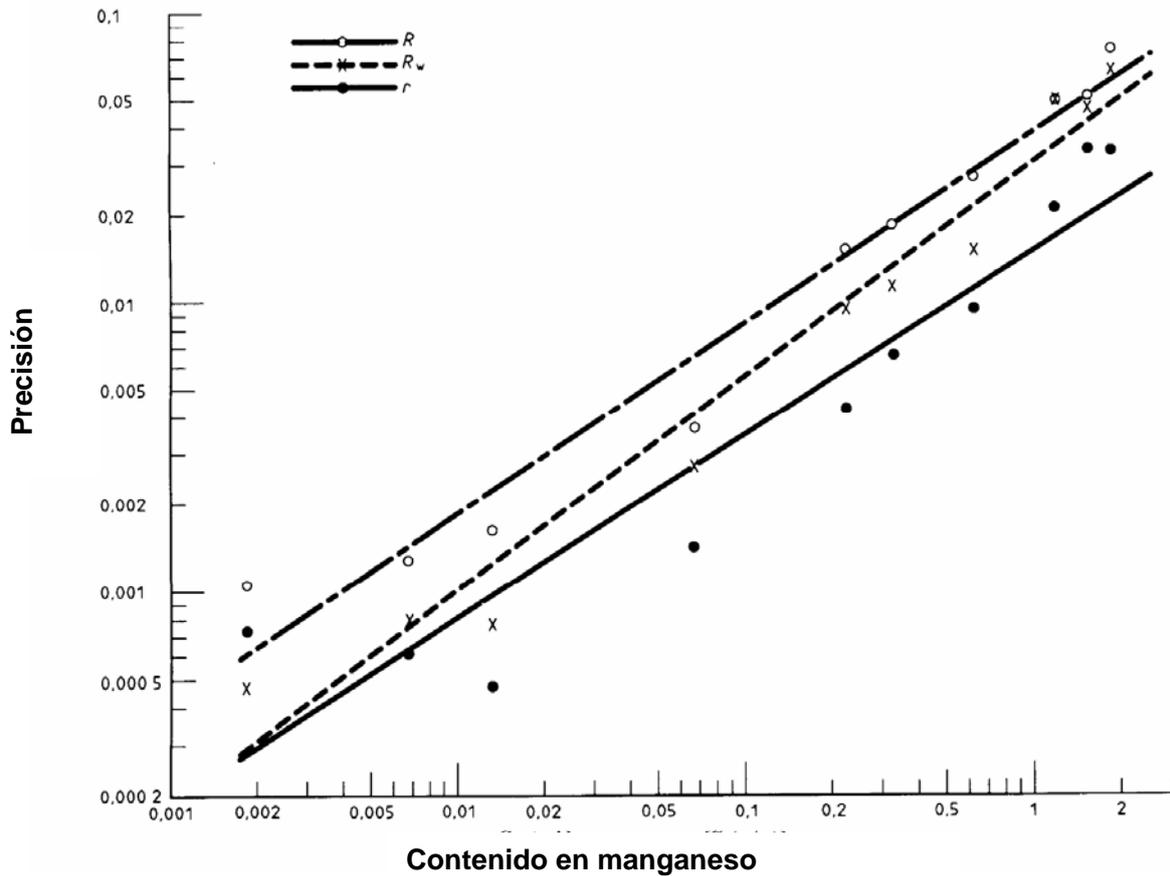
Las muestras ensayadas de relacionan en la tabla B.1.

Tabla B.1

Muestras	Contenido de manganeso % (m/m)			Datos de precisión		
	Valor certificado	Valor encontrado		Repetibili- dad <i>r</i>	Reproducibili- dad <i>R</i>	
		$\bar{w}_{Mn,1}$	$\bar{w}_{Mn,2}$		<i>R</i>	<i>R_w</i>
JSS 003-1 (high-purity iron)	0,001 8	0,001 82	0,001 85	0,000 72	0,001 06	0,000 47
ECRM 097-1 (high-purity iron)	0,006 4	0,006 90	0,006 84	0,000 61	0,001 26	0,000 79
ECRM 285-1 (18Ni, 5Mo, 9Co steel)	0,013	0,012 2	0,012 2	0,000 48	0,001 54	0,000 79
ECRM 114-1 (4Si steel)	0,065 5	0,066 4	0,066 4	0,001 40	0,003 61	0,002 68
ECRM 090-1 (1C, 0,2V steel)	0,226	0,225	0,226	0,004 3	0,014 7	0,009 4
JSS 608-8 (4Cr, 1V, 9Co, 17W, steel)	0,33	0,331	0,331	0,006 8	0,018 1	0,011 7
ECRM 081-1 (unalloyed steel)	0,605	0,606	0,608	0,009 3	0,027 0	0,015 0
ECRM 051-1 (0,1S steel)	1,18	1,190	1,191	0,020 4	0,049 1	0,049 1
ECRM 277-1 (10Ni, 18Cr, 0,2Mo steel)	1,535	1,546	1,544	0,033 8	0,050 6	0,046 9
ECRM 126-1 (0,3Cr, 0,1V steel)	1,817	1,808	1,805	0,034 1	0,076 8	0,062 2
$\bar{w}_{Mn,1}$: Media aritmética general en un día. $\bar{w}_{Mn,2}$: Media aritmética general entre días.						

ANEXO C
(Informativo)

Representación gráfica de los datos de precisión



$$\lg r = 0,6418 \lg \bar{w}_{Mn,1} - 1,8063$$

$$\lg R_w = 0,7420 \lg \bar{w}_{Mn,2} - 1,5195$$

$$\lg R = 0,6617 \lg \bar{w}_{Mn,1} - 1,4157$$

Donde:

$\bar{w}_{Mn,1}$: Es el valor numérico del contenido de manganeso, expresado como por ciento en masa, obtenido en el día.

$\bar{w}_{Mn,2}$: Es el valor numérico del contenido de manganeso, expresado como por ciento en masa, obtenido en varios días.

Figura C.1 – Relación logarítmica del contenido de manganeso (W_{Mn}) con la repetibilidad (r) y la reproducibilidad (R y R_w)