

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 4946:2010
(Publicada por la ISO, en 1984)

**HIERRO FUNDIDO Y ACEROS — DETERMINACIÓN DEL
CONTENIDO DE COBRE — MÉTODO
ESPECTROFOTOMÉTRICO CON 2,2' DIQUINOLINA
(ISO 4946:1984, IDT)**

Steel and cast iron — Determination of Copper content — 2,2'- Diquinoly
spectrophotometric method

ICS: 77.140.20

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

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 Ensayos de Materiales metálicos integrado por representantes de las siguientes entidades:

- Empresa Siderúrgica “Antillana de Acero”. - SIME
- Centro de Investigaciones Metalúrgicas CIME.-SIME
- Empresa Inoxidable “Enrique Varona”- SIME
- Unidad Docente Metalúrgica (UDM) -CUJAE
- Empresa de Mantenimiento a Centrales Electricas(EMCE) MINBAS.
- Empresa MotoresTaino.- SIME
- Instituto Superior Politecnico”Jose Antonio Echevarria” facultad de ingenieria mecanica -MES
- Centro de Tecnologías y Calidad (CTEC) SIME
- Centro de aplicaciones tecnológicas y desarrollo nuclear CEADEN –CITMA.
- Centro de Investigaciones de la Industria Minero Metalúrgica. CIPIMM
- Oficina Nacional de Normalización –CITMA

- Es una adopción idéntica de la ISO 4946:1984 Steel and cast iron — Determination of Copper 2,2'-Diquinolyl spectrophotometric method.

- Sustituye a la NC 10-67:1988. Aceros aleados. Determinación de fotométrica del contenido de Cobre.

© 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 FUNDIDO Y ACERO DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COBRE — MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO CON 2,2'DIQUINOLINA

1 Objeto y campo de aplicación

Esta norma nacional establece un método espectrofotométrico con 2,2'-diquinolina para la determinación del cobre en los aceros y en Hierro fundido.

El método es aplicable a contenidos de cobre comprendidos entre 0,02 % (m/m) y 5 % (m/m).

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 muestra y Preparación de la misma para la determinación de la composición química.

3 Principio del método

El método consiste en disolver una muestra para ensayo en ácidos apropiados.

Se trata con ácido perclórico para eliminar los ácidos clorhídrico y nítrico y deshidratar el ácido sulfúrico.

Se reduce el cobre (II) a cobre (I) con ácido clorhídrico en un medio de ácido ascórbico. Se forma un compuesto coloreado de cobre (I) con la 2,2'-diquinolina.

Se mide espectrofotométricamente a una longitud de onda aproximada de 545 nm

4 Reactivos

Durante todo el procedimiento analítico, y salvo acuerdo en contrario, se emplearan reactivos de calidad reconocida y solo agua destilada o de pureza equivalente, exenta de cobre.

4.1 Hierro puro

Contenido en cobre de 0,001 % (m/m) o menor.

4.2 Acido clorhídrico, d " 1,19 g/ml.

4.3 Acido nítrico, d " 1,40 g/ml.

4.4 Acido perclórico, d " 1,54 g/ml

NOTA- También puede utilizarse ácido perclórico de densidad d " 1,67 g/ml.

100 ml de ácido perclórico(d " 1,54g/ml) equivale a 79 ml de ácido perclórico (d " 1,67 g/ml).

4.5 Acido perclorico, d " 1,54 g/ml, diluído 1 + 7

4.6 Dimetilformamida (N,N-dimetilformamida), d= 0,944 g/ml

4.7 Acido ascórbico, solución de 200 g/l.

Se disuelven 20 g de ácido ascórbico en agua, se diluye hasta 100 ml y se homogeneiza. Esta solución se debe preparar en el momento de su empleo.

4.8 Solución 2,2'-diquinolina

Se disuelven 0,60 g de 2,2' diquinolina (cuproina) en la dimetilformamida (4.6) se diluye hasta 1 L con dimetilformamida (4.6) y se homogeneiza.

Esta solución se debe conservar en un frasco de vidrio oscuro, protegido de la luz.

4.9 Cobre, soluciones patrón

4.9.1 Cobre, solución patrón de 1,0 g de Cu por litro

Se pesa 1,000 0 g de cobre, con incertidumbre menor de 0,000 1 g y se disuelve con el mínimo de ácido nítrico (4.3).

Se lleva a ebullición para eliminar los vapores nitrosos. Se enfría y se transvasa cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml; se completa el volumen con agua y se homogeneiza.

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

4.9.2 Cobre, solución patrón de 0,050 g de Cu por litro

Se transvasan 50,0 ml de la solución patrón a un matraz aforado de 1 000 ml, se completa el volumen con agua y se homogeneiza.

1 ml de esta solución patrón contiene 0,05 mg de cobre.

5 Aparatos

5.1 Espectrofotómetro

6 Toma de muestras

La toma de muestras se llevara a cabo según se indica en la norma NC ISO 14284:2008." Toma de muestra y Preparación "

7 Procedimiento

ADVERTENCIAS:

Los vapores de ácido perclórico pueden producir explosiones en presencia de amoniaco, de vapores nitrosos y de materia orgánica en general.

La dimetilformamida es una sustancia peligrosa y no debe ser manipulada por mujeres embarazadas; debe manipularse bajo una campana extractora de gases y con guantes de protección.

7.1 Muestra para ensayo

La muestra para ensayo se obtiene pesando, con incertidumbre menor de 0,001 g, 0,5 g (m) del material que se ha de analizar.

7.2 Ensayo en blanco

Para cada análisis, se realizara un ensayo en blanco en paralelo con el de la muestra, utilizando los mismos procedimientos analíticos y las mismas cantidades de todos los reactivos.

7.3 Determinación

7.3.1 Preparación de la solución de ensayo: Se transfiere la muestra (7.1) a un vaso de 250 ml. Se añaden 10 ml de ácido clorhídrico (4.2) y 5 ml de ácido nítrico (4.3); se cubre el vaso con vidrio de reloj y se calienta hasta que cese la reacción.

NOTA- En el caso de muestras con altos contenidos de cromo, se debe disolver primero con ácido clorhídrico (4.2) y cuando cesa totalmente la efervescencia, se oxida añadiendo, gota a gota, el ácido nítrico (4.3).

Se añaden 10 ml de ácido perclórico (4.4) y se evapora hasta el desprendimiento de humos. Se mantiene en estas condiciones durante 3 min.

Se deja enfriar, se añaden 20 ml de agua, se disuelven las sales, y se transvasa cuantitativamente la solución a un matraz aforado de capacidad adecuada (véase tabla 1), se enrasa con agua y se homogeneiza.

Se filtra por decantación sobre un filtro seco para eliminar todos los residuos y todos los precipitados, tales como, grafito, sílice y ácido tungstico y se recoge el filtrado en un vaso seco, después de rechazar las primeras fracciones.

7.3.2 Desarrollo del color: Se toma una parte alícuota, según el contenido en cobre que se presupone, de acuerdo en la tabla 1.

Tabla 1

Contenido en cobre	Volumen de la solución de ensayo (7.3.1)	Volumen de la parte alícuota
% (m/m)	ml	ml
0,02 a 0,3	100	10
0,3 a 0,6	100	5
0,6 a 1,5	250	5
1,5 a 5,0	500	5

Se transvasa la parte alícuota a un matraz aforado de 50 ml. Si la parte alícuota es de 5 ml, se deben añadir 5 ml de ácido perclórico (4.5).

Se añaden, por este orden, agitando después de cada adición:

5 ml de la solución de ácido ascórbico (4.7)

25 ml de la solución 2,2' diquinolina (4.8)

Se completa el volumen y se homogeneiza. Se enfría, durante 5 min, en un baño de agua, aproximadamente a 20 °C.

Por último se enrasa y se homogeneiza de nuevo.

7.3.3 Preparación de la solución de compensación

Se transvasa una parte alícuota de la solución de ensayo (7.3.1) igual a la parte alícuota tomada para el desarrollo del color (7.3.2) a un matraz aforado de 50 ml. Se añaden, por este orden, agitando después de cada adición:

- 5 ml de la solución de ácido ascórbico (4.7)
- 25 ml de dimetilformamida (4.6)

Se completa el volumen y se homogeneiza. Se enfría, durante 5 min, en un baño de agua aproximadamente a 20 °C.

Por último se afora y se homogeneiza de nuevo.

7.3.4 Medición espectrofotométrica: Se realizan las mediciones espectrofotométricas de la solución de ensayo a una longitud de onda de, aproximadamente, 545 nm utilizando cubetas de 2 cm de recorrido óptico, después de haber ajustado el espectrofotómetro al cero de absorbancia respecto a la solución de compensación (7.3.3).

NOTA- Para contenidos de cobre inferiores a 0,06 % (m/m) se pueden utilizar cubetas de 4 cm, ya que la sensibilidad del espectrofotómetro no es suficiente para las cubetas de 2 cm.

7.4 Curva de calibración

7.4.1 Preparación de las soluciones de calibración

En una serie de siete vasos de 100 ml, se transfieren $0,5 \pm 0,01$ g de hierro puro (4.1) y 10 ml de ácido clorhídrico (4.2). Se tapan con un vidrio de reloj y se calientan suavemente hasta que se complete la disolución; a continuación se añade, gota a gota, ácido nítrico para oxidar. A cada vaso se añaden con pipeta, respectivamente, las cantidades siguientes de la solución patrón de cobre (4.9.2): 0; 5; 10; 20; 30; 40 y 50 ml.

Se añaden 10 ml de ácido perclórico (4.4) y se evapora hasta el desprendimiento de humos. Se mantiene en estas condiciones durante 3 min.

Se deja enfriar, se disuelven las sales con 20 ml de agua se transvasa cuantitativamente las soluciones a matraces aforados de 100 ml; se enrasa con agua y se homogeneiza.

De cada matraz se toman 10,0 ml de la solución y se transfieren respectivamente a los matraces aforados de 50 ml (el término cero se considera como solución de compensación).

Para el desarrollo del color, se procede como se indica en el apartado 7.3.2 a partir de «Se añade, por este orden,...».

Las concentraciones de cobre en 50 ml de las soluciones de calibración son, respectivamente, 0,5; 1; 2; 3; 4 y 5 µg de Cu por mililitro.

7.4.2 Mediciones espectrofotométricas

Se realizan las mediciones espectrofotométricas de la absorbancia de cada solución de calibración (7.4.1), utilizando la solución de calibración con 0 ml de solución patrón de cobre como solución de compensación, según las modalidades indicadas en el apartado 7.3.4.

7.4.3 Trazado de la curva de calibración y cálculo de coeficiente angular

La curva de calibración se traza representando los valores netos de la absorbancia, medida con cubetas de 1 cm de recorrido óptico, en función de las concentraciones de cobre, expresadas en microgramos por mililitro, de las soluciones medidas. Se calcula el coeficiente angular a de la pendiente de la curva de calibración, si esta es una línea recta.

8 Expresión de resultados

8.1 Caso que el gráfico de calibración no sea una línea recta

Se convierte la absorbancia (7.3.4) de la solución de ensayo en la que ha desarrollado el color, en la concentración correspondiente de cobre, expresada en microgramos de Cu por mililitro mediante la curva de calibración (7.4.3).

El contenido en cobre, expresado como tanto por ciento en masa, viene dado mediante la fórmula:

$$\begin{aligned} & (\rho_{\text{Cu1}} \rho_{\text{Cu0}}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 = \\ & = (\rho_{\text{Cu1}} \rho_{\text{Cu0}}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 = \\ & = (\rho_{\text{Cu1}} \rho_{\text{Cu0}}) \frac{5V_0}{10^3 b V_1 m} \end{aligned}$$

Donde:

b es la longitud, en centímetros, del recorrido óptico de la cubeta utilizada en las mediciones;

m masa, en gramos, de la muestra de ensayo (7.1);

V_0 es el volumen, en mililitros, de la solución de ensayo (7.3.1)

V_1 es el volumen, en mililitros, de la alícuota (tabla 1)

V_t es el volumen, en mililitros, de la solución de ensayo coloreada (7.3.2);

ρ_{Cu0} es la concentración en cobre, en microgramos por mililitro, en la solución de ensayo en blanco (corregida por la solución de compensación).

ρ_{CuO1} es la concentración en cobre, en microgramos por mililitro, en la solución de ensayo (corregida por la solución de compensación).

8.2 Caso que el gráfico de calibración sea una línea recta:

El contenido en cobre (Cu), expresado en tanto por ciento en masa, viene dado por la fórmula:

$$\begin{aligned} & \frac{A_1 - A_0}{\alpha} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 = \\ & = \frac{A_1 - A_0}{\alpha} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 = \\ & = \left(\frac{A_1 - A_0}{\alpha} \right) \times \frac{5V_0}{10^3 b V_1 m} \end{aligned}$$

En la que:

α es el coeficiente angular o la absorbancia por microgramo de Cu por mililitro de una solución medida con un recorrido óptico de 1 cm

A_Q es la absorbancia de la solución de ensayo en blanco medida respecto a su solución de compensación (7.2);

A_i es la absorbancia de la solución de ensayo medida respecto a su solución de compensación (7.3.3);

b es la longitud, en centímetros, del recorrido óptico de la cubeta utilizada en las mediciones;

m masa, en gramos, de las muestras de ensayo(7.1);

V_Q es el volumen, en mililitros, de la solución de ensayo (7.3.1)

V_i es el volumen, en mililitros, de la parte alícuota (tabla 1)

V_t es el volumen, en mililitros, de la solución de ensayo coloreada (7.3.2);

9 Fidelidad

Se ha realizado un programa para verificar este método en el que han intervenido seis laboratorios, ensayando cinco niveles de cobre, realizando cada laboratorio entre tres y cinco determinaciones.

Los resultados obtenidos se han tratado estadísticamente siguiendo la norma ISO 5725 "Fidelidad de los métodos de ensayo. Determinación de la repetibilidad y de la reproducibilidad de los ensayos interlaboratorios".

Los datos obtenidos indican una relación logarítmica entre el contenido en cobre respecto a la repetibilidad y la reproducibilidad de los resultados de ensayo esta relación se recoge resumidamente en la tabla 2. La representación gráfica se recoge en la figura del anexo B.

Tabla 2

Nivel de cobre [% (rn/m)]	Repetibilidad	Reproducibilidad
0,02	0,000 5	0,003 2
0,05	0,001 3	0,006 0
0,10	0,002 4	0,009 6
0,20	0,004 6	0,015
0,50	0,011	0,029
1,00	0,021	0,046
2,00	0,040	0,073
5,00	0,093	0,137

Con una aplicación normal y correcta del método, la diferencia entre dos resultados aislados e independientes obtenidos sobre un material idéntico por el mismo operador, utilizando, en intervalos de tiempo cortos, el mismo equipo, no deberá ser superior, más de una vez de cada veinte, el valor r de la repetitividad.

Con una aplicación normal y correcta del método, la diferencia entre dos resultados aislados e independientes obtenidos por dos operadores de dos laboratorios diferentes, con muestras del mismo material de ensayo, no deberá ser superior, más de una vez de cada veinte, al valor R de la reproducibilidad.

10 Acta de ensayo

El acta de ensayo debe incluir, al menos, la información siguiente:

- método de análisis utilizado, por referencia a esta norma cubana
- resultados obtenidos y la forma en que están expresados;
- cualquier detalle particular que se produzca durante el ensayo;
- cualquier operación no especificada en esta norma nacional o que sea facultativa, que pudiera haber tenido una influencia en el resultado.

ANEXO A
(Informativo)

DATOS SUPLEMENTARIOS SOBRE LOS ENSAYOS INTERNACIONALES

La tabla 2 del capítulo 9 se ha establecido a partir de los resultados de ensayos analíticos internacionales realizados en 1978 sobre tres muestras de acero y dos muestras de fundición en seis laboratorios de tres países.

Los resultados de los ensayos se han recogido en el documento 17/1 N 432 de septiembre de 1980. La representación gráfica de los datos de fidelidad se recoge en el anexo B.

Las muestras utilizadas han sido las indicadas en la tabla 3.

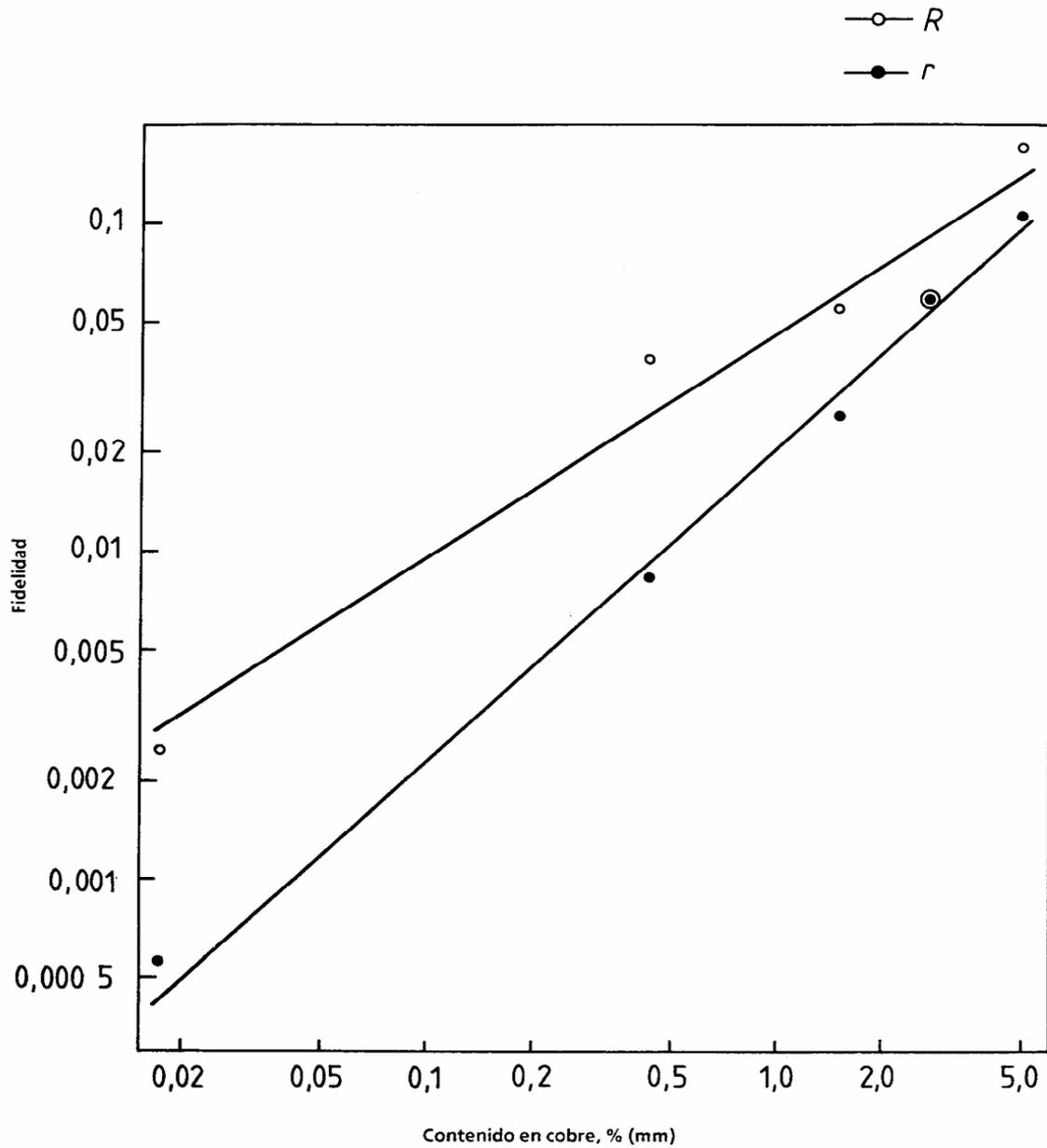
Tabla 3

Muestra	Contenido en cobre % (m/m)	
	Certificado	Obtenido
BCS 434 (acero ordinario)	0,017	0,0169
BCS 407 (acero debilmente aleado)	0,43	0,434
BCS 172/3 (fundicion aleada)	1,50	1,521
BCS365(alcomaxIII)	2,70	2,719
BCS 173/1 (fundicion austenffica)	5,05	5,105

NOTA - El tratamiento estadístico se ha realizado según se prescribe en la norma ISO 5725.

ANEXO B
(Informativo)

REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE DATOS RELATIVOS A LA FIDELIDAD



Contenido en cobre, % (mm)
Relación entre el contenido de cobre y la repetibilidad, r , y entre el contenido de cobre y la reproducibilidad, R