
NORMA CUBANA

NC

EN 196-2: 2012
(Publicada por el CEN en 2005)

**CEMENTO HIDRÁULICO — MÉTODOS DE ENSAYO —
PARTE 2: ANÁLISIS QUÍMICO
(EN 196-2: 2005, IDT)**

Hydraulic cement — Test method — Part 2: Chemical analysis

ICS: 91.100.10

1. Edición Octubre 2012
REPRODUCCIÓN PROHIBIDA

Oficina Nacional de Normalización (NC) Calle E No. 261 El Vedado, 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 22 del Cemento, en el que están representadas las siguientes entidades:
 - Ministerio de la Construcción (MICONS)
 - Empresa de Tecnologías Industriales para la Construcción (TICONS)
 - Unión de Empresas de Asbesto Cemento
 - Ministerio de la Industria Básica (MINBAS)
 - Ministerio de las Fuerzas Armadas Revolucionarias (MINFAR)
 - Ministerio de Educación Superior (MES)
 - Grupo Azucarero (AZCUBA)
 - Centro Nacional de Envase y Embalaje
 - Poder Popular
 - Oficina Nacional de Normalización (ONN)
- Es una adopción idéntica de la versión en español de la Norma Europea EN 196-2:2005 *Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos.*
- Se realizó cambio en el título para que el mismo se corresponda con las series regionales y nacionales existentes.
- Sustituye a la NC 507:2007 Cemento Hidráulico. Método de ensayo. Análisis químico.

© NC, 2012

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, El Vedado, La Habana, Habana 4, Cuba.

Impreso en Cuba.

Índice

1 Objeto y campo de aplicación	4
2 Normas para consulta	4
3 Requisitos generales para los ensayos	4
4 Reactivos	6
5 Aparatos	21
6 Preparación de una muestra para ensayo de cemento.....	27
7 Determinación de la pérdida por calcinación.....	27
8 Determinación del sulfato	29
9 Determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico y en carbonato de sodio.....	30
10 Determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico y en hidróxido de potasio	31
11 Determinación de sulfuros.....	32
12 Determinación del manganeso.....	34
13 Determinación de los elementos mayoritarios.....	35
14 Determinación de cloruros	52
15 Determinación del contenido de dióxido de carbono (método de referencia).....	53
16 Determinación del contenido de dióxido de carbono (método alternativo)	55
17 Determinación de alcalinos (método de referencia).....	57
18 Determinación de alcalinos (método alternativo)	60

CEMENTO HIDRAULICO — MÉTODO DE ENSAYO — ANÁLISIS QUÍMICO

1 Objeto y campo de aplicación

Esta Norma Cubana especifica los métodos de ensayo para el análisis químico de cemento.

En esta norma se describen los métodos de referencia y, en determinados casos, un método alternativo que se puede considerar como equivalente. En caso de litigio, solamente se pueden utilizar los métodos de referencia.

Se puede utilizar cualquier otro método, con la condición de que esté calibrado, bien frente al método de referencia o frente a materiales de referencia aceptados internacionalmente, con el fin de demostrar su equivalencia.

Esta norma describe métodos que se aplican principalmente a los cementos, pero que se pueden aplicar a sus componentes. Así mismo, estos métodos se pueden aplicar a otros materiales en cuyas normas de especificaciones se haga referencia a estos métodos de ensayo.

Las normas de especificaciones fijan los métodos de ensayo que se deben utilizar.

2 Normas para consulta

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 de la norma de referencia (incluyendo todas las enmiendas).

ISO 385-1 Material de vidrio para laboratorio. Buretas. Parte 1: Requisitos generales

ISO 835-1 Material de vidrio para laboratorio. Pipetas graduadas. Requisitos generales

NC 522 Cemento Hidráulico. Método de ensayo. Toma y preparación de muestras

3 Requisitos generales para los ensayos

3.1 Número de ensayos

El análisis de un cemento puede requerir la determinación de un número de sus propiedades químicas. Para cada determinación se deben efectuar uno o más ensayos, en donde el número de medidas que se deben realizar se especifican en el apartado correspondiente de esta norma.

Cuando el análisis forma parte de una serie sometida a un control estadístico, la determinación de cada propiedad química requiere, como mínimo, la realización de un ensayo (valor individual).

Cuando el análisis no forma parte de una serie sometida a un control estadístico, el número de ensayos para la determinación de cada propiedad química es de dos (véase apartado 3.3).

En caso de litigio, se deben realizar dos ensayos para la determinación de cada propiedad química (véase apartado 3.3).

3.2 Repetibilidad y reproducibilidad

Repetibilidad - Precisión bajo condiciones de repetibilidad, donde los resultados de ensayos individuales se han obtenido con el mismo método, sobre un material idéntico sometido a ensayo en el mismo laboratorio, por el mismo operador, utilizando el mismo equipo y en cortos intervalos de tiempo.

Reproducibilidad - Precisión bajo condiciones de reproducibilidad, donde los resultados de ensayos individuales se han obtenido por el mismo método, sobre un material idéntico sometido a ensayo en laboratorios diferentes, por operadores diferentes, utilizando equipos diferentes.

La repetibilidad y la reproducibilidad se expresan, en esta norma, como desviación (es) típica de repetibilidad y como desviación (es) típica de reproducibilidad en, por ejemplo, porcentaje absoluto, gramos, etc., de acuerdo con la característica ensayada

3.3 Expresión de las masas, de los volúmenes, de los factores y de los resultados

Las masas se expresan en gramos con una precisión de 0,0001 g. Los volúmenes medidos en una bureta se expresan en mililitros con una aproximación de 0,05 ml.

Los factores de las disoluciones, dados por la media de tres determinaciones, se expresan con tres decimales.

Los resultados, cuando se han obtenido a partir de un valor individual, se expresan en tanto por ciento con dos cifras decimales.

Los resultados, cuando se han obtenido a partir de dos ensayos, se expresan como el valor medio de los resultados, en tanto por ciento, generalmente con dos cifras decimales.

Si la diferencia entre dos resultados individuales de los ensayos difieren en más dos veces la desviación típica de repetibilidad, se realiza un nuevo ensayo y se toma el valor medio de los dos resultados más próximos.

Los resultados de todos los ensayos individuales se deben anotar.

3.4 Calcinaciones

Las calcinaciones se realizan de la siguiente manera:

Se colocan el papel de filtro y su contenido en un crisol previamente calcinado y tarado. A continuación, se seca y se incinera el papel de filtro lentamente en atmósfera oxidante, sin inflamarlo, hasta que sea completa su combustión. Seguidamente, se calcina el crisol y su contenido a la temperatura señalada. Se deja enfriar el crisol y su contenido en un desecador hasta la temperatura del laboratorio. Se pesa el crisol y su contenido.

3.5 Determinación de la constancia de masa

La constancia de masa se determina realizando calcinaciones sucesivas de 15 min, seguidas del enfriamiento del crisol y su contenido y la pesada de los mismos. La constancia de masa se alcanza cuando la diferencia entre dos pesadas sucesivas es inferior a 0,0005 g.

3.6 Control de ausencia de iones cloruro (ensayo con nitrato de plata)

Después de lavar, generalmente, de 5 a 6 veces un precipitado, se lava el extremo inferior del tubo del embudo con algunas gotas de agua. Se lava el filtro y su contenido con algunos mililitros de agua que se recogen en un tubo de ensayo. Se añaden unas gotas de la disolución de nitrato de plata (véase apartado 4.43). Se controla la ausencia de turbidez o de precipitado en la disolución. En caso contrario, se continúa el lavado, controlando periódicamente hasta que el ensayo con nitrato de plata sea negativo.

3.7 Ensayo en blanco

Cuando proceda, se realiza una determinación en blanco sin la muestra, siguiendo el mismo procedimiento operatorio y utilizando las mismas cantidades de reactivos. Se deben corregir los resultados obtenidos en la determinación analítica efectuada.

4 Reactivos

4 Requisitos Generales

Para realizar las determinaciones analíticas, se utilizarán, únicamente, reactivos de calidad analítica reconocida, así como agua destilada o desionizada con una conductividad eléctrica de $\leq 0,5$ mS/m.

Salvo indicación expresa, tanto por ciento significa en masa.

Salvo indicación contraria, los reactivos líquidos concentrados utilizados en esta norma tienen las siguientes densidades (ρ) (expresada en g/cm^3 , a 20 °C):

ácido clorhídrico	1,18 a 1,19	ácido acético	1,05 a 1,06
ácido nítrico	1,40 a 1,42	ácido fosfórico	1,71 a 1,75
ácido perclórico	1,60 a 1,67	hidróxido de amonio	0,88 a 0,91

El grado de disolución se da siempre de forma volumétrica; por ejemplo: ácido clorhídrico diluido 1+2 significa que es preciso mezclar 1 volumen de ácido clorhídrico concentrado con 2 volúmenes de agua.

4.1 Ácido clorhídrico concentrado (HCl)

4.2 Ácido clorhídrico diluido 1+1

4.3 Ácido clorhídrico diluido 1+2

4.4 Ácido clorhídrico diluido 1+3

4.5 Ácido clorhídrico diluido 1+9

4.6 Ácido clorhídrico diluido 1+11

4.7 Ácido clorhídrico diluido 1+19

4.8 Ácido clorhídrico diluido 1+99

4.9 Ácido clorhídrico diluido de pH ($1,60 \pm 0,05$)

Se prepara ajustando el pH de dos litros de agua a ($1,60 \pm 0,05$) añadiendo de cinco a seis gotas de ácido clorhídrico concentrado. Se controla el valor del pH por medio de un pH-metro (véase apartado 5.18.1). La disolución se conserva en un frasco de polietileno.

4.10 Ácido fluorhídrico concentrado (> 40%) (HF)

4.11 Ácido fluorhídrico diluido 1+3

4.12 Ácido nítrico concentrado (HNO₃)

4.13 Ácido nítrico diluido 1+2

4.14 Ácido nítrico diluido 1+100

4.15 Ácido sulfúrico concentrado (> 98%) (H₂SO₄)

4.16 Ácido sulfúrico diluido 1+1

4.17 Ácido sulfúrico diluido 1+ 4

4.18 Ácido perclórico concentrado (HClO₄)

4.19 Ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄)

4.20 Ácido fosfórico diluido 1+19, esta se almacena en un frasco de polietileno

4.21 Ácido bórico (H₃BO₃)

4.22 Ácido acético concentrado (CH₃COOH)

4.23 Ácido amino-acético (NH₂CH₂COOH)

4.24 Cromo metálico en polvo (Cr)

4.25 Hidróxido de amonio concentrado (NH₄OH)

4.26 Hidróxido de amonio diluido 1+1

4.27 Hidróxido de amonio diluido 1+10**4.28 Hidróxido de amonio diluido 1 + 16****4.29 Hidróxido de sodio (NaOH)****4.30 Disolución de hidróxido de sodio 4 mol/l**

Se disuelven 160 g de hidróxido de sodio (véase apartado 4.29) en agua y se completa el volumen hasta 1 000 ml. La disolución se conserva en un frasco de polietileno

4.31 Disolución de hidróxido de sodio 2 mol/l

Se disuelven 80 g de hidróxido de sodio (véase apartado 4.29) en agua y se completa el volumen hasta 1 000 ml. La disolución se conserva en un frasco de polietileno

4.32 Cloruro de amonio (NH₄Cl)**4.33 Cloruro de estaño II (SnCl₂·2H₂O)****4.34 Iodato de potasio (KIO₃), secado a masa constante a (120 ± 5) °C****4.35 Periodato de potasio (KIO₄)****4.36 Peróxido de sodio en polvo (Na₂O₂)****4.37 Cloruro de sodio (NaCl), secado a masa constante a (110 ± 5) °C****4.38 Cloruro de potasio (KCl), secado a masa constante a (110 ± 5) °C****4.39 Carbonato de sodio (Na₂CO₃), secado a masa constante a (250 ± 10) °C****4.40 Mezcla de carbonato de sodio y de cloruro de sodio**

Se mezclan 7 g de carbonato de sodio (véase apartado 4.39) con 1 g de cloruro de sodio (NaCl) (véase apartado 4.37).

4.41 Disolución de cloruro de bario

Se disuelven 120 g de cloruro de bario (BaCl₂·2H₂O) en agua y se completa el volumen hasta 1 000 ml.

4.42 Nitrato de plata (AgNO₃), secado a masa constante a (150 ± 5) °C**4.43 Disolución de nitrato de plata**

Se disuelven 5 g de nitrato de plata (AgNO₃) (véase apartado 4.42) en agua, se añaden 10 ml de ácido nítrico concentrado (HNO₃) (véase apartado 4.12) y se completa el volumen, con agua, hasta 1 000 ml.

4.44 Disolución de nitrato de plata 0,05 mol/l

Se disuelven $(8,494 \pm 0,0005)$ g de nitrato de plata (AgNO_3) (véase apartado 4.42) en agua en un matraz aforado de 1000 ml y se enrasa hasta la marca. La disolución se guarda en un frasco de color topacio y se protege de la luz.

4.45 Disolución de carbonato de sodio

Se disuelven 50 g de carbonato de sodio anhidro (véase apartado 4.39) en agua y completar el volumen hasta 1 000 ml.

4.46 Disolución de hidróxido de potasio

Se disuelven 250 g de hidróxido de potasio (KOH) en agua y se completa el volumen hasta 1000 ml. La disolución se conserva en un frasco de polietileno.

4.47 Disolución amoniacal de sulfato de cinc

Se disuelven 50 g de sulfato de cinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 150 ml de agua y, a continuación, se añaden 350 ml de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) (véase apartado 4.25). Se deja reposar la disolución durante, al menos, 24 h y se filtra.

4.48 Disolución de acetato de plomo

Se disuelven aproximadamente 0,2 g de acetato de plomo ($[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$), en agua y se completa el volumen hasta 100 ml.

4.49 Disolución de engrudo de almidón

Se añade a 1g de almidón (soluble en agua). 1 g de ioduro de potasio (KI); a continuación, se disuelve en agua y se completa el volumen hasta 100 ml. La disolución se debe utilizar dentro de un período de dos semanas.

4.50 Disolución de óxido de polietileno

Se disuelven 0,25 g de óxido de polietileno $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-})_n$, con una masa molecular media de 200 000 a 600 000, en 100 ml de agua agitando enérgicamente. Esta disolución es estable durante, aproximadamente, dos semanas.

NOTA: EL poli (óxido de etileno) se comercializa como polietileno.

4.51 Disolución saturada de ácido bórico

Se disuelven, aproximadamente, 50 g de ácido bórico (H_3BO_3) en agua y se completa el volumen hasta 1 000 ml.

4.52 Disolución de ácido cítrico

Se disuelven 10 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en agua y se completa el volumen hasta 100 ml.

4.53 Carbonato de calcio (CaCO_3), secado a masa constante a $(200 \pm 10)^\circ\text{C}$ (de pureza > 99,9%)

4.54 Disolución de molibdato de amonio

Se disuelven 10 g de molibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en agua y completa el volumen hasta 100 ml. La disolución se conserva en un frasco de polietileno. La disolución se debe utilizar dentro de un período de una semana.

4.55 Disolución de sulfato de cobre

Se disuelven, en un matraz 0,45 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en agua y se completa hasta 50 ml.

4.56 Disolución de acetato de amonio

Se disuelven 250 g de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COO NH}_4$) en agua y se completa el volumen hasta 1 000 ml.

4.57 Disolución de trietanolamina N ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)₃ (>99%) disolución diluida a 1 + 4

4.58 Disolución reductora

Se disuelve 1 g de cloruro de estaño (II) ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (véase apartado 4.33) en agua en la que se han añadido 1 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase apartado 4.1). El volumen se completa hasta 100 ml con agua. Esta disolución permanece estable un día.

4.59 Disolución tampón de pH 1,40

Se disuelven $(7,505 \pm 0,001)$ g de ácido amino-acético (véase apartado 4.23) y $(5,850 \pm 0,001)$ g de cloruro de sodio (NaCl) (véase apartado 4.37) en agua y se completa el volumen hasta 1 000 ml. Se diluyen 300 ml de esta disolución a 1 000 ml con ácido clorhídrico 1 + 99 (véase el apartado 4.8)

4.60 Disolución patrón de iodato de potasio, aproximadamente 0,0166 mol/L

Se pesan, con una aproximación de $\pm 0,0005$ g, $(3,6 \pm 0,1)$ g de iodato de potasio (KIO_3) (véase el apartado 4.34) (m_1) y se introducen en un matraz aforado de 1 000 ml. Se añaden 0,2 g de hidróxido de sodio (véase apartado 4.29), 25 g de ioduro de potasio (KI) y se disuelven en agua recientemente hervida y enfriada. A continuación, se enrasa utilizando la misma agua.

El factor F de la disolución de iodato de potasio se calcula mediante de la siguiente expresión:

$$F = \frac{m_1}{3,5668} \quad (1)$$

donde

m_1 : es la masa de la muestra de iodato de potasio, en gramos.

4.61 Disolución de tiosulfato de sodio, aproximadamente 0,1 mol/l

4.61.1 Preparación

Se disuelven (24,82 ± 0,01) g de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃·5H₂O) en agua y se completa a 1 000 ml. Antes de cada serie de ensayos se determina el factor f de esta disolución según el apartado 4.61.2.

4.61.2 Valoración

4.61.2.1 Esta valoración se efectúa, preferentemente, utilizando la disolución patrón de iodato de potasio (véase el apartado 4.60)

Para realizar esta valoración, se introducen por medio de una pipeta, en un matraz Erlenmeyer de 500 ml, 20 ml de la disolución patrón de iodato de potasio y se diluyen con unos 150 ml de agua. Se acidifica con 25 ml de ácido clorhídrico 1+1 (véase el apartado 4.2) y se valora por medio de la disolución de tiosulfato de sodio, aproximadamente, 0,1 mol/l (véase el apartado 4.61.1), hasta coloración amarillo pálido. Se añaden, a continuación, 2 ml de la disolución de engrudo de almidón (véase apartado 4.49) y se continua la valoración hasta que vire de azul a incoloro.

El factor f de la disolución de tiosulfato de sodio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$f = \frac{20 \times 0,01667 \times 214,01 \times F}{3,5668 \times V_1} = 20 \times \frac{F}{V_1} \quad (2)$$

donde

F: es el factor de la disolución patrón de iodato de potasio (véase el apartado 4.60);

V₁: es el volumen de la disolución patrón de tiosulfato de sodio, aproximadamente 0,1 mol/l, utilizado en la valoración, en mililitros;

3,5668: es la masa de iodato de potasio que corresponde a una disolución, exactamente 0,01667 mol/l de iodato de potasio, en gramos;

214,01: es la masa molecular del KIO₃, en gramos

4.61.2.2 La valoración se puede efectuar, alternativamente utilizando una cantidad conocida de iodato de potasio

Para realizar esta valoración, se introducen en un matraz Erlenmeyer de 500 ml, (0,070 ± 0,005) g de iodato de potasio (véase apartado 4.34) (m₂), pesados con una exactitud de ± 0,0005 g. Se disuelven en unos 150 ml de agua.

Se añade, aproximadamente, 1 g de ioduro de potasio, se acidifica con 25 ml de ácido clorhídrico 1+1 (véase apartado 4.2) y se valora con la disolución de tiosulfato de sodio, aproximadamente, 0,1 mol/l (véase el apartado 4.61.1) hasta coloración amarillo pálido. Se añaden, a continuación, 2 ml de la disolución de engrudo de almidón (véase el apartado 4.49) y se valora hasta que vire de azul a incoloro.

El factor f de la disolución de tiosulfato se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$f = \frac{1000 \times m_2}{3,5668 \times V_2} = 280,3634 \times \frac{m_2}{V_2} \quad (3)$$

donde

m_2 : es la masa de iodato de potasio, en gramos;

V_2 : es el volumen de la disolución de tiosulfato de sodio, aproximadamente 0,1 mol/l, utilizado en la valoración, en mililitros;

3,5668: es la masa de iodato de potasio, que corresponde a una disolución, exactamente 0,01667 mol/l de iodato de potasio, en gramos

4.62 Disolución patrón de iones manganeso

4.62.1 Sulfato de manganeso anhidro

Se seca el sulfato de manganeso hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) hasta masa constante a una temperatura de (250 ± 10) °C. La composición del producto obtenido corresponde a la fórmula MnSO_4 .

4.62.2 Preparación

En un matraz aforado de 1 000 ml, se pesan aproximadamente $(2,75 \pm 0,05)$ g de sulfato de manganeso anhidro (m_3) con una exactitud de $\pm 0,0005$ g. Se disuelven en agua y se enrasa. Se calcula el contenido G de iones manganeso (II) de esta disolución, expresado en miligramos de Mn^{2+} /ml mediante la siguiente expresión:

$$G = \frac{m_3}{2,748E} \quad (4)$$

donde

m_3 : es la masa de sulfato de manganeso anhidro, en gramos,

4.62.3 Obtención y representación de la gráfica de calibrado

En cada uno de dos matraces aforados de 500 ml (Nº 1) y de 1 000 ml (Nº 2), respectivamente, se introduce; con una pipeta, 20 ml de la disolución patrón de iones manganeso. Se enrasa con agua. En cada uno de tres matraces aforados de 200 ml (Nº 3), 500 ml (Nº 4) y 1 000 ml (Nº 5), respectivamente, se introducen, con una pipeta, 100 ml de la disolución del matraz aforado Nº 2 y se enrasa con agua.

Se toman con una pipeta, 100 ml de cada una de las disoluciones de los matraces aforados Nº 1 a Nº 5, que se vierten en un vaso de 400 ml. Se añaden 20 ml de ácido nítrico concentrado (véase el apartado 4.12), 1,5 g de periodato de potasio (véase el apartado 4.35) y 10 ml de ácido fosfórico (véase el apartado 4.19), se calienta a ebullición y se mantiene, a ebullición moderada, durante 30 min.

A continuación se enfría a temperatura ambiente y se transfiere el contenido de cada vaso a un matraz aforado de 200 ml y se enrasa con agua. Se mide la absorbancia de las disoluciones con un fotómetro (véase el apartado 5.10), a una longitud de onda de aproximadamente 525 nm, comparándola con la del agua destilada, utilizando una o más cubetas de dimensiones apropiadas (véase el apartado 5.11). Se anotan los valores de la absorbancia con tres decimales.

Para cada longitud óptica, obtenida para cada cubeta, se construye una curva de la absorbancia de las disoluciones patrón E1 a E5 en función de las concentraciones correspondientes de manganeso, expresadas en miligramos de manganeso por 200 ml. Las concentraciones correspondientes de manganeso son las que figuran en la tabla 1. Dichas concentraciones se pueden utilizar tal y como se facilitan, si el contenido G, obtenido según como se describe en el apartado 4.62.2, tiene el valor 1,0000. En caso de no cumplir esta condición, se multiplican las concentraciones de manganeso de la tabla 1 por el valor de G calculado mediante la expresión (4).

Tabla 1 — Concentraciones de manganeso en las disoluciones de calibración

Disolución de calibración	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
Concentración de manganeso, en mg de Mn por 200 ml	4,0	2,0	1,0	0,4	0,2

4.63 Disolución patrón de sílice

4.63.1 Sílice (SiO₂) de pureza > 99,9%, después de la calcinación a masa constante a (1 175 ± 25) °C

4.63.2 Disolución base

Se pesan (0,2000 ± 0,0005) g de sílice recientemente calcinada (véase el apartado 4.63.1) en un crisol de platino que contenga (2,0 ± 0,1) g de carbonato de sodio anhidro (véase el apartado 4.39).

Se calienta la mezcla y se funde hasta el rojo claro, durante al menos 15 min. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se coloca el producto resultante de la fusión en un vaso de polietileno y se disuelve en agua; a continuación se transvasa la disolución cuantitativamente a un matraz aforado de 200 ml y se enrasa con agua.

La disolución se conserva en un frasco de polietileno.

Esta disolución contiene 1 mg de SiO₂ por mililitro.

4.63.3 Disolución patrón

Con una pipeta se toman 5 ml de la disolución base y se pasan a un matraz aforado de 250 ml; a continuación. Se enrasa con agua. La disolución se conserva en un frasco de polietileno. Esta disolución contiene 0,02 mg de sílice por mililitro y se debe utilizar en el plazo de 1 semana.

4.63.4 Disoluciones de compensación

Las disoluciones de compensación se preparan de acuerdo con el procedimiento operatorio adoptado para la determinación del contenido de sílice (véanse los apartados 13.3 a 13.5), disolviendo las cantidades de reactivos que se incluyen en la tabla 2 en agua y completando el volumen hasta 500 ml.

Tabla 2 — Composición de las disoluciones de compensación para un volumen de 500 ml

		Precipitación por doble evaporación (véase el apartado 13.3)	Precipitación por óxido de polietileno (véase el apartado 13.4)	Descomposición por HCl y NH ₄ Cl (véase el apartado 13.5)
HCl conc.	ml	75	70	15
H ₂ SO ₄ 1+1	ml	1	1	-
HNO ₃ conc.	ml	-	-	1
Disolución de óxido de polietileno	ml	-	5	-
NH ₄ Cl	g	-	-	1
Na ₂ CO ₃	g	1,75	1,75	1,75
NaCl	g	0,25	0,25	0,25
Na ₂ O ₂	g	3	3	-

4.63.5 Obtención y preparación de la gráfica de calibración

En vasos de polietileno de 100 ml que contengan cada uno una barra magnética, se introducen por medio de una bureta los volúmenes de la disolución patrón de sílice que se indican en la Tabla 3. Se añaden 20 ml de la disolución de compensación (por medio de una pipeta) y se completan hasta 40 ml con el agua contenida en una bureta. Los volúmenes necesarios para este fin se indican, igualmente, en la Tabla 3. Agitando con un agitador magnético, se añaden 15 gotas de ácido fluorhídrico 1+3 (véase el apartado 4.11). Se agita durante, al menos, 1 min. A continuación se introducen en la disolución, por medio de una pipeta, 15 ml de la disolución de ácido bórico (véase el apartado 4.51).

Se introducen, por medio de una pipeta, 5 ml de disolución de molibdato de amonio (véase el apartado 4.54) en la disolución. Se ajusta el pH a $(1,60 \pm 0,05)$ añadiendo, gota a gota, bien disolución de hidróxido de sodio (véase el apartado 4.30), o bien ácido clorhídrico 1+2 (véase apartado 4.3), utilizando el pH-metro (véase el apartado 5.18.1) calibrado con una disolución tampón de similar pH (por ejemplo 1,40, véase el apartado 4.59)

Se trasvasa la disolución a un matraz aforado de 100 ml y se lava el vaso con ácido clorhídrico diluido (véase el apartado 4.9). Pasados 20 min, se añaden, por medio de una pipeta, 5 ml de la disolución de ácido cítrico (véase el apartado 4,52), se agita y se deja reposar durante 5 min.

Seguidamente, se introducen en el matraz aforado, por medio de una pipeta, 2 ml de la disolución reductora (véase apartado 4.58) (Tiempo 0)

Se enrasa con ácido clorhídrico diluido (véase el apartado 4.9) y se homogeniza. En el tiempo (0+30) min se mide la absorbancia con el fotómetro (véase el apartado 5.10), utilizando una célula (véase el apartado 5.11) de 1 cm de longitud óptica, con relación a la disolución en blanco preparada del mismo modo, y utilizando la longitud de onda 815 nm. Se llevan a un diagrama las absorbancias medidas, en función de los correspondientes contenidos de sílice que figuran en la Tabla 3.

La disolución en blanco utilizada para obtener la gráfica de calibración puede utilizarse como disolución en blanco. La gráfica de calibración permite determinar el contenido de sílice, que se expresa en mg de SiO₂/100

Tabla 3 — Composición de las disoluciones de calibración de sílice y de su contenido en sílice

Número de orden	Blanco	1	2	3	4
Disolución patrón de SiO ₂ , en ml	0	2	5	10	20
Agua, en ml	20	18	15	10	0
Contenido de sílice, en mg SiO ₂ /100 ml	0	0,04	0,10	0,20	0,40

4.64 Disolución patrón de iones calcio, aproximadamente, 0,01 mol/l

Se pesan, con una aproximación de $\pm 0,0005$ g ($1,00 \pm 0,01$) g de carbonato de calcio (véase el apartado 4.53) (m_4) y se colocan en un vaso de 400 ml con, aproximadamente, 100 ml de agua. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se introducen, con precaución, aproximadamente 10 ml de ácido clorhídrico 1+2 (véase el apartado 4.3). Se agita con una varilla de vidrio y se asegura que la disolución es completa, se lleva la disolución a ebullición de manera que se elimine el dióxido de carbono disuelto. Se enfría a la temperatura ambiente y se transfiere la disolución a un matraz aforado de 1 000 ml, lavando el vaso y el vidrio de reloj cuidadosamente. Por último, se enrasa con agua.

4.65 Disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l**4.65.1 Sal disódica dihidratada del ácido etilen-diamino-tetraacético (EDTA)****4.65.2 Preparación**

Se disuelven ($11,17 \pm 0,01$) g de EDTA en agua y se completa hasta 1 000 ml. La disolución se conserva en un frasco de polietileno.

4.65.3 Valoración

Se introducen, por medio de una pipeta, 50 ml de la disolución patrón de iones calcio (véase el apartado 4.64), en un vaso adaptado al aparato de medida (véase el apartado 5.12). A continuación, se diluye la disolución con agua a un volumen apropiado para la utilización del aparato.

Con ayuda de un pH-metro (véase el apartado 5.18.1), se ajusta el pH de esta disolución a ($12,5 \pm 0,2$) con cualquiera de las disoluciones de hidróxido de sodio (véanse los apartados 4.30 o 4.31).

El punto de equivalencia se determina por uno de los dos métodos siguientes:

a) Determinación fotométrica del punto de equivalencia (método de referencia).

Se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador murexida (véase el apartado 4.69), o del indicador mixto de calceína y azul de metiltimol (véase el apartado 4.75). Se coloca el vaso en el aparato (véase el apartado 5.12), regulado a 620 nm cuando se utiliza murexida o a 520 nm cuando se utiliza el indicador mixto y, agitando continuamente la disolución, se valora con la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l.

En las proximidades del viraje del indicador, se dibuja una curva con los valores de las absorbancias en función del volumen de EDTA añadido. El volumen V_3 utilizado, se determina por la intersección de la línea de pendiente máxima en las proximidades del viraje, con la línea de absorbancia prácticamente constante después del viraje.

El factor f_D de esta disolución de EDTA se calcula mediante la siguiente expresión:

$$f_D = \frac{50 \times m_4}{100,09 \times 0,03 \times V_3} = 16,652 \times \frac{m_4}{V_3} \quad (5)$$

donde

m_4 : es la masa de carbonato de calcio utilizada para preparar la disolución patrón de iones de calcio (véase el apartado 4.64), en gramos;

V_3 : es el volumen de la disolución de EDTA utilizada en la valoración, en mililitros.

b) Determinación visual del punto de equivalencia (método alternativo)

Se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador calcón (véase el apartado 4.71) o del indicador Patton y Readers (véase el apartado 4.76). Se agita la disolución y se valora con la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l (véase el apartado 4.65), hasta viraje del rosa al azul (calcón) o del morado al azul (Patton y Readers), el volumen V_3 , de forma que una gota en exceso no aumente la intensidad de la coloración azul. Se calcula el factor f_D de la disolución de EDTA por medio de la expresión (5)

4.66 Disolución de complexonato de cobre (II)

Se introducen en un vaso de 400 ml, 25 ml de la disolución de sulfato de cobre (véase el apartado 4.55), medidos con una pipeta, y se añade un volumen equivalente V_5 de la disolución de EDTA aproximadamente 0,03 mol/l (véase apartado 4.65). El volumen requerido de la disolución de EDTA, V_5 , se calcula como sigue:

En un vaso de 600 ml, se pipetea 10 ml de la disolución de sulfato de cobre (véase el apartado 4.55). Se diluye hasta 200 ml con agua y se añaden 10 ml de hidróxido de amonio concentrado (véase el apartado 4.25) y, aproximadamente, 0,1 g de indicador murexida (véase el apartado 4.69). Se valora con la disolución de EDTA aproximadamente 0,03 mol/l (véase el apartado 4.65), hasta viraje del rosa al violeta V_4 .

El volumen V_5 de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l que se debe añadir a los 25 ml de la disolución de sulfato de cobre para obtener el complexonato de cobre se calcula mediante la siguiente expresión:

$$V_5 = 2,5 \times V_4 \quad (6)$$

donde

V_4 : es el volumen de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l, para la valoración, en mililitros.

4.67 Disolución de EGTA, aproximadamente, 0,03 mol/l

4.67.1 Ácido etilenglicol-bis (aminoetiléter) tetraacético (EGTA).

4.67.2 Preparación

En un vaso de 600 ml se disuelven $(11,4 \pm 0,1)$ g de EGTA en 400 ml de agua y 30 ml de la disolución de hidróxido de sodio (véase el apartado 4.31). Se calienta la mezcla hasta que se haya disuelto completamente el EGTA. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Utilizando un pH-metro (véase el apartado 5.18.1) se ajusta el pH de la disolución a $(7,0 \pm 0,5)$ añadiendo gota a gota ácido clorhídrico diluido 1 + 2 (véase el apartado 4.3). Se transfiere la disolución cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml y se enrasa con agua. La disolución se conserva en un frasco de polietileno.

4.67.3 Valoración

Se Introducen, por medio de una pipeta, 50 ml de la disolución patrón de iones calcio (véase el apartado 4.64), en un vaso apropiado para aparato de medida (véase apartado 5.12). A continuación, se diluye con agua hasta un volumen apropiado que permita la utilización correcta del aparato. Se añaden 25 ml de la disolución de trietanolamina 1+4 (véase el apartado 4.57).

Utilizando un pH-metro (véase el apartado 5.18.1), se ajusta el pH de esta disolución a $(12,5 \pm 0,02)$ con cualquiera de las disoluciones de hidróxido de sodio (véanse los apartados 4.30 y 4.31).

Se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador murexida (véase el apartado 4.69), o del indicador calceína (véase el apartado 4.70), Se coloca el vaso en el aparato (véase el apartado 5.12), regulado a 620 nm cuando se utiliza la murexida o a 520 nm cuando se utiliza la calceína y, agitando continuamente la disolución, se valora con la disolución de EGTA, aproximadamente 0,03 mol/l. En las proximidades del viraje del indicador, se toma nota de los valores de la absorbancia y de los correspondientes volúmenes de EGTA añadidos y se dibuja una curva de absorbancia en función del volumen de la disolución valorante. El volumen V_6 utilizado se determina por la intersección de la línea de máxima pendiente en las proximidades del viraje con la línea de absorbancia prácticamente constante después del viraje.

El factor f_G de la disolución de EGTA se calcula mediante la siguiente expresión:

$$f_G = \frac{50 \times m_5}{100,09 \times 0,03 \times V_6} = 16,652 \times \frac{m_5}{V_6} \quad (7)$$

donde

m_5 : es la masa de carbonato de calcio utilizada para preparar la disolución patrón de iones calcio (véase el apartado 4.64), en gramos;

V_6 : es el volumen de la disolución EGTA utilizado en la valoración, en mililitros.

4.68 Disolución de DCTA, aproximadamente, 0,01 mol/l

4.68.1 Ácido 1,2-diaminociclohexano tetraacético (DCTA)

4.68.2 Preparación

Se disuelven $(3,64 \pm 0,01)$ g de DCTA en, aproximadamente, 400 ml de agua y 10 ml de la disolución de hidróxido de sodio (véase el apartado 4.31) en un vaso de 600 ml. Se calienta la mezcla hasta disolución completa de DCTA. Se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Utilizando el pH-metro (véase el apartado 5.18.1) se ajusta el pH de la disolución a $(7,0 \pm 0,5)$, añadiendo gota a gota ácido clorhídrico diluido 1+2 (véase el apartado 4.3). Se transvasa la disolución cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml y se enrasa con agua. La disolución conserva en un frasco de polietileno.

4.68.3 Valoración

Se introducen, por medio de una pipeta, 50 ml de la disolución patrón de iones calcio (véase el apartado 4.64), en un vaso apropiado para el aparato de medida (véase el apartado 5.12). Inmediatamente, se diluye con agua hasta un volumen adecuado para una utilización correcta del aparato.

Con ayuda de un pH-metro (véase el apartado 5.18.1), se ajusta el pH de esta disolución a $(10,5 \pm 0,2)$ con hidróxido de amonio concentrado (véase el apartado 4.25).

Se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador murexida (véase el apartado 4.69), o del indicador calceína (véase el apartado 4.70). Se coloca el vaso en el aparato (véase el apartado 5.12) regulado a 620 nm cuando se utiliza murexida o a 520 nm cuando se usa el indicador calceína y, agitando continuamente la disolución, se valora con la disolución de DCTA, aproximadamente 0,01 mol/l. En las proximidades del viraje del indicador, se toma nota de los valores de la absorbancia y de los correspondientes volúmenes de DCTA añadidos y se dibuja una curva de absorbancia en función del volumen de valorante. El volumen V_7 utilizado se determina por la intersección de la línea de máxima pendiente en las proximidades del viraje con la línea de absorbancia prácticamente constante después del viraje.

El factor f_c de la disolución de DCTA se calcula por medio de la expresión:

$$f_c = \frac{50 \times m_6}{100,09 \times 0,01 \times V_7} = 49,955 \times \frac{m_6}{V_7} \quad (8)$$

donde

m_6 : es la masa de carbonato de calcio, utilizada para preparar la disolución patrón de iones calcio (véase el apartado 4.64), en gramos;

V_7 : es el volumen de la disolución de DCTA utilizada para la valoración, en mililitros.

4.69 Indicador murexida

Se prepara moliendo $(1,0 \pm 0,1)$ g de murexida (purpurato de amonio, $C_8H_4N_5O_6 \cdot NH_4$) con (100 ± 1) g de cloruro de sodio (NaCl).

4.70 Indicador calceína

Se prepara moliendo $(1,0 \pm 0,1)$ g de calceína (Bis [bis (carboximetil)-aminometil]-2', 7' - fluoresceína, Fluoresceindi-. (ácido metilimino diacético) sal disódica) con (100 ± 1) g de nitrato de potasio (KNO_3).

4.71 Indicador calcón

Se prepara moliendo $(1,0 \pm 0,1)$ g de calcón (sal sódica de ácido 2-hidroxi-4-(2-hidroxina-1-naftilazo) naftaleno-1 sulfonato, Eriochrome-Blue-Black R) con (100 ± 1) g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4)

4.72 Indicador ácido sulfosalicílico (ácido 5 sulfosalicílico dihidratado)**4.73 Indicador PAN**

Se prepara disolviendo $(0,10 \pm 0,01)$ g de PAN (1 (2- piridilazo)-2- naftol $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$) en (100 ± 1) ml de etanol. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$).

4.74 Indicador azul de metiltimol

Se prepara moliendo $(1,0 \pm 0,1)$ g de azul de metiltimol (sal sódica de 3', 3'' -bis-[bis (carboxi-metil)-amino-metil]-timolsulfonftaleína, $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{SNa}_3$) con (100 ± 1) g de nitrato de potasio (KNO_3).

4.75 Indicador mixto calceína y azul metiltimol

Se prepara moliendo $(0,20 \pm 0,02)$ g de calceína (véase el apartado 4.70) y $(0,10 \pm 0,01)$ g de azul de metiltimol (véase apartado 4.74) con (100 ± 1) g de nitrato de potasio (KNO_3).

4.76 Reactivo Patton y Readers

Se prepara mezclando $(1,0 \pm 0,1)$ g de 2-hidroxi-1-(2-hidroxi-4-sulfo-1-naftilazo)-3-ácido naftoico ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$) con (100 ± 1) g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4).

4.77 Indicador mixto

Se prepara mezclando $(0,10 \pm 0,01)$ g de complexona o-cresolftaleina (o-cresolftaleina- (ácido metiliminodi-acético) ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}$) con $(0,020 \pm 0,001)$ g del indicador rojo de metilo (o-carboxibenceno-azodimetil-anilina, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_2$) y $(0,030 \pm 0,001)$ g de verde naftol B ($\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$) con $(10,0 \pm 0,1)$ g de cloruro de sodio (véase apartado 4.37).

4.78 Tiocianato de Amonio (NH_4SCN)**4.79 Disolución de tiocianato de amonio aproximadamente 0,05 mol/l**

Se prepara disolviendo $(3,8 \pm 0,1)$ g de tiocianato de amonio (véase el apartado 4.78) en agua, completando hasta 1000 ml.

4.80 Sulfato de amonio y hierro (III) [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$]

4.81 Disolución indicadora

Se prepara añadiendo a 100 ml de una disolución saturada fría de sulfato de amonio y hierro (III) (véase apartado 4.80) 10 ml de ácido nítrico 1+2 (véase el apartado 4.13)

4.82 Sulfato de cobre (II) (Cu SO₄·5H₂O)**4.83 Disolución saturada de sulfato de cobre (II)****4.84 Absorbente para el sulfuro de hidrógeno**

Se coloca en un recipiente plano una cantidad pesada de piedra pómez desecada, de tamaño de grano comprendido entre 1,2 mm y 2,4 mm y se cubre con un volumen de disolución saturada de sulfato de cobre (véase el apartado 4.83) de manera que la masa de la disolución de sulfato de cobre empleada sea, aproximadamente la mitad de la masa de piedra pómez. Se evapora la mezcla hasta que quede seca, removiéndola con frecuencia con una varilla de vidrio. Se seca el contenido del recipiente durante un tiempo mínimo de 5 h en una estufa a la temperatura de (150 ± 5) °C. Se deja que la mezcla sólida se enfríe en un desecador y, por último, se conserva en un frasco de cierre hermético.

4.85 Absorbente para el agua

Perclorato de magnesio anhidro [Mg(ClO₄)₂] con un tamaño de grano comprendido entre 0,6 mm y 1,2 mm.

4.86 Absorbente para el dióxido de carbono

Silicatos sintéticos con un tamaño de grano comprendido entre 0,6 mm y 1,2 mm impregnados con hidróxido de sodio (NaOH) (véase el apartado 4.29)

NOTA: Este absorbente se puede obtener listo para su uso

4.87 Cloruro de mercurio (II) (HgCl₂)**4.88 Disolución patrón de alcalinos**

Se pesan (0,5660 ± 0,0005) g de cloruro de sodio (véase el apartado 4.37) y (0,4750 ± 0,0005) g de cloruro de potasio (véase el apartado 4.38) y se introducen en un vaso de 600 ml. Se añaden, aproximadamente, 150 ml de agua y se disuelven las sales. Se transfiere cuantitativamente la disolución, lavando el vaso con agua, a un matraz aforado de 1 000 ml, se enrasa con agua y se homogeneiza por completo. Esta disolución contiene 0,300 g de cada óxido, óxido de sodio (Na₂O) y óxido de potasio (K₂O).

4.89 Disolución ácida patrón HCl/H₃PO₄

Se introducen aproximadamente, 500 ml de agua en un matraz aforado de 1 000 ml, se añaden 50 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1) y 50 ml de ácido fosfórico concentrado (véase el apartado 4.19). A continuación, se deja enfriar y se enrasa con agua y se homogeneiza por completo.

4.90 Disolución patrón de calcio

En un vaso de 600 ml, se pesan ($11,25 \pm 0,01$) g de carbonato de calcio (véase el apartado 4.53). Se añaden 100 ml de agua y se disuelve el carbonato de calcio añadiendo con precaución 25 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). Una vez que se haya completado la reacción, se lleva lentamente la disolución a ebullición con el fin de eliminar el dióxido de carbono disuelto y, a continuación se enfría. Se transfiere la disolución, lavando el vaso con agua, a un matraz aforado de 1 000 ml, se enrasa con agua y se homogeneiza por completo

4.91 Disolución patrón de alcalinos (Método alternativo)

Se disuelven ($0,2542 \pm 0,0005$) g de cloruro de sodio (véase apartado 4.37) y ($0,1907 \pm 0,0005$) g de cloruro de potasio (véase el apartado 4.38) en agua en un matraz aforado de 1 000 ml y se enrasa (véase la NOTA en el apartado 4.94)

4.92 Cloruro de cesio (CsCl)

4.93 Nitrato de aluminio [Al (NO₃)₃ · 9H₂O]

4.94 Disolución tampón

Se disuelven 50 g de cloruro de cesio (véase el apartado 4.92) y 250 g de nitrato de aluminio (véase el apartado 4.93) en agua y se completa hasta 1 000 ml (véase NOTA)

NOTA: Esta disolución se puede obtener lista para su uso.

5 Aparatos

5.1 Balanza(s), con una exactitud de $\pm 0,0005$ g

5.2 Crisoles

5.2.1 Crisol(es) de porcelana y/o de platino, con una capacidad de 20 ml a 25 ml.

NOTA: El método especifica donde se pueden utilizar crisoles de platino. Se pueden utilizar crisoles de porcelana si no se especifica que sean de platino.

5.2.2 Tapas, apropiadas para adaptarlas a los crisoles cuando se requiera

5.3 Soporte(s) de material cerámico refractario, para evitar un sobrecalentamiento del crisol. Debe(n) estar en equilibrio térmico con el horno en el momento de introducir el crisol.

5.4 Cápsula de porcelana para evaporación, de aproximadamente 200 ml.

5.5 Horno(s) eléctrico(s), con ventilación natural, que se pueda(n) regular a las siguientes temperaturas: (500 ± 10) °C; (950 ± 25) °C y ($1\ 175 \pm 25$) °C.

5.6 Estufas de laboratorio, que se puedan regular a las siguientes temperaturas: (110 ± 5) °C; (120 ± 5) °C; (150 ± 5) °C; (200 ± 10) °C y (250 ± 10) °C

5.7 Desecador(es), con perclorato de magnesio anhidro ($Mg(ClO_4)_2$) o gel de sílice

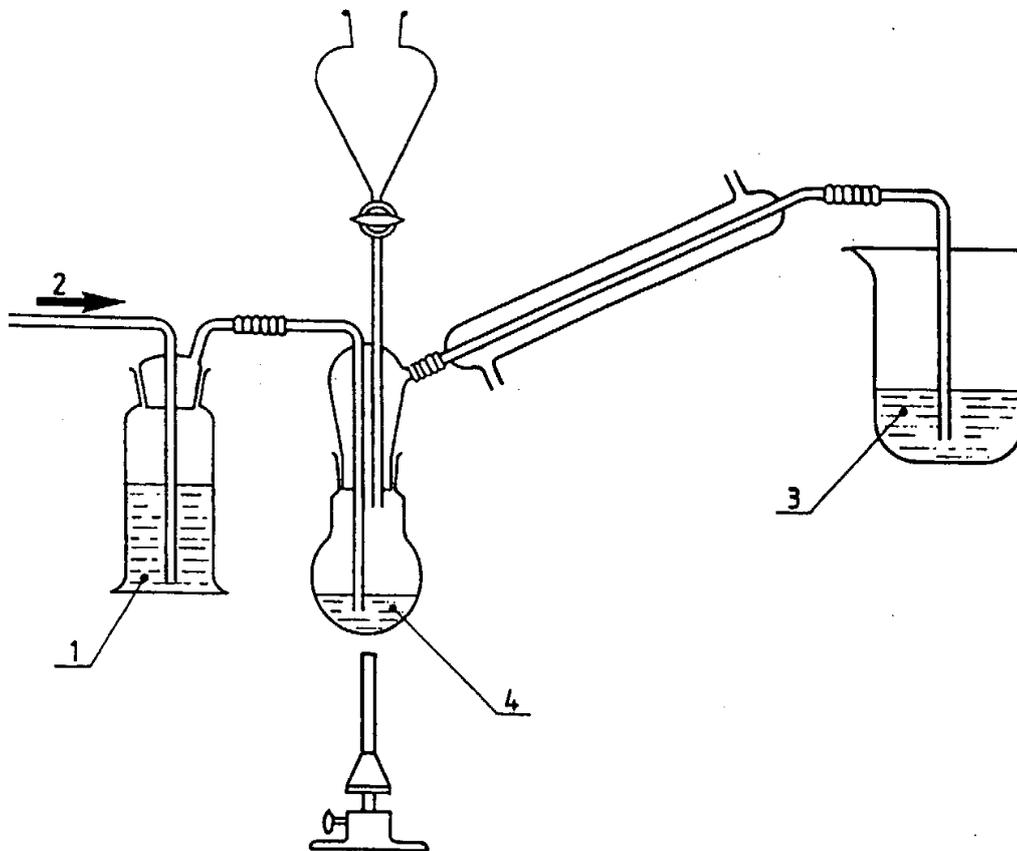
NOTA: Cuando se utilice gel de sílice se recomienda un indicador no tóxico.

5.8 Refrigerante de bolas

5.9 Aparato para determinar sulfuros

Un ejemplo de este aparato se representa en la figura 1. Para regular el caudal de gas, se puede añadir un frasco de Woolf.

Los tubos de unión deben ser de un material que no contenga azufre (cloruro de polivinilo, polietileno, etc.).



Leyenda

1. Disolución de acetato de plomo (véase el apartado 4.48)
2. Aire, nitrógeno o argón
3. Disolución amoniacal de sulfato de cinc (véase el apartado 4.47)
4. Matraz para reacción
5. Embudo de decantación

Figura 1 — Aparato típico para la determinación de sulfuros

5.10 Fotómetro(s), que permita(n) medir la absorbancia de una disolución en las proximidades de 525 nm y 815 nm

5.11 Células, para el fotómetro

5.12 Aparato para medir la absorbancia, a 520 mm y a 620 mm, de una disolución contenida en un vaso de valoración, mientras se agita.

5.13 Agitador, por ejemplo, agitador magnético, con barras inertes (por ejemplo, barras recubiertas de PTFE).

5.14 Dispositivo de evaporación, que se pueda regular a $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, por ejemplo baño de agua (baño María) o placa calefactor.

5.15 Baño de arena o placa calefactora, que se puede regular, aproximadamente, a $400 ^\circ\text{C}$.

5.16 Papeles de filtro. Los papeles de filtro que se utilicen deben estar exentos de cenizas.

NOTA: Los papeles de filtro cuyo diámetro medio de los poros es del orden de $2 \mu\text{m}$ se denominan finos, los de diámetro medio de los poros del orden de $7 \mu\text{m}$ se llaman medios y los de diámetro medio de los poros del orden de $20 \mu\text{m}$ se denominan gruesos.

5.17 Material volumétrico de vidrio. El material volumétrico de vidrio debe ser de precisión analítica, es decir, de la clase A, tal como se define en las normas ISO 385-1 e ISO 835-1.

5.18 Equipo para medir el pH

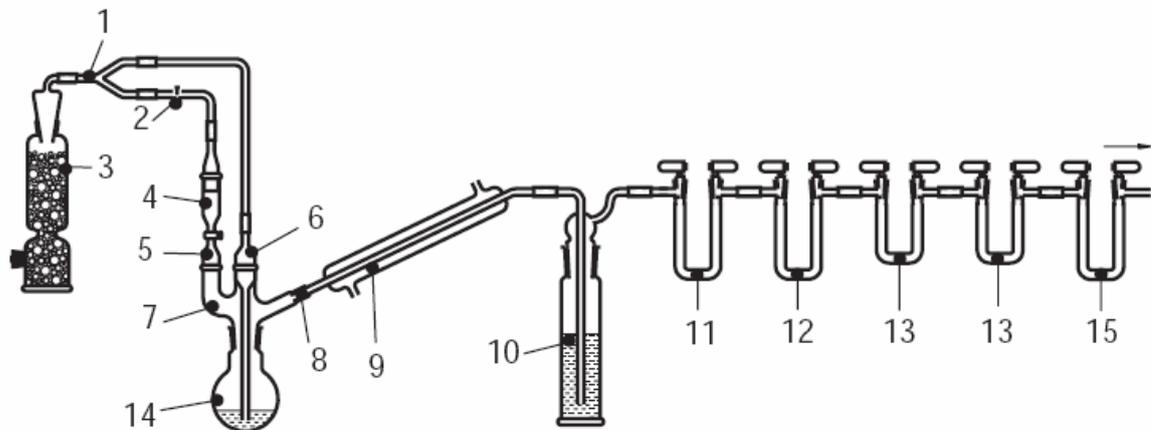
5.18.1 pH-metro, capaz de medir con una exactitud de $\pm 0,05$

5.18.2 Papel indicador de pH, capaz de medir en un intervalo comprendido entre 0 - 14.

5.19 Aparato para la determinación del dióxido de carbono (método de referencia)

La figura 2 muestra un aparato típico al que puede adaptarse, bien un recipiente cilíndrico a presión, bien un compresor eléctrico, o bien una bomba aspirante adecuada que permita asegurar un flujo uniforme de gas o de aire. El gas (aire o nitrógeno) que entra en el aparato llega exento de dióxido de carbono, ya que previamente ha pasado a través de un tubo de adsorción o de una columna de absorción que contiene el absorbente para dióxido de carbono (véase el apartado 4.86). El aparato comprende un matraz de destilación (matraz de reacción) de 100 ml (14) provisto de un adaptador de tres vías. La vía (5) se adapta a un embudo de goteo (4), la vía (6) a un tubo de conexión, y la vía (8) a un refrigerante de agua. El embudo sobre (5) y el tubo de conexión sobre (6) se unen por medio de una pieza en Y (1), de forma que el aire exento de dióxido de carbono pueda fluir, bien a través del tubo de conexión o bien a través del embudo, mediante una pinza de Mohr (2).

Después del refrigerante (9), el gas pasa a través de ácido sulfúrico concentrado (véase el apartado 4.15) (10) y, después, a través de los tubos de absorción que contienen el absorbente para sulfuro de hidrógeno (véase el apartado 4.84) (11) y para el agua (véase el apartado 4.85) (12) y por último, a través de dos tubos de absorción (13), que se pueden pesar y que están llenos en tres cuartas partes del absorbente para dióxido de carbono (véase el apartado 4.86) y una cuarta parte del absorbente para el agua (véase el apartado 4.85). El absorbente para el dióxido de carbono está aguas arriba del absorbente para el agua con respecto al flujo de gas. A los tubos de absorción (13) le sigue un tubo de absorción suplementario (15), que contiene igualmente los absorbentes para el dióxido de carbono y para el agua, y que se instala para proteger al segundo tubo de absorción (13) de la entrada de dióxido de carbono y de agua, procedentes del aire.



Leyenda

1. Pieza en Y
2. Pinza de Mohr
3. Columna de absorción llena con absorbente para dióxido de carbono (véase el apartado 4.86)
4. Embudo de goteo
5. Adaptador para el embudo de goteo
6. Adaptador para el tubo de conexión
7. Pieza de adaptación de tres vías
8. Adaptador para el refrigerante
9. Refrigerante
10. Frasco lavador con ácido sulfúrico concentrado (véase el apartado 4.84)
11. Tubo de absorción con absorbente para sulfuro de hidrógeno (véase el apartado 4.84)
12. Tubos de absorción con absorbente para agua (véase el apartado 4.85)
13. Tubos de absorción con absorbente para el dióxido de carbono (véase el apartado 4.86) y para agua (véase el apartado 4.85)
14. Matraz de destilación de 100 ml
15. Tubo de absorción con absorbentes para el dióxido de carbono (véase el apartado 4.86) y para agua (véase el apartado 4.85)

Figura 2 — Aparato típico para la determinación del dióxido de carbono (método de referencia)

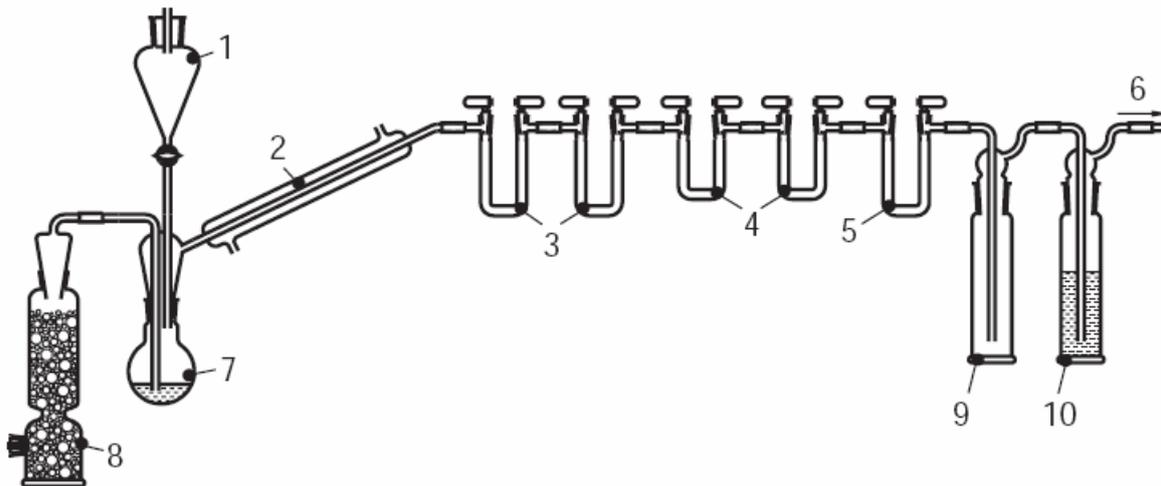
Los tubos de absorción (13), que se han pesado, pueden tener, por ejemplo, los tamaños aproximados siguientes:

Distancia externa entre ramas	45 mm
Diámetro interior	20 mm
Distancia entre la parte inferior del tubo y la parte superior de la sección útil	75 mm
Espesor de las paredes del tubo	1,5 mm

5.20 Aparato para la determinación del dióxido de carbono (método alternativo)

El aparato típico se muestra en la figura 3. Se utiliza una pequeña bomba de vacío para crear una depresión en el aparato.

NOTA: Se puede usar parafina en lugar de ácido sulfúrico en el frasco lavador final (figura 3.10), ya que este frasco solamente sirve como contador de burbujas.



Leyenda

1. Embudo de goteo para ácido sulfúrico (véase el apartado 4.17)
2. Refrigerante
3. Tubos de absorción con absorbente para el agua (véase apartado 4.85)
4. Tubos de absorción con el absorbente para el dióxido de carbono (véase apartado 4.86) y para el agua (véase el apartado 4.85)
5. Tubo de absorción con absorbentes para el dióxido de carbono (véase el apartado 4.86) y para el agua (véase el apartado 4.85)
6. A la bomba de vacío
7. Matraz de destilación de 100 ml
8. Columna de absorción que contiene absorbente para el dióxido de carbono (véase apartado 4.86)
9. Frasco lavador (vacío)
10. Frasco lavador con ácido sulfúrico concentrado (véase el apartado 4.15) o parafina

Figura 3 — Aparato típico para la determinación del dióxido de carbono (método alternativo)

5.21 Fotómetro de llama, de suficiente estabilidad y capaz de medir intensidades de la línea del sodio a 589 nm y la del potasio a 768 nm. Para evitar cualquier interferencia en la determinación por tierras alcalinas, el fotómetro de llama debe operar a una temperatura relativamente baja usando una llama de propano-aire o butano-aire.

5.22 Cápsula de platino

5.23 Papel de filtro, de tamaño medio (véase el apartado 5.16), prelavado con agua caliente.

5.24 Agitador, resistente al ácido fluorhídrico, por ejemplo platino.

5.25 Lámpara de calefacción, capaz de evaporar a sequedad muestras en disolución acuosa.

6 Preparación de una muestra para ensayo de cemento

Antes del análisis químico, la muestra de laboratorio obtenida de acuerdo con la Norma NC 522, se trata como sigue para obtener la muestra para ensayo homogénea.

Se toman, aproximadamente, 100 g de la muestra de laboratorio por medio de un toma-muestras, o por cuarteo. Se tamiza esta porción con un tamiz de 150 µm o 125 µm hasta rechazo constante. A continuación se separa por medio de un imán todo el hierro metálico contenido en este rechazo (véase la nota). Seguidamente, se muele el rechazo exento de hierro hasta que pase por completo por el tamiz de 150 µm o 125 µm. Se transfiere la muestra a un frasco limpio y seco con cierre hermético y se agita vigorosamente para homogeneizar la muestra por completo.

Las operaciones precedentes se deben efectuar lo más rápido posible para que la muestra esté expuesta al aire durante el tiempo mínimo posible.

NOTA: Cuando el análisis es uno de una serie sometida a un control estadístico y si el contenido de hierro metálico ha sido insignificante con relación a las propiedades químicas que se van a determinar, entonces no es necesario eliminar el hierro metálico

7 Determinación de la pérdida por calcinación

7.1 Fundamento

La pérdida por calcinación se determina en atmósfera oxidante. Por calcinación de la muestra en el aire a (950 ± 25) °C se eliminan el dióxido de carbono y el agua, y se oxidan los elementos oxidables eventualmente presentes. Se describe una corrección por la influencia de esta oxidación sobre la pérdida por calcinación. El error resultante de la oxidación del hierro metálico, del hierro bivalente o del manganeso bivalente se considera usualmente despreciable y solamente se aplica la corrección para la oxidación de los sulfuros (véase el apartado 7.4)

7.2 Procedimiento operatorio

Se pesan en un crisol, previamente calcinado y tarado, $(1,00 \pm 0,05)$ g de cemento (m_7) con una exactitud de $\pm 0,0005$ g. Se coloca el crisol tapado en un horno eléctrico (véase el apartado 5.5) a una temperatura controlada de (950 ± 25) °C. Después de 5 min de calentamiento, se retira la tapa y se deja el crisol en el horno durante 10 min adicionales. Se deja enfriar el crisol en el desecador a la temperatura ambiente. Se determina la constancia de la masa (m_8) de acuerdo con el apartado 3.5.

NOTA: Para los cementos que contienen sulfuros, se puede obtener una determinación más exacta de la pérdida por calcinación mediante la determinación del contenido de sulfatos antes y después de la calcinación. Las correcciones aplicables para estos cementos están indicadas en el apartado 7.4.

7.3 Cálculo y expresión de resultados

La pérdida por calcinación, L, expresada en porcentaje, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$L = \frac{m_7 - m_8}{m_7} \times 100 \quad (9)$$

donde

m_7 : es la masa de la muestra para ensayo, en gramos;

m_8 : es la masa de la muestra para ensayo calcinada, en gramos.

7.4 Corrección por oxidación de los sulfuros

Se calcula la corrección debida a la oxidación de los sulfuros que tiene lugar durante la determinación de la pérdida por calcinación, determinando los sulfatos presentes antes de la calcinación SO_3 (inicial) y después de la calcinación SO_3 (final), por medio de las siguientes relaciones:

a) SO_3 (final) - SO_3 (inicial) = SO_3 , que resulta de la oxidación de sulfuros;

b) Fijación de oxígeno = $0,8 \times (SO_3 \text{ de la oxidación de sulfuros}) = \text{corrección}$;

c) Pérdida por calcinación corregida = pérdida por calcinación obtenida (L) + fijación de oxígeno.

en donde todos los valores en a), b), y c) se expresan en tanto por ciento, referidos a la(s) masa(s) inicial(es) de las muestras no calcinadas.

Todas las correcciones efectuadas se deben indicar en el informe de ensayo.

7.5 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,04%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,08%

8 Determinación del sulfato

8.1 Fundamento

Los iones sulfato, que se disuelven en el ataque del cemento por ácido clorhídrico, se precipitan a pH comprendido entre 1,0 y 1,5 con una disolución de cloruro de bario. La precipitación del sulfato de bario se realiza a ebullición:

La determinación se completa gravimétricamente y el sulfato se expresa como SO_3 , en tanto por ciento en masa.

8.2 Procedimiento operatorio

Se pesan ($1,00 \pm 0,05$) g de cemento (m_9), con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, se pasan a un vaso de 250 ml y se añaden 90 ml de agua. A continuación, mientras se agita vigorosamente la mezcla, se añaden 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). Se calienta moderadamente la disolución y se desmenuza la muestra con el extremo aplanado de una varilla de vidrio, hasta completar el ataque del cemento. Se deja la disolución en digestión durante 15 min a una temperatura próxima a la de ebullición.

Se filtra el residuo en un vaso de 400 ml a través de papel de filtro medio (véase el apartado 5.16). Se lava perfectamente con agua caliente hasta que el filtrado esté exento de iones cloruro al ensayarse con nitrato de plata (véase apartado 3.6).

Se lleva a un volumen de unos 250 ml; si fuera necesario, se ajusta el pH de la disolución a un valor comprendido entre 1,0 y 1,5, para lo cual se emplean ácido clorhídrico 1+11 (véase el apartado 4.6) ó hidróxido de amonio 1+16 (véase el apartado 4.28).

Se lleva la disolución a ebullición y se mantiene esta durante 5 min. Se comprueba que la disolución es clara; si no lo fuera, se comienza de nuevo el ensayo con otra muestra. Mientras se agita vigorosamente se mantiene la disolución a la temperatura de ebullición y se añaden, gota a gota, 10 ml de disolución de cloruro de bario (véase el apartado 4.41) calentada a una temperatura próxima a la de ebullición. Se mantiene la disolución a una temperatura próxima a ebullición durante al menos 30 min, asegurando que el volumen se encuentra comprendido entre 225 ml y 250 ml. Se cubre el vaso y se deja reposar la disolución a la temperatura ambiente antes de la filtración de 12 h a 24 h.

Se filtra el precipitado a través de papel de filtro fino (véase el apartado 5.16) y se lava con agua hirviente, hasta que el filtrado esté exento de iones cloruro, al ensayarse con nitrato de plata (véase el apartado 3.6).

Se calcina (véase el apartado 3.4) a (950 ± 25) °C hasta constancia de masa (véase el apartado 3.5) (m_{10}).

NOTA: En general, es suficiente un período de calcinación de 15 min para obtener la constancia de masa.

8.3 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en sulfato, expresado como SO_3 en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$SO_3 = \frac{m_{10} \times 0,343 \times 100}{m_g} = 34,3 \frac{m_{10}}{m_g} \quad (10)$$

donde

m_g : es la masa de la muestra de ensayo, en gramos;

m_{10} : es la masa de sulfato de bario, en gramos.

8.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,07%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,08%.

9 Determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico y en carbonato de sodio

9.1 Fundamento

Este es un método mediante el cual el residuo insoluble en los cementos se obtiene por ataque de los mismos con una disolución diluida de ácido clorhídrico, que reduce al mínimo la precipitación de la sílice soluble. A continuación, el residuo obtenido en el ataque anterior se trata con una disolución hirviente de carbonato de sodio que redissuelve las trazas de sílice que han precipitado. Este residuo, después de la calcinación, se determina gravimétricamente.

9.2 Procedimiento operatorio

Se pesan $(1,00 \pm 0,05)$ g de cemento (m_{11}), con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, se pasan a un vaso de 250 ml, se añaden 90 ml de agua fría y, a continuación, mientras se agita vigorosamente, se añaden 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1).

Se calienta la disolución con moderación y se desmenuza la muestra con el extremo aplanado de una varilla de vidrio, hasta descomposición completa de la muestra. Se deja la disolución en digestión durante 15 min a una temperatura justamente inferior a la de ebullición.

Se filtra el residuo a través de papel de filtro medio (véase el apartado 5.16) y se lava perfectamente con agua a una temperatura próxima al punto de ebullición. Se transfiere el papel de filtro con su contenido al vaso de reacción y se añaden 100 ml de la disolución de carbonato de sodio (véase el apartado 4.45). Se hierve durante, aproximadamente, 30 min. Se filtra a través de papel de filtro medio, se lava con agua a temperatura próxima al punto de ebullición y, a continuación, cuatro veces con ácido clorhídrico 1+19 (véase el apartado 4.7), hasta que el pH sea inferior a 2 determinado con papel indicador (véase el apartado 5.18.2) y, por último, se lava con agua a temperatura próxima al punto de ebullición, hasta que el filtrado esté exento de iones cloruro al ensayarlo con la disolución de nitrato de plata (véase el apartado 3.6)

Se calcina (véase el apartado 3.4) a (950 ± 25) °C hasta alcanzar constancia de masa (véase el apartado 3.5) (m_{12}).

NOTA 1: En general, es suficiente un período de calcinación de 30 min para obtener la constancia de masa.

NOTA 2: Si se observa turbidez en el filtrado, se repite la filtración utilizando papel de filtro fino; se lava repetidamente con agua caliente y se reúnen los dos papeles con sus respectivos residuos para calcinarlos de una vez. Sí a pesar de esta operación el filtrado sigue turbio, su efecto sobre el residuo puede depreciarse.

9.3 Cálculo y expresión de los resultados

El residuo insoluble, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Residuo insoluble} = \frac{m_{12}}{m_{11}} \times 100 \quad (11)$$

donde:

m_{11} : es la masa de la muestra para ensayo, en gramos;

m_{12} : es la masa del residuo insoluble calcinado, en gramos.

9.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,04%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,06%.

10 Determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico y en hidróxido de potasio

10.1 Fundamento

Este es de un método mediante el cual el residuo insoluble en el cemento se obtiene inicialmente por ataque con una disolución de ácido clorhídrico. El residuo de este ataque se trata, a continuación, con una disolución hirviente de hidróxido de potasio. Después de la calcinación el residuo se determina gravimétricamente.

10.2 Procedimiento operatorio

Se pesan ($1,00 \pm 0,05$) g de cemento (m_{13}), con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, se pasa a una capsula de porcelana (véase apartado 5.4), se añaden 25 ml de agua y se dispersan con un agitador de vidrio. Se añaden 40 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). Se calienta moderadamente la disolución y se desmenuza la muestra con el extremo aplanado de una varilla de vidrio para facilitar la descomposición completa. Se evapora a sequedad sobre baño de agua (véase el apartado 5.14). Se repite otras dos veces esta misma operación utilizando 20 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1).

Se trata el residuo procedente de la tercera evaporación con 100 ml de ácido clorhídrico 1+3 (véase el apartado 4.4). Se vuelve a calentar, se filtra a través de papel de filtro medio (véase el apartado 5.16) y se lava con agua a temperatura próxima a la de ebullición, hasta que el filtrado esté exento de iones cloruro al ensayarlo con la disolución de nitrato de plata (véase el apartado 3.6)

Se transfiere el filtro y su contenido a un matraz Erlenmeyer de 250 ml, al que se adapta un refrigerante de bolas (véase el apartado 5.8) y se añaden 100 ml de disolución de hidróxido de potasio (véase el apartado 4.46). Se deja en reposo durante 16 h a la temperatura ambiente y, a continuación, se hierve la disolución a reflujo durante 4 h.

Se filtra a través de un papel medio (véase el apartado 5.16), se lava con agua y, después, con 100 ml de ácido clorhídrico 1+9 (véase el apartado 4.5); por último, se lava con agua a temperatura próxima a la de ebullición, hasta que el filtrado esté exento de iones cloruro al ensayarlo con la disolución de nitrato de plata (véase el apartado 3.6)

Se calcina (véase el apartado 3.4) a $(950 + 25) ^\circ\text{C}$ hasta alcanzar constancia de masa (véase el apartado 3.5) (m_{14}).

NOTA: En general, es suficiente un período de calcinación de 30 min para obtener la constancia de masa.

10.3 Cálculo y expresión de los resultados

El residuo insoluble, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Residuo insoluble} = \frac{m_{14}}{m_{13}} \times 100 \quad (12)$$

donde

m_{13} : es la masa de la muestra de ensayo, en gramos;

m_{14} : es la masa del residuo insoluble calcinado, en gramos.

10.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,15%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,18%.

11 Determinación de sulfuros

11.1 Fundamento

La muestra de cemento se ataca con ácido clorhídrico, en medio reductor. Los sulfuros se transforman en sulfuro de hidrógeno que, por medio de una corriente gaseosa, se llevan a una disolución amoniacal de sulfato de cinc, en donde precipitan como sulfuro de cinc, que se determina por iodometría.

11.2 Procedimiento operatorio

Se utiliza el aparato descrito en el apartado 5.9. Se pesan, con una exactitud de $\pm 0,0005$ g ($1,00 \pm 0,05$) g de cemento (m_{15}) (véase la NOTA 1), se pasan a un matraz de fondo redondo de 250 ml, y de cuello esmerilado.

Se añaden al matraz 2,5 g de cloruro de estaño (II) (véase el apartado 4.33) y 0,1 g de cromo (véase apartado 4.24) (véase NOTA 2). Se dispersan en 50 ml de agua. Se une el matraz al cuello esmerilado del embudo de decantación y se conecta al refrigerante el tubo acodado de vidrio, que se sumerge en un vaso que contiene 15 ml de la disolución amoniacal de sulfato de cinc (véase el apartado 4.47) y 285 ml de agua. Se conecta el dispositivo de suministro gaseoso (aire, nitrógeno o argón) y se ajusta su caudal a unos 10 ml por minuto. Se interrumpe el paso de gas. Se vierten 50 ml de ácido clorhídrico I + I (véase el apartado 4.2), contenido en el embudo de decantación, que deberá conservar siempre un pequeño volumen de ácido, como líquido de estanqueidad. Se reanuda el suministro de gas, se calienta contenido del matraz, hasta ebullición, que se mantiene durante 10 min. Se desconecta el tubo de vidrio acodado, que puede utilizarse como agitador durante la valoración.

Se enfría a la temperatura ambiente y se añaden, con una pipeta, 10 ml de disolución de iodato de potasio aproximadamente 0,0166 mol/l (véase el apartado 4.60) y 25 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase apartado 4.1). Se valora con la disolución de tiosulfato de sodio (véase el apartado 4.61) hasta color amarillo pálido. Se añaden 2 ml de disolución de engrudo de almidón (véase el apartado 4.49) y se prosigue la valoración hasta el viraje, de azul a incoloro.

NOTA 1: Si el contenido de sulfuro es bajo (< 0,10%) la masa de la muestra para ensayo debería incrementarse proporcionalmente.

NOTA 2: El cromo contribuye a la disolución de cualquier piritita (FeS_2) presente en el cemento.

11.3 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en sulfuros, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la expresión:

$$S^{2-} = \frac{[(V_8 \times F) - (V_9 \times f)] \times 1603 \times 100}{1000 \times m_{15}} = 0,1603 \times \frac{[(V_8 \times F) - (V_9 \times f)]}{m_{15}} \quad (13)$$

donde

V_8 : es el volumen de disolución de iodato de potasio, en mililitros;

F: es el factor de la disolución de iodato de potasio;

V_9 : es el volumen de disolución de tiosulfato de sodio utilizado en la valoración, en mililitros;

f : es el factor de la disolución de tiosulfato de sodio;

m_{15} : es la masa de la muestra de ensayo, en gramos.

11.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica para la repetibilidad es de 0,02%.

La desviación típica para la reproducibilidad es de 0,04%.

12 Determinación del manganeso

12.1 Fundamento

El manganeso presente se oxida a (MnO_4^-) por medio de periodato de potasio. La absorbancia de la disolución violeta se mide a 525 nm. Los iones (Fe^{3+}) forman el complejo correspondiente con el ácido fosfórico que, además, favorece la formación de (MnO_4^-) y estabiliza el color de la disolución.

12.2 Procedimiento operatorio

Se pesan (0,1 a 1,0) g de cemento (véase la NOTA 1), m_{16} , con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, en un vaso de 250 ml. Se dispersa en, aproximadamente, 75 ml de agua. Se agita, se añaden lentamente 15 ml de ácido nítrico (véase el apartado 4.12) y se calienta a ebullición, en una vitrina de humos, hasta que desaparezca por completo el sulfuro de hidrógeno (H_2S) presente y hasta descomposición completa del cemento (véase la NOTA 2).

NOTA 1: Para cementos cuyo contenido en manganeso sea del orden de 0,01%, se recomienda tomar una muestra para ensayo de 1 g y variar esta cantidad para obtener la concentración probable de manganeso.

NOTA 2: Para cementos con un elevado contenido de residuo insoluble, puede ser necesario tener que realizar la fusión de una muestra para ensayo para obtener la disolución completa. Esto se lleva a cabo por disgregación con peróxido de sodio como se describe en la determinación de componentes mayoritarios (véase apartado 13.2).

Se filtra, utilizando papel de filtro medio (véase el apartado 5.16), en un vaso de 400 ml. Se lava el residuo con agua caliente hasta obtener un volumen de filtrado de 120 ml. Se añaden a este filtrado 10 ml de ácido fosfórico (véase el apartado 4.19), se homogeneiza y, a continuación, se añaden 1,5 g de periodato de potasio (véase el apartado 4.35). Se calienta a ebullición hasta aparición del color rosa del permanganato. Si éste no aparece, se disminuye la acidez por adición de algunas gotas de hidróxido de amonio concentrado (véase el apartado 4.25). Cuando aparece el color, se mantiene a ebullición moderada durante 30 min. Se enfría y se transfiere el contenido del vaso a un matraz aforado de 200 ml. Se enfría a la temperatura ambiente y se enrasa con agua

Usando un fotómetro, (véanse los apartados 5.10 y 5.11) se mide la absorbancia de la disolución frente al agua a una longitud de onda de, aproximadamente, 525 nm.

Se anota el valor de la absorbancia con tres decimales. La absorbancia leída sobre la curva de calibración (véase el apartado 4.6.2.3), correspondiente a la cubeta utilizada, proporciona la concentración de manganeso, C, en miligramos de manganeso por 200 ml. Se anota la concentración de manganeso, C, con tres decimales.

12.3 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en manganeso, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$M_n = \frac{C \times 100}{1000 \times m_{16}} = 0,1 \frac{C}{m_{16}} \quad (14)$$

donde

C: es la concentración en manganeso (Mn) de la disolución, en mg/200 ml;

m₁₆: es la masa de la muestra de ensayo, en gramos.

12.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,003 %.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,03%.

12.5 Expresión de los resultados

El contenido en manganeso se expresa normalmente como MnO o Mn₂O₃, en tanto por ciento en masa. Las expresiones siguientes se usan para sus cálculos:

$$MnO = 1,29 \times Mn \quad (15)$$

$$Mn_2O_3 = 1,44 \times Mn \quad (16)$$

13 Determinación de los elementos mayoritarios

13.1 Fundamento

El análisis se efectúa después de llevar la muestra de cemento a disolución completa. Se puede utilizar la descomposición con ácido clorhídrico y cloruro de amonio (método alternativo) para los cementos con un residuo insoluble (determinado de acuerdo con el capítulo 9) que no exceda de 1.5%

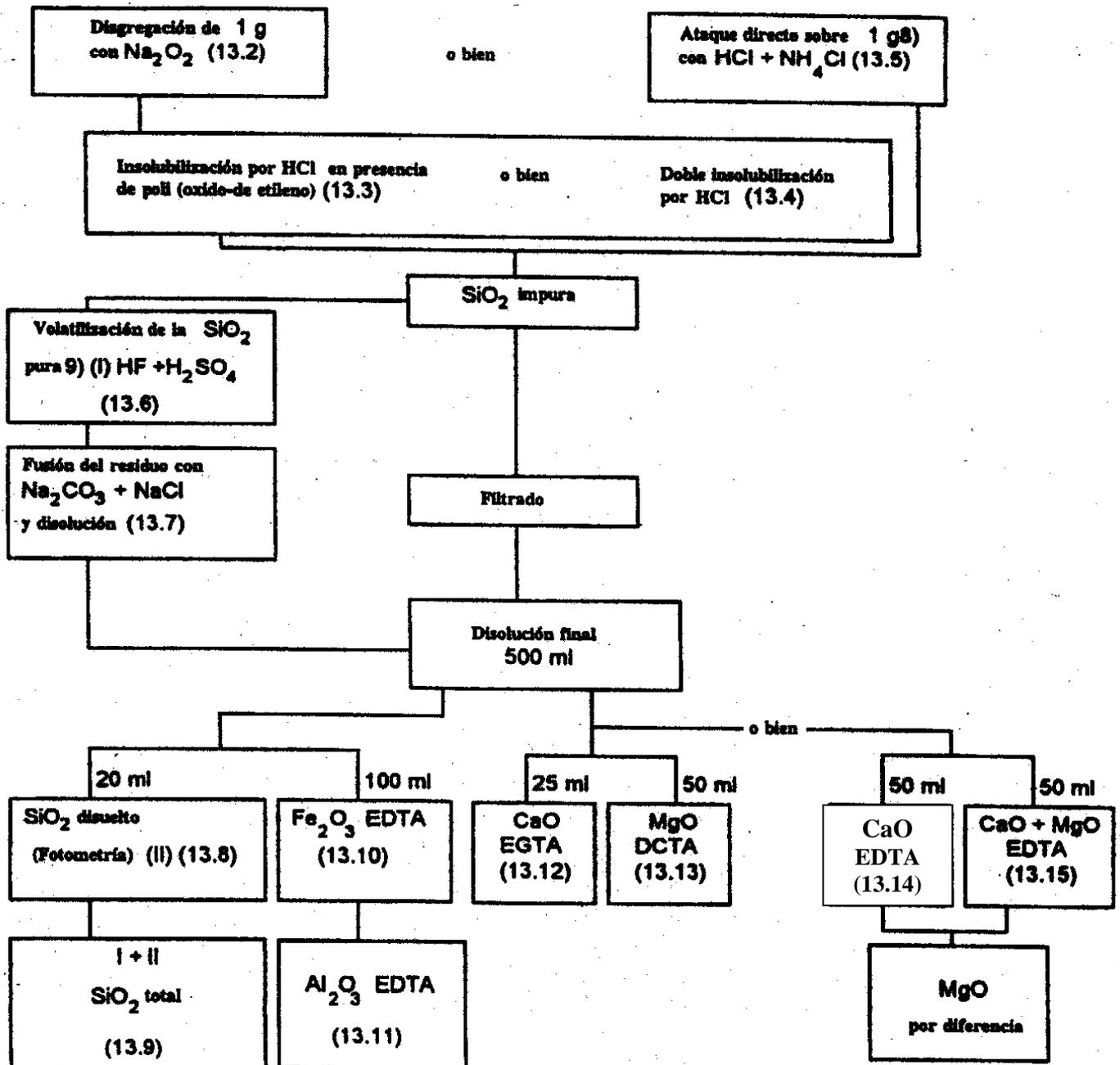
El cemento se disgrega por medio de una fusión con peróxido de sodio o por ataque con ácido clorhídrico en presencia de cloruro de amonio. En el primer caso, después de la disolución de la masa fundida en ácido clorhídrico, la mayor parte de la sílice se precipita bien por doble evaporación o bien con ácido clorhídrico con coagulación con óxido de polietileno; en el segundo caso, la mayor parte de la sílice se separa por este tratamiento. La sílice impura precipitada se trata con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico para volatilizar la sílice; el residuo, atacado con una mezcla de carbonato de sodio y de cloruro de sodio, se disuelve en ácido clorhídrico y se añade al filtrado de la sílice.

Si, en el caso del ataque con ácido clorhídrico en presencia de cloruro de amonio, el residuo obtenido después de la volatilización de la sílice impura por medio de ácido fluorhídrico y de ácido sulfúrico es superior a 0,5%, el método no es aplicable. En este caso, es necesario descomponer con peróxido de sodio.

En la disolución final, la sílice soluble (residual) se determina fotométricamente, el óxido de hierro (III), el óxido de aluminio, el óxido de calcio y el óxido de magnesio se determinan complexométricamente.

La representación esquemática del análisis químico se encuentra en la figura 4.

Las cantidades relativas de sílice impura, pura y soluble (residual) pueden variar dependiendo del procedimiento utilizado, pero se obtiene el mismo resultado de la sílice total cualquiera que sea el camino elegido en la figura 4.



1) Si el residuo insoluble en ácido clorhídrico y en carbonato de sodio (véase el capítulo 9) es mayor de 1,5%, es necesario utilizar el método de descomposición con peróxido de sodio.

2) Cuando se utiliza el método del cloruro de amonio, si el residuo después de la volatilización con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico excede de 0,5%, es necesario volver a empezar el análisis utilizando la descomposición con peróxido de sodio

Figura 4 — Representación esquemática para el análisis de los elementos mayoritarios

13.2 Descomposición con peróxido de sodio

Se pesa $(1,00 \pm 0,05)$ g de cemento (m_{17}), con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, y se pone, con 2 g de peróxido de sodio (véase el apartado 4.36) en un crisol de platino (véase el apartado 5.2.1); se mezclan íntimamente con una espátula. Se incorporan a la mezcla, con un pincel, las partículas adheridas a la espátula. Se cubre la mezcla con, aproximadamente, 1 g de peróxido de sodio. Se precalienta con precaución el crisol cubierto con una tapa (véase el apartado 5.2.2) durante, aproximadamente, 2 min a la entrada del horno (véase el apartado 5.5) antes de colocarlo en su soporte (véase el apartado 5.3) en la zona de calefacción controlada a una temperatura uniforme (500 ± 10) °C.

Pasados 30 min, se retira el crisol del horno y se deja enfriar a la temperatura ambiente. La masa descompuesta sólida no debería quedar adherida a las paredes del crisol. En caso contrario, se repite la descomposición a una temperatura inferior en 10 °C a la utilizada inicialmente.

Se transfiere la masa disgregada a un vaso de 400 ml y se lava el crisol con 150 ml de agua fría.

Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se calienta hasta que el sólido se haya dispersado completamente. Se añaden con precaución 50 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). La disolución obtenida debe ser perfectamente clara. En caso contrario, se desecha y se repite la disgregación con peróxido a una temperatura superior, en 10 °C, o se duplica el tiempo de permanencia en el horno. Se añade a la disolución 1 ml de ácido sulfúrico 1+1 (véase el apartado 4.16). Se calienta la disolución hasta ebullición y se deja hervir durante 30 min.

Esta disolución está en condiciones de utilizarla para la precipitación de la sílice de acuerdo con los apartados 13.3 o 13.4.

13.3 Precipitación y determinación de la sílice. Método por doble evaporación (método de referencia)

13.3.1 Procedimiento operatorio

La disolución preparada como se ha escrito en el apartado 13.2 se evapora a sequedad en un dispositivo de evaporación controlada a (105 ± 5) °C (véase el apartado 5.14). Se humedece con unas gotas de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). Se deja durante 1 h a esta temperatura.

Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se trata el residuo con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). Pasados unos minutos se diluye con 50 ml de agua, se lleva a ebullición y se filtra en caliente sobre un papel de filtro medio (véase el apartado 5.16) en un matraz aforado de 500 ml. Se lava el filtro y el residuo tres veces con agua caliente. Se evapora el filtrado y el agua de lavado de la misma manera, se trata con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1) y se diluye con 50 ml de agua. Se lleva a ebullición; a continuación, se filtra sobre el mismo filtro en un matraz aforado de 500 ml. Cuando la filtración es difícil se puede utilizar un segundo papel, en cuyo caso el procedimiento siguiente se debe aplicar para ambos papeles de filtro y el residuo precipitado.

Se lava el filtro y el precipitado con agua caliente hasta que desaparezcan los iones cloruro por el ensayo del nitrato de plata (véase el apartado 3.6). Se recogen las aguas del lavado en el mismo matraz aforado de 500 ml.

Se calcina (véase el apartado 3.4) el filtro y el precipitado en un crisol de platino a $(1\ 175 \pm 25)$ °C hasta constancia de masa (véase el apartado 3.5) (m_{18})

NOTA: Por regla general, es suficiente un periodo de calcinación de 60 min para obtener constancia de masa.

Se volatiliza el precipitado calcinado como se describe en el apartado 13.6. Se añade el residuo disgregado en la evaporación (véase el apartado 13.7) al filtrado y al agua de lavado, que se encuentran en el matraz aforado de 500 ml.

Las disoluciones combinadas se usan para la determinación colorimétrica de la sílice soluble (es decir, la sílice residual que queda en la disolución) (véase el apartado 13.8), y para las determinaciones complexométricas del óxido de hierro (III) (véase el apartado 13.10), del óxido de aluminio (véase el apartado 13.11), del óxido de calcio (véanse los apartados 13.12 o 13.14), y del óxido de magnesio (véanse los apartados 13.13 o 13.15).

13.3.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en sílice impura, expresada en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$SiO_2 \text{ impura} = \frac{m_{18}}{m_{17}} \times 100 \quad (17)$$

donde

m_{17} : es la masa de la muestra para ensayo según el apartado 13.2, en gramos;

m_{18} : es la masa determinada según el apartado 13.3.1, en gramos.

13.4 Precipitación y determinación de la sílice – Método del óxido de polietileno (método alternativo)

13.4.1 Procedimiento operatorio

Se evapora a sequedad la disolución preparada como se describe en el apartado 13.2. Se deja enfriar el vaso. Se trata el residuo con 5 ml de agua y 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). Se añade a la mezcla, mientras se agita, pulpa de papel de filtro exento de cenizas y, a continuación, 5 ml de la disolución de óxido de polietileno (véase el apartado 4.50), comprobando que el precipitado y el óxido de polietileno se han mezclado convenientemente, de un modo especial la parte del precipitado adherida a las paredes del vaso. Se agita bien la mezcla, después se añaden 10 ml de agua, se agita durante un corto periodo de tiempo y se deja reposar durante 5 min.

A continuación, se filtra a través de un papel de filtro medio (véase apartado 5.16) en un matraz aforado de 500 ml y se lava con ácido clorhídrico diluido 1+19 caliente (véase el apartado 4.7). Se separan las porciones de precipitado adheridas a las paredes del vaso utilizando una espátula de caucho o de plástico. Se lava el filtro y el precipitado, por lo menos, 5 veces con ácido clorhídrico 1+19 caliente y después con agua caliente, asegurando que el residuo en el filtro esté bien dispersado durante el lavado, hasta la desaparición de los iones cloruro por el ensayo del nitrato de plata (véase el apartado 3.6).

Se recogen las aguas de lavado en el mismo matraz aforado de 500 ml.

Se calcina (véase el apartado 3.4) el filtro y el precipitado en un crisol de platino a $(1\ 175 \pm 25)$ °C hasta constancia de masa (véase el apartado 3.5) (m_{19}).

NOTA: En regla general, es suficiente un periodo de calcinación de 60 min para conseguir constancia de masa.

Se volatiliza el residuo calcinado según el apartado 13.6. Se añade el residuo disgregado en la evaporación (véase el apartado 13.7) al filtrado y al agua de lavado que se encuentran en el matraz aforado de 500 ml. Las disoluciones combinadas se utilizan para la determinación colorimétrica de la sílice soluble (es decir, la sílice residual que queda en la disolución) (véase el apartado 13.8), así como para las determinaciones complexométricas del óxido de hierro (III) (véase el apartado 13.10), del óxido de aluminio (véase el apartado 13.11), del óxido de calcio (véanse los apartados 13.12 o 13.14) y del óxido de magnesio (véanse los apartados 13.13 o 13.15).

13.4.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en sílice impura expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$SiO_2 \text{ impura} = \frac{m_{17}}{m_{27}} \times 100 \quad (18)$$

donde

m_{17} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2, en gramos;

m_{19} : es la masa determinada de acuerdo con el apartado 13.4.1, en gramos.

13.5 Descomposición por ácido clorhídrico y cloruro de amonio, y precipitación de la sílice (método alternativo)

NOTA: Este método se utiliza solamente cuando el residuo insoluble, determinado según el capítulo 9 no excede de 1,5 %.

13.5.1 Procedimiento operatorio

Se pesa (1,00 ± 0,05) g de cemento (m_{20}), con una exactitud de ± 0,0005 g, y se introduce en un vaso de 100 ml. Se añade, aproximadamente, 1 g de cloruro de amonio (véase el apartado 4.32) y se mezclan íntimamente con una varilla de vidrio. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se añaden con precaución 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1), teniendo cuidado de que fluya por la pared del vaso. Una vez que haya cesado la efervescencia, se añaden 10 gotas de ácido nítrico (véase el apartado 4.12) y con una varilla de vidrio se agita y se tritura cualquier grumo.

Se coloca el vaso y su vidrio de reloj en un baño de agua a ebullición (baño María) y se deja durante 30 min. Se diluye el contenido del vaso con una pequeña cantidad de agua caliente y se filtra a través de un papel de filtro grueso (véase el apartado 5.16) en un matraz aforado de 500 ml. Se transfiere el precipitado gelatinoso al filtro de la forma más completa posible sin dilución y se deja que la disolución fluya a través del filtro. Se recupera todo el precipitado adherido al vaso con una espátula de caucho o de plástico.

Se lava el vaso y el precipitado con ácido clorhídrico diluido 1+99 caliente (véase apartado 4.8). A continuación, se lava el precipitado y el filtro con pequeñas cantidades de agua caliente hasta la desaparición de los iones cloruro; ensayados por el ensayo del nitrato de plata (véase el apartado 3.6).

Se recogen las aguas de lavado en el mismo matraz aforado de 500 ml.

Esta disolución, juntamente con el residuo disgregado según el apartado 13.7, se utiliza para la determinación fotométrica de la sílice soluble (es decir, sílice residual en disolución) según el apartado 13.8.

Se calcina (véase el apartado 3.4) el filtro y el precipitado en un crisol de platino a (1 175 ± 25) °C hasta constancia de masa (véase el apartado 3.5) (m_{21}).

NOTA: Por regla general, es suficiente un tiempo de calcinación, de 60 min para obtener constancia de masa.

Se volatiliza el precipitado calcinado como se describe en el apartado 13.6.

13.5.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en sílice impura se calcula por medio de la expresión:

$$SiO_2 \text{ impura} = \frac{m_{21}}{m_{20}} \times 100 \quad (19)$$

donde

m_{20} : es la masa de la muestra de ensayo según el apartado 13.5.1, en gramos;

m_{21} : es la masa determinada según el apartado 13.5.1, en gramos.

13.6 Determinación de la sílice pura

13.6.1 Procedimiento operatorio

Se humedece el precipitado, obtenido según el apartado 13.3.1 (m_{18}) o el apartado 13.4.1 (m_{19}), o el apartado 13.5.1 (m_{21}), con aproximadamente, 0.5 ml a 1 ml de agua y con unos 10 ml de ácido fluorhídrico (véase el apartado 4.10) y, a continuación, con dos gotas de ácido sulfúrico (véase el apartado 4.15). Se evapora, en vitrina de humos, el contenido del crisol en baño de arena o en placa calefactora (véase el apartado 5.15), se continua el calentamiento hasta que cese el desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico.

Se calcina el crisol que contiene el residuo de la evaporación en un horno eléctrico (véase el apartado 5.5) a $(1\ 175 \pm 25)$ °C, durante 10 min. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador y se pesa (m_{22}).

El residuo de la evaporación se descompone como se describe en el apartado 13.7. Si el residuo obtenido por este método excede el 0,5%, se realiza de nuevo el análisis usando el método de descomposición con peróxido de sodio (véase el apartado 13.2)

13.6.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en sílice pura, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$SiO_2\text{ pura} = \frac{m_{24} - m_{22}}{m_{23}} \times 100 \quad (20)$$

donde

m_{22} : es la masa determinada según el apartado 13.6.1, en gramos;

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2 (m_{17}) o según 13.5.1 (m_{20}), en gramos;

m_{24} : es la masa determinada según el apartado 13.3.1 (m_{18}), según el apartado 13.4.1 (m_{19}) o según el apartado 13.5.1 (m_{21}), en gramos.

13.7 Descomposición del residuo de la evaporación

Se añaden 2 g de la mezcla de carbonato de sodio y cloruro de sodio (véase apartado 4.40) al crisol que contiene el residuo de la evaporación, obtenido según el apartado 13.6.1 y se funde la mezcla calentando el crisol hasta el rojo claro, por ejemplo con mechero de gas. Se remueve con frecuencia el fundido hasta disolver el residuo por completo.

Se controla visualmente que no quede ninguna parte del residuo en el fondo del crisol. Se deja enfriar el crisol y su contenido, y se pasa a un vaso de 250 ml; se añaden unos 100 ml de agua y se acidifica con unos mililitros de ácido clorhídrico concentrado (véase el apartado 4.1). Cuando la masa descompuesta está totalmente disuelta, se saca el crisol de platino de la disolución y se lava con agua.

Se comprueba que la disolución es clara. Si no es así, se filtra a través de papel de filtro medio (véase el apartado 5.16), se lava, se incinera el papel, se calcina y, a continuación, se repite la disgregación de la forma descrita anteriormente. Se transfiere la disolución a un matraz aforado de 500 ml, que contiene el filtrado y las aguas de lavado procedentes de la precipitación de la sílice según los apartados 13.3.1, ó 13.4.1 ó 13.5.1. Se enrasa el matraz aforado con agua.

Después de agitar el matraz vigorosamente, la disolución está preparada para la determinación fotométrica de la sílice soluble (véase el apartado 13.8), así como para las determinaciones complexométricas del óxido de hierro (III) (véase el apartado 13.10), del óxido de aluminio (véase apartado 13.11), del óxido de calcio (véanse los apartados 13.12 o 13.14) y del óxido de magnesio (véanse los apartados 13.13 o 13.15).

13.8 Determinación de la sílice soluble

13.8.1 Procedimiento operatorio

Se vierten por medio de una pipeta 20 ml de la disolución preparada de acuerdo con el apartado 13.7, que se encuentra en el matraz aforado de 500 ml, en un vaso de polietileno que, previamente, contiene una barra agitadora magnética (véase el apartado 5.13); se añaden 20 ml de agua. Con el agitador magnético (véase el apartado 5.13) en marcha, se añaden 15 gotas de ácido fluorhídrico 1+3 (véase el apartado 4.11). Se sigue la agitación, por lo menos 1 min más. A continuación, y medidos con pipeta, se añaden 15 ml de disolución de ácido bórico (véase el apartado 4.51). Se añaden a la disolución, con una pipeta, 5 ml de la disolución de molibdato de amonio (véase el apartado 4.54). Se ajusta el pH de la disolución a un valor de $(1,60 \pm 0,05)$ añadiendo, gota a gota, disolución de hidróxido de sodio (véase el apartado 4.30), o de ácido clorhídrico 1+2 (véase el apartado 4.3) utilizando un pH-metro calibrado (véase el apartado 5.18.1) con una disolución tampón de pH similar (por ejemplo, 1.40; véase el apartado 4.59).

Se transfiere la disolución a un matraz aforado de 100 ml, se lava el vaso con ácido clorhídrico diluido de pH 1,60 (véase el apartado 4.9). Se deja en reposo durante 20 min, se añaden 5 ml de la disolución de ácido cítrico (véase el apartado 4.52) medidos con pipeta, se agita y se deja en reposo durante 5 min. A continuación, se añaden 2 ml de la disolución reductora medidos con pipeta (véase el apartado 4.58) (Tiempo 0)

Se enrasa el matraz con ácido clorhídrico diluido de pH 1,60 (véase el apartado 4.9) y se homogeneiza. Se mide con el fotómetro (véase el apartado 5.10), en el tiempo $(0 + 30)$ min, la absorbancia de la disolución frente a la disolución en blanco, preparada de forma similar utilizando la misma longitud de onda y célula (véase el apartado 5.11) que tenga igual longitud óptica que la empleada para establecer la curva de calibración (véase el apartado 4.63.5). La concentración de sílice (m_{25}), en mg $SiO_2/100$ ml, se lee en la curva de calibración.

13.8.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en sílice soluble, expresada en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$SiO_2\text{ soluble} = \frac{500 \times m_{25} \times 100}{20 \times 1000 \times m_{23}} = 2,5 \frac{m_{25}}{m_{23}} \quad (21)$$

donde

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2 (m_{17}) o en el apartado 13.5.1 (m_{20}), en gramos;

m_{25} : es la concentración de sílice en la disolución según el apartado 13.8.1, expresado en mg de $\text{SiO}_2/100$ ml.

13.9 Determinación de la sílice total

13.9.1 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido de sílice total, expresado en tanto por ciento en masa, es la suma del contenido de sílice pura (véase el apartado 13.6) y del contenido de sílice soluble (véase el apartado 13.8).

13.9.2 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,10%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,25%.

13.10 Determinación del óxido de hierro (III)

NOTA 1: La presencia de titanio influye en la velocidad de valoración del hierro por EDTA. Esta causa de error se puede eliminar operando lentamente, por ejemplo con ayuda de una bureta automática. Es posible, igualmente, enmascarar el titanio añadiendo a la disolución 2 ml de ácido sulfúrico diluido 1+1 (véase el apartado 4.16) antes de la valoración.

NOTA 2: Este método utiliza la determinación fotométrica del punto de equivalencia. Es posible hacer una observación visual de la valoración pero con menor precisión. El ácido sulfosalicílico (véase el apartado 4.72) es un indicador apropiado (viraje del violeta al amarillo claro)

13.10.1 Procedimiento operatorio

Se introducen por medio de una pipeta, 100 ml de la disolución preparada según el apartado 13.7 desde el matraz aforado de 500 ml hasta un vaso adaptado al aparato de medida (véase apartado 5.12). A continuación, se diluye hasta un volumen tal que permita una utilización correcta del aparato.

Se añaden 0,5 g de ácido amino-acético (véase el apartado 4.23) y 0,3 g a 0,4 g del indicador ácido sulfosalicílico (véase el apartado 4.72).

Se ajusta el pH de esta disolución, por medio de un pH-metro (véase el apartado 5.18.1), a $(1,5 \pm 0,1)$ con hidróxido de amonio 1+1 (véase el apartado 4.26) y 1+10 (véase el apartado 4.27).

Se calienta la disolución a $(47,5 \pm 2,5)$ °C. Se coloca el vaso en el aparato (véase el apartado 5.12) regulado a 520 nm y, agitando la disolución, se valora con la disolución de EDTA, aproximadamente 0.03 mol/l (véase el apartado 4.65). En las proximidades del viraje del indicador, se construye una curva con las lecturas de las medidas en el aparato en función del volumen añadido de la disolución de EDTA. Se anota el volumen total V_{tot} utilizado de la disolución de EDTA. El volumen en el punto de equivalencia V_{10} se determina a partir de la intersección de la línea de máxima pendiente en las proximidades del viraje con la línea de absorbancia prácticamente constante después del viraje. El exceso de volumen V_{Ex} de la disolución de EDTA añadido se determina como volumen V_{tot} menos el volumen V_{10} .

Durante la valoración, la temperatura de la disolución no debe sobrepasar los 50 °C. En caso contrario, la determinación se debe repetir.

Esta disolución valorada se conserva para determinar el contenido de óxido de aluminio, según el apartado 13.11.1.

13.10.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en óxido de hierro (III), expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Fe_2O_3 = \frac{0,03 \times 159,692 \times 500 \times V_{10} \times f_D}{2 \times 1000 \times 100 \times m_{23}} \times 100 = 1,1977 \frac{V_{10} \times f_D}{m_{23}} \quad (22)$$

donde

V_{10} : es el volumen de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l, consumido en la valoración, en mililitros;

f_D : es el factor de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l, determinado de acuerdo con el apartado 4.65;

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2 (m_{17}) o 13.5.1 (m_{20}), en gramos.

13.10.3 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,08%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,15%.

13.11 Determinación del óxido de aluminio

13.11.1 Procedimiento operatorio

Se enfría a la temperatura ambiente la disolución conservada en el apartado 13.10.1. Se añaden 5 ml de ácido acético (véase el apartado 4.22) y, a continuación, gota a gota, la disolución de acetato de amonio (véase el apartado 4.56) hasta obtener un pH de $(3,05 \pm 0,05)$. Este intervalo de pH, que se controlará estrictamente por medio de un pH-metro (véase el apartado 5.18.1), no debe exceder de $\text{pH} = 3,10$. Se lleva a ebullición, se añaden tres gotas de la disolución de complexonato de cobre (véase el apartado 4.66) y 2 ml del indicador PAN (véase el apartado 4.73).

Durante la valoración, la disolución se debe mantener a ebullición suave (trabajar en una vitrina de humos). Se valora con la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l (véase el apartado 4.65), hasta que el color rosa-violáceo de dicha disolución cambie a amarillo pálido. Si la coloración rosa vuelve a aparecer, se añade gota a gota la disolución de EDTA hasta que la coloración amarilla persista durante, al menos, 1 min.

13.11.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en óxido de aluminio, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Al_2O_3 = \frac{0,03 \times 101,961 \times 500 \times V_{11} \times f_D}{2 \times 1000 \times 100 \times m_{23}} \times 100 = 0,7647 \frac{V_{11} \times f_D}{m_{23}} \quad (23)$$

donde

V_{11} : es el volumen de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l, consumido en la valoración más el volumen V_{Ex} (véase el apartado 13.10.1), en mililitros;

f_D : es el factor de la disolución de EDTA 0,03 mol/l, determinado de acuerdo con el apartado 4.65.3;

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2 (m_{17}) o en el apartado 13.5.1 (m_{20}), en gramos.

13.11.3 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,10%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,25%.

13.12 Determinación del óxido de calcio con EGTA (método de referencia)

NOTA: Este método utiliza la determinación fotométrica del punto de equivalencia. Es posible hacer observaciones visuales, pero con menor precisión. El indicador mixto calceína y azul de metiltimol (véase el apartado 4.75) es adecuado (viraje verde pálido a rosa) para ambos métodos, fotométrico y visual.

NOTA: En este método el óxido de estroncio, eventualmente presente, se determina y expresa como óxido de calcio

13.12.1 Procedimiento operatorio

Se introducen, por medio de una pipeta, 25 ml de la disolución preparada según el apartado 13.7, que se encuentra en el matraz aforado de 500 ml, en un vaso compatible con el aparato de medida (véase el apartado 5.12) y, a continuación se enrasa al mismo volumen como en el apartado 4.67.3 con agua y se añaden 25 ml de la disolución de trietanolamina 1+4 (véase el apartado 4.57). Se ajusta el pH de esta disolución a $(12,5 \pm 0,5)$, utilizando el pH-metro (véase el apartado 5.18.1), con una disolución de hidróxido de sodio (véase el apartado 4.30). Se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador murexida (véase el apartado 4.69) o del indicador calceína (véase el apartado 4.70). Se coloca, el vaso en el aparato (véase el apartado 5.12), regulado a 520 nm cuando se use calceína o a 620 nm cuando se use murexida y, agitando constantemente, se valora con la disolución de EGTA, aproximadamente 0,03 mol/l (véase el apartado 4.67)

En las proximidades del viraje del indicador, se dibuja una curva con las lecturas del aparato de medida en función del volumen añadido de la disolución de EGTA. El volumen V_{12} utilizado se determina por la intersección de la línea de máxima pendiente, en las proximidades del cambio de color (viraje), con la línea de absorbancia prácticamente constante después del cambio de color (viraje).

13.12.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en óxido de calcio, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$CaO = \frac{0,03 \times 56,08 \times 500 \times V_{12} \times f_G}{1000 \times 25 \times m_{23}} \times 100 = 3,3648 \frac{V_{12} \times f_G}{m_{23}} \quad (24)$$

donde

V_{12} : es el volumen de la disolución de EGTA, aproximadamente 0.03 mol/l, consumido en la valoración, en mililitros;

f_G : es el factor de la disolución de EGTA, aproximadamente 0,03 mol/l, determinado de acuerdo con el apartado 4.67.3;

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2 (m_{17}) ó en el apartado 13.5.1 (m_{20}), en gramos.

NOTA: El óxido de estroncio, eventualmente presente, se determina y expresa como óxido de calcio.

13.12.3 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,18%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,37%.

13.13 Determinación del óxido de magnesio con DCTA (método de referencia)

NOTA: Este método utiliza la determinación fotométrica del punto de equivalencia. Es posible hacer observaciones visuales de la valoración, pero con menor precisión. El azul de metiltímol (véase el apartado 4.74), es un indicador adecuado (viraje de azul a gris).

13.13.1 Procedimiento operatorio

Se introduce por medio de una pipeta 50 ml de la disolución preparada de acuerdo con el apartado 13.7, que se encuentra en el matraz aforado de 500 ml, en un vaso compatible con el aparato de medida (véase el apartado 5.12), se añaden 50 ml de la disolución de trietanolamina 1+4 (véase el apartado 4.57) y un volumen V_{13} , de la disolución de EGTA (véase el apartado 4.67). El volumen de V_{13} requerido, en ml, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$V_{13} = (2 \times V_{12}) + 1,5 \quad (25)$$

donde

V_{12} : es el volumen de la disolución de EGTA consumido en la valoración de acuerdo con el apartado 13.12.1, en mililitros;

V_{13} : es el volumen calculado de la disolución de EGTA, en mililitros.

Después de la adición del volumen calculado de la disolución de EGTA, se diluye con agua hasta un volumen que permita una operación correcta del aparato. Usando el pH-metro (véase el apartado 5.18.1), se ajusta el pH de esta disolución a $(10,5 \pm 0,5)$, con hidróxido de amonio concentrado (véase el apartado 4.25)

Se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador azul de metiltímol (véase el apartado 4.74).

Se coloca el vaso en el aparato (véase apartado 5.12), regulado a 620 mm y, agitando constantemente, se valora con la disolución DCTA, aproximadamente 0,01 mol/l (véase apartado 4.68). En las proximidades del cambio de color (viraje) del indicador, se dibuja una curva con los valores de la absorbancia en función del volumen de la disolución añadida de DCTA. El volumen V_{14} utilizado, se determina a partir de la intersección de la línea de máxima pendiente, en las proximidades del cambio de color (viraje), con la línea de absorbancia prácticamente constante después del cambio de color (viraje)

13.13.2 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en óxido de magnesio, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$MgO = \frac{0,01 \times 40,311 \times 500 \times V_{14} \times f_c}{1000 \times 50 \times m_{23}} \times 100 = 0,4031 \times \frac{V_{14} \times f_c}{m_{23}} \quad (26)$$

donde

V_{14} : es el volumen de la disolución de DCTA, aproximadamente 0,01 mol/l, consumido en la valoración, en mililitros;

f_C : es el factor de la disolución de DCTA, aproximadamente 0,01 mol/l, determinado de acuerdo con el apartado 4.68.3;

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13,2 (m_{17}) ó en el apartado 13.5.1 (m_{20}), en gramos

13.13.3 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,15%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,15%.

13.14 Determinación del óxido de calcio con EDTA (método alternativo)

NOTA 1: Este método utiliza la determinación fotométrica del punto de equivalencia. Es posible determinar el punto de equivalencia de la valoración visualmente. En este caso son indicadores adecuados el calcón (véase el apartado 4.71) (cambia el color de rosa a azul), el indicador mixto calceína y azul de metiltimol (véase el apartado 4.75) (cambia el color de rosa a amarillo) o el reactivo Patton y Readers (véase el apartado 4.76) (cambia el color de púrpura a azul claro).

NOTA 2: En este método el óxido de estroncio, eventualmente presente, se determina y expresa como óxido de calcio

13.14.1 Limitación del método

Este método se puede utilizar para la determinación de óxido de calcio en presencia de manganeso. Cuando el método se vaya a utilizar conjuntamente con el método para determinar el óxido de magnesio por EDTA (véase el apartado 13.15), se debe preceder de la determinación del contenido de manganeso (véase el capítulo 12) por comparación con el límite dado en el apartado 13.15.1 para el óxido de manganeso.

13.14.2 Procedimiento operatorio

Se introducen, por medio de una pipeta, 50 ml de la disolución preparada según el apartado 13.7, que se encuentra en el matraz aforado de 500 ml, en un vaso adaptado al aparato de medida (véase el apartado 5.12). A continuación, se diluyen con agua hasta un volumen tal que permita la correcta utilización del equipo. Se añaden 50 ml de la disolución de trietanolamina 1+4 (véase el apartado 4.57).

Con ayuda de un pH-metro (véase el apartado 5.18.1), se ajusta el pH de esta disolución a $(12,5 \pm 0,5)$ con la disolución de hidróxido de sodio (véase el apartado 4.30)

Se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador murexida (véase el apartado 4.69) o del indicador calceína (véase apartado 4.70) o del indicador mixto calceína y azul de metiltimol (véase el apartado 4.75). Se coloca el vaso en el aparato (véase el apartado 5.12), regulado a 620 nm cuando se utiliza murexida o a 520 nm cuando se utiliza calceína y, manteniendo agitación constante, se valora con la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l (véase el apartado 4.65). En las proximidades del cambio de color (viraje) del indicador, se dibuja un diagrama con los valores de las absorbancias en función del volumen de EDTA añadido. El volumen V_{15} utilizado se determina por la intersección de la línea de máxima pendiente, en las proximidades del cambio de color (viraje), con la línea de absorbancia prácticamente constante después del cambio de color (viraje).

13.14.3 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en óxido de calcio, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$CaO = \frac{0,03 \times 56,08 \times 500 \times V_{15} \times f_D}{1000 \times 50 \times m_{23}} \times 100 = 1,6824 \frac{V_{15} \times f_D}{m_{23}} \quad (27)$$

donde

V_{15} : es el volumen de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l, consumido en la valoración, en mililitros;

f_D : es el factor de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l, determinado de acuerdo con el apartado 4.65.3;

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2 (m_{17}) ó en el apartado 13.5.1 (m_{20}), en gramos.

NOTA: El óxido de estroncio, eventualmente presente, se determina y expresa como óxido de calcio.

13.14.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,15%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,43 %.

13.15 Determinación del óxido de magnesio con EDTA (método alternativo)

NOTA: Este método utiliza la determinación fotométrica del punto de equivalencia. Es posible determinar el punto de equivalencia de la valoración visualmente. En este caso son indicadores apropiados el indicador compuesto por la mezcla de calceína y azul de metiltimol (véase el apartado 4.75) (cambia el color de rosa a incoloro) o indicador mezcla (véase el apartado 4.77) (cambia el color de rosa a incoloro) o una dispersión de 1 g de púrpura de eftaleína en 100 g de NaCl sólido (cambia el color de violeta a rosa pálido).

13.15.1 Limitación del método

Para los casos particulares, no frecuentes, de los cementos que tengan un contenido en óxido de manganeso (Mn_2O_3) superior a 0,5%, solamente es aplicable el método para determinar el óxido de magnesio con DCTA (véase el apartado 13.13)

13.15.2 Procedimiento operatorio

Se introducen por medio de una pipeta, 50 ml de la disolución preparada de acuerdo con el apartado 13.7, del matraz aforado de 500 ml, en un vaso compatible con el aparato de medida (véase el apartado 5.12). Se diluye con agua hasta un volumen que permita la correcta utilización del aparato. Se añaden 50 ml de la disolución de trietanolamina 1+4 (véase el apartado 4.57).

Con ayuda de un pH-metro (véase el apartado 5.18.1), se ajusta el pH de esta disolución a $(10,5 \pm 0,5)$ con hidróxido de amonio diluido 1+1 (véase el apartado 4.26).

Se añade, por medio de una bureta, el volumen V_{15} de la disolución de EDTA (véase el apartado 4.65) necesario para la valoración del óxido de calcio, determinado previamente según el apartado 13.14.2.

A continuación, se añaden, aproximadamente, 0,1 g del indicador azul de metiltimol (véase apartado 4.74), mezclado con calceína y el indicador azul de metiltimol (véase el apartado 4.75) o un indicador mixto (véase el apartado 4.77).

Se coloca el vaso en el aparato (véase el apartado 5.12) regulado a 620 nm y, manteniendo agitación constante, se valora la disolución con la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l (véase el apartado 4.65). En las proximidades del cambio de color (viraje) del indicador, se dibuja una curva con los valores de absorbancia en función del volumen añadido de la disolución de EDTA. El volumen V_{16} utilizado se determina a partir de la intersección de la línea de máxima pendiente, en las proximidades del cambio de color (viraje), con la línea de absorbancia prácticamente constante después del cambio de color (viraje)

13.15.3 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en óxido de magnesio, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$MgO = \frac{0,03 \times 40,311 \times 500 \times (V_{16} - V_{15}) / B}{1000 \times 50 \times m_{23}} \times 100 = 1,2093 \times \frac{(V_{16} - V_{15}) / B}{m_{23}} \quad (28)$$

donde

V_{15} : es el volumen de la disolución de EDTA necesario para la determinación del óxido de calcio, de acuerdo con el apartado 13.14.2, en mililitros;

V_{16} : es el volumen de la disolución de EDTA necesario para la determinación del óxido de calcio y del óxido de magnesio, determinado en el apartado 13.15.2., en mililitros;

f_D : es el factor de la disolución de EDTA, aproximadamente 0,03 mol/l, determinado de acuerdo con el apartado 4.65.3;

m_{23} : es la masa de la muestra para ensayo utilizada en el apartado 13.2 (m_{17}) o en el apartado 13.5.1 (m_{20}), en gramos.

13.15.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,21%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0.25%

14 Determinación de cloruros

14.1 Fundamento

Este método proporciona el contenido total en cloruros y en bromuros y expresa el resultado como ión cloruro (Cl⁻). La muestra de cemento se trata con ácido nítrico diluido a ebullición, para descomponerla y eliminar los sulfuros. Los cloruros disueltos se precipitan añadiendo un volumen conocido de una disolución patrón de nitrato de plata. Después de ebullición, el precipitado se lava con ácido nítrico diluido y se desecha. El filtrado y las aguas de lavado se enfrían por debajo de 25°C, el nitrato de plata residual se valora con una disolución patrón de tiocianato de amonio utilizando de una sal de hierro (III) como indicador.

14.2 Procedimiento operatorio

Se pesan, con una exactitud de $\pm 0,0005g$, ($5,00 \pm 0,05$) g de cemento m_{26} , se introducen en un vaso de forma alta de 400 ml, se añaden 50 ml de agua y, homogeneizando la disolución con un agitador de vidrio, se añaden 50 ml de ácido nítrico diluido 1 + 2 (véase el apartado 4.13). Se calienta la disolución hasta la ebullición (en una vitrina de humos para las muestras que contengan sulfuros), agitando de vez en cuando, y se deja hervir durante 1 min a 2 min evitando la pérdida de líquido. Se quita de la fuente de calor y se añaden, en la disolución, con una pipeta (véase el apartado 5.17), 5 ml de disolución de nitrato de plata (véase el apartado 4.44). A continuación, se hierve durante 1 min como mínimo y no más de 2 min y se filtra a través de papel de filtro grueso (véase el apartado 5.16) lavado previamente con ácido nítrico diluido 1 + 100 (véase el apartado 4.14), en un matraz Erlenmeyer de 500ml. Se lava el vaso, el agitador y el papel de filtro con ácido nítrico diluido 1 + 100 hasta que el volumen del filtrado y de las aguas de lavado sea 200ml. Se enfría el filtrado y las aguas de lavado por debajo de 25°C en luz tenue o con oscuridad.

Se añaden 5 ml de la disolución indicadora (véase el apartado 4.81) y se valora con la disolución de tiocianato de amonio (véase el apartado 4.79). Para ello, se agita vigorosamente la disolución hasta que una gota de la disolución de tiocianato produzca una ligera coloración rosa, que no desaparezca después de la agitación. Se anota el volumen V_{17} de la disolución de tiocianato consumido en la valoración. Si V_{17} es menor que 0.5 ml se repite el procedimiento con la mitad de la masa de muestra.

Se repite el procedimiento anterior sin muestra de cemento y se anota el volumen V_{18} , de la disolución de tiocianato de amonio consumido en la valoración en blanco.

14.3 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido de cloruros, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Cl^- = \frac{1,773 \times 9 (V_{17} - V_{18})}{1000 \times V_{18} \times m_{26}} \times 100 = 0,8865 \times \frac{(V_{17} - V_{18})}{V_{18} \times m_{26}} \quad (29)$$

donde

m_{26} : es la masa de la muestra para ensayo de cemento, en gramos;

V_{17} : es el volumen de la disolución de tiocianato de amonio consumido en la valoración de la disolución de ensayo, en mililitros;

V_{18} : es el volumen de la disolución de tiocianato de amonio consumido en la valoración en blanco, en mililitros.

14.4 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,005%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,010%.

15 Determinación del contenido de dióxido de carbono (método de referencia)

15.1 Fundamento

La muestra de cemento se trata con ácido fosfórico para descomponer el carbonato presente. El dióxido de carbono desprendido es arrastrado por una corriente de gas o aire (exentos de dióxido de carbono) a través de una serie de tubos de absorción. Los dos primeros tubos separan el sulfuro de hidrógeno y el agua y los siguientes tubos absorben el dióxido de carbono. Los dos tubos de absorción, los cuales contienen cada uno un absorbente granulado para dióxido de carbono y perclorato de magnesio anhidro para retener el agua formada durante la reacción de absorción, se pesan para determinar la masa desprendida de dióxido de carbono.

15.2 Aparatos

El aparato típico (véase el apartado 5.19) se muestra en la figura 2

15.3 Procedimiento operatorio

Se pesa $(1,00 \pm 0,05)$ g, con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, de cemento (m_{27}) y se introduce en un matraz de destilación seco de 100 ml. Se conecta el matraz al aparato (véase el apartado 5.19) como se muestra en el figura 2, pero sin los dos tubos de absorción (13). Se pasa una corriente de gas exento de dióxido de carbono a través del aparato durante 15 min a razón de, aproximadamente, 3 burbujas por segundo (contador de burbujas) por el tubo de conexión (6) [(cerrando el adaptador del embudo (5), con la pinza de Mohr)]. Se afloja la pinza de Mohr y se retira la corriente de gas del embudo cuenta-gotas (4). Se añaden 30ml de ácido fosfórico concentrado (véase el apartado 4.19) en el embudo cuenta-gotas y se conecta de nuevo la alimentación de gas para llenar el embudo (4).

Se acondicionan los tubos de absorción (13) cerrados durante 15 min en la caja de la balanza para que alcancen la temperatura de equilibrio. A continuación, se pesa cada tubo por separado. Se corta el paso de gas y se fijan los tubos en el aparato como muestra la figura 2.

NOTA: Se debe tener cuidado en la manipulación de los tubos porque puede afectar su peso causando anomalías. Se recomienda utilizar guantes de protección cuando se realiza esta operación.

Se abre de nuevo el paso de gas. Después de 10 min, se cierran los tubos de absorción (13), se separan del aparato, se dejan en la caja de la balanza durante 15min y se pesan por separado.

Se repite el paso de gas, se separan y pasan los tubos de absorción (13), tantas veces cuantas se necesite, hasta que los resultados de dos pesadas consecutivas de un mismo tubo no difieran en mas de 0,0005 g.

Si la variación de masa de los tubos de absorción (13) se mantiene mayor de 0,0005 g, se renuevan los absorbentes en los tubos (11) y (12).

Se acoplan los tubos de absorción (13) pesados en el aparato como muestra la figura 2.

Se abre la llave del embudo y dejar gotear el ácido fosfórico en el matraz de destilación (14). Cuando cesa la reacción, se calienta el contenido del matraz hasta ebullición y se mantiene a ebullición suave durante 5 min. Se mantiene el paso de gas a través del aparato hasta que el matraz se haya enfriado a la temperatura ambiente.

Se cierran los tubos de absorción (13), se separan y se colocan en la caja de la balanza durante 15 min. A continuación, se pesa cada tubo por separado. El aumento de masa de cada tubo se utiliza para el cálculo del contenido de dióxido de carbono (véase el apartado 15.4).

El dióxido de carbono se absorbe prácticamente por completo por el primer tubo (13). Si el aumento de masa del segundo tubo es mayor de 0,0005 g, se renueva el absorbente del primer tubo (13) y se vuelve a comenzar el ensayo

15.4 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido en dióxido de carbono, en tanto por ciento en masa del cemento, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$CO_2 = \frac{m_{28} + m_{29}}{m_{27}} \times 100 \quad (30)$$

donde

m_{27} : es la masa de la muestra para ensayo, en gramos;

M_{28} : es el aumento de masa del primer tubo (13) después de la absorción, en gramos;

M_{29} : es el aumento de masa del segundo tubo (13) después de la absorción, en gramos.

Si el contenido en dióxido de carbono calculado según la expresión (30) es menor de 0,5%, se repite la determinación con $(2,00 \pm 0,05)$ g de cemento, pesados con una exactitud de $\pm 0,0005$ g. Alternativamente, cuando el cemento contiene una alta proporción de carbonato, el tamaño de la muestra se debería disminuir adecuadamente.

15.5 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de 0,07%.

La desviación típica de reproducibilidad es de 0,10%.

16 Determinación del contenido de dióxido de carbono (método alternativo)

16.1 Fundamento

El dióxido de carbono se elimina por tratamiento con ácido sulfúrico, que se absorbe por hidróxido de sodio y se determina gravimétricamente. Cualquier traza de sulfuro de hidrógeno presente, que pueda falsear los resultados, se absorbe por cloruro de mercurio (II).

16.2 Aparatos

El aparato (véase el apartado 5.20) se muestra en el figura 3. Se utiliza una pequeña bomba de vacío para generar una presión reducida en el aparato.

16.3 Procedimiento operatorio

Se introduce $(1,00 \pm 0,05)$ g del cemento (m_{30}), pesados con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, en el matraz de destilación de 100 ml (7) del aparato (véase apartado 5.20). Se mezcla el cemento con una pequeña cantidad (aproximadamente 50 mg) de cloruro de mercurio (II) (véase el apartado 4.87) con una espátula. A continuación, se añade suficiente agua para obtener una suspensión. Se conecta el matraz al embudo de llave (1). A continuación, se pasa una corriente de aire durante 15 min a través del aparato; este aire pasa a través de una columna de absorción (8) llena de absorbente (véase el apartado 4.86) para eliminar el dióxido de carbono antes que el aire pase al matraz

Se acondicionan los tubos de absorción cerrados (4) durante 15 min en la caja de la balanza para alcanzar la temperatura de equilibrio. A continuación se pesa cada tubo. Se cierra la corriente de gas y se acoplan los tubos al aparato como se muestra en la figura 3.

NOTA: Se debería tener cuidado en la manipulación de los tubos porque puede afectar a su peso causando anomalías. Se recomienda utilizar guantes de protección cuando se realiza esta operación.

Se añaden al matraz de 25ml a 30ml de ácido sulfúrico 1+4 (véase el apartado 4.17) desde el embudo de llave (1). Se deben tomar las medidas necesarias para asegurar que en el embudo de llave quede un poco de ácido como cierre.

Se pone de nuevo en marcha la bomba de vacío, de manera que la corriente de aire arrastre el dióxido de carbono a través del refrigerante (2) y de los dos primeros tubos de absorción (3) llenos con perclorato de magnesio (véase el apartado 4.85) para secar el aire, así como los dos tubos de absorción (4), previamente pesados, llenos con absorbentes (véanse los apartados 4.85 y 4.86). Se ajusta un tubo de absorción (5) lleno con perclorato de magnesio (véase el apartado 4.85) y con absorbente (véase el apartado 4.86) después de estos tubos para evitar la penetración del aire ambiente. Se conecta un frasco lavador (9) vacío y (10) lleno de ácido sulfúrico concentrado (véase el apartado 4.15) o parafina como contador de burbujas.

Después de aproximadamente 10 min, se calienta el contenido del matraz hasta ebullición y se mantiene una ebullición suave durante 5 min. Se continua el paso del aire a través del aparato, hasta que el matraz se enfríe a la temperatura ambiente. Se cierran las llaves y se retiran los tubos de absorción (4), se colocan estos tubos en la caja de la balanza durante 15 min para obtener el equilibrio de temperatura y a continuación se pesan.

16.4 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido de dióxido de carbono, expresado en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$CO_2 = \frac{m_{31} \times 100}{m_{30}} \quad (31)$$

donde

m_{30} : es la masa de la muestra para ensayo, en gramos;

m_{31} : es el incremento de masa de los tubos de absorción (4) después de la absorción, en gramos.

Si el contenido de dióxido de carbono calculado a partir de la expresión (31) es menor de 0,5%, se repite la determinación con (2,00 ± 0,05) g de cemento, pesados con una exactitud de ± 0,0005 g. Alternativamente, cuando el cemento contenga una elevada proporción de carbonato, el tamaño de la muestra se debería disminuir adecuadamente.

16.5 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es 0,07%.

La desviación típica de reproducibilidad es 0,10%

17 Determinación de alcalinos (método de referencia)

17.1 Fundamento

Se utiliza una llama de butano, de propano o de acetileno para excitar los metales alcalinos para la emisión de sus espectros característicos en el campo visible. Para pequeñas concentraciones, la emisión es proporcional al contenido en alcalinos. La influencia de elevadas cantidades de calcio presente en la muestra para la determinación del sodio se elimina por medio de ácido fosfórico. La influencia del ácido fosfórico en la emisión del potasio a partir de la disoluciones de calibración se elimina añadiendo calcio a dichas disoluciones de calibración (disoluciones patrón)

17.2 Reactivos

Cuando se utilice un nuevo lote de cualquier reactivo se debe determinar el contenido en alcalinos por este método. Si el contenido de alcalinos de un reactivo excede del 0.01%, se reemplaza este lote por otro nuevo, que se debe verificar por el mismo procedimiento, o se preparan nuevas disoluciones de calibración (disoluciones patrones)

17.3 Preparación de las disoluciones de calibración (disoluciones patrón) y de las curvas de calibración

Se preparan las disoluciones de calibración utilizando los volúmenes de la disolución patrón de alcalinos, de ácido y de calcio reseñadas en la tabla 4. Los volúmenes que figuran en las líneas 1 a 7 se completan hasta 1 000 ml con agua y se mezclan vigorosamente. Estas disoluciones patrón se conservan en frascos de polietileno. Se pulverizan las disoluciones patrón en la llama del fotómetro (véase el apartado 5.21), comenzando por la disolución blanco (véase la tabla 4, línea S1) y se lleva la aguja del fotómetro a cero. Se continúa pulverizando sucesivamente las otras disoluciones patrón en el orden de concentración creciente (S2 a S6). Se miden las intensidades a 589 nm para el Na_2O y a 768 nm para el K_2O .

Se dibujan sobre un gráfico las intensidades medidas correspondientes a las concentraciones de Na_2O y K_2O en las disoluciones de calibración.

Tabla 4 — Volúmenes de las disoluciones para preparar las disoluciones de calibración y sus concentraciones en óxido de sodio y óxido de potasio

Disoluciones de calibración	Disolución patrón de alcalinos (véase el apartado 4.88) ml	Disolución patrón de ácido (véase el apartado 4.89) ml	Disolución patrón de calcio (véase el apartado 4.90) ml	Contenido de Na_2O y K_2O mg/l
S1	–	100	100	0,0
S2	5	100	100	1,5
S3	10	100	100	3,0
S4	20	100	100	6,0
S5	30	100	100	9,0
S6	40	100	100	12,0
S7	50	100	100	15,0

17.4 Disolución de la muestra para ensayo

17.4.1 Cementos con un contenido en residuo insoluble que no excede del 3%

NOTA: Este método se aplica a los cementos cuyo contenido en residuo insoluble, determinado de acuerdo con el capítulo 9, no excede el 3%.

Se pesan ($0,5000 \pm 0,0005$) g de cemento en un vaso de 250 ml, se dispersan en 50 ml de agua y se añaden 50 ml de ácido clorhídrico 1 + 19 (véase el apartado 4.7). Se calienta la mezcla hasta que el cemento se haya descompuesto, desmenuzando cualquier grumo con una varilla de vidrio. A continuación, se deja enfriar la suspensión a la temperatura ambiente. Se pasa el contenido del vaso, lavando el vaso con agua, a un matraz aforado de 500 ml. Se añaden 50 ml de ácido fosfórico 1 + 19 (véase el apartado 4.20), se enrasa y se homogeneiza adecuadamente. Se filtra, sin lavado, suficiente disolución a través de un papel de filtro (véase el apartado 5.23) en un vaso seco y limpio antes de pulverizar la disolución en la llama.

17.4.2 Cementos con un residuo insoluble que excede del 3%

ADVERTENCIA 1 Los siguientes procedimientos para la evaporación se deben realizar en una vitrina de humos (véase la **ADVERTENCIA 2**) porque los vapores de ácido nítrico (véase el apartado 4.12), del ácido perclórico (véase el apartado 4.18) y de ácido fluorhídrico (véase el apartado 4.10) son peligrosos. Además, se deben usar protectores para los ojos y guantes de goma o plástico apropiados cuando se manejan o se agitan estos ácidos o sus mezclas.

Se pesan ($0,5000 \pm 0,0005$) g de cemento en una capsula de platino (véase el apartado 5.22) y se añaden 15 ml de ácido nítrico (véase el apartado 4.12). Se calienta la mezcla -por ejemplo en una placa calefactora- y se evapora a sequedad. Se dispersa el residuo procedente de la evaporación en 15 ml de agua, se añaden 5 ml de ácido perclórico (véase el apartado 4.18) y, a continuación, 25 ml de ácido fluorhídrico (véase el apartado 4.10).

ADVERTENCIA 2 Los vapores de ácido perclórico forman mezclas explosivas con materias orgánicas. Por tanto, es necesario tomar medidas especiales de precaución cuando se trabaja con ácido perclórico, por ejemplo: utilizar vitrinas para ácidos con chorro de agua y prohibición absoluta de utilizar sustancias orgánicas en la misma vitrina.

Se calienta la mezcla y se evapora a sequedad. Se evita un sobrecalentamiento, agitando frecuentemente con un agitador resistente al ácido fluorhídrico (véase el apartado 5.24). Se añaden 10 ml de agua y 50 ml de ácido clorhídrico 1 + 19 (véase el apartado 4.7) al residuo procedente de la evaporación y se calienta hasta que el residuo se disuelva. A continuación, la suspensión se deja enfriar a la temperatura ambiente. Se transfiere el contenido de la capsula de platino, lavándolo con agua, a un matraz aforado de 500 ml. Se añaden 50 ml de ácido fosfórico 1 + 19 (véase el apartado 4.20) a la disolución, se enrasa con agua y se homogeneiza adecuadamente. Se filtra, sin lavado, suficiente disolución a través de un papel de filtro (véase el apartado 5.23) en un vaso limpio y seco antes de pulverizar la disolución en la llama.

17.5 Procedimiento operatorio

Se pulveriza la disolución preparada, como se describe en el apartado 17.4.1 o en el apartado 17.4.2, en la llama del fotómetro (véase el apartado 5.21). Se miden las intensidades de la disolución a 589 nm para la línea del sodio y a 768 nm para la del potasio. Así se obtiene la concentración del óxido de sodio y del óxido de potasio respectivamente por medio de una interpolación lineal a partir de las intensidades de las concentraciones asociadas de las disoluciones de calibración medidas como se describe en el apartado 17.3.

Se utilizan las curvas construidas de acuerdo con el apartado 17.3 para obtener las concentraciones de óxido de sodio y del óxido de potasio en la disolución en mg/l, o se utilizan las intensidades y las concentraciones asociadas de las disoluciones de calibración con la próxima mayor intensidad y la próxima menor intensidad para los cálculos siguientes:

Se calculan las concentraciones de óxido de sodio (C_{Na_2O}) o de óxido de potasio (C_{K_2O}) de la muestra a partir de las intensidades I_{Na_2O} o I_{K_2O} respectivamente mediante las expresiones siguientes:

$$C_{Na_2O} = C_{B_n} + (C_{B_h} - C_{B_n}) \times \frac{I_{Na_2O} - I_{B_n}}{I_{B_h} - I_{B_n}} \quad (32)$$

$$C_{K_2O} = C_{B_n} + (C_{B_h} - C_{B_n}) \times \frac{I_{K_2O} - I_{B_n}}{I_{B_h} - I_{B_n}} \quad (33)$$

donde

C_{B_n} : es la concentración de óxido de sodio o de potasio respectivamente en la disolución de calibración (disolución patrón) que tiene una concentración inferior a la de la disolución de la muestra, en miligramos por litro;

C_{B_h} : es la concentración de óxido de sodio o de potasio respectivamente de la disolución de calibración que tiene una concentración superior a la de la disolución de la muestra, en miligramos por litro;

I_{B_n} : es la intensidad de la disolución de calibración que tiene una concentración inferior a la de la disolución de la muestra;

I_{B_h} : es la intensidad de la disolución de calibración que tiene una concentración superior a la de la disolución de la muestra.

17.6 Cálculo y expresión de los resultados

17.6.1 Contenido en óxido de sodio y en óxido de potasio

Se calcula el contenido en óxido de sodio o en óxido de potasio, en tanto por ciento en masa, mediante las siguientes expresiones, utilizando las correspondientes concentraciones determinadas de acuerdo con el apartado 17.5:

$$Na_2O = 0,1 \times C_{Na_2O} \quad (34)$$

$$K_2O = 0,1 \times C_{K_2O} \quad (35)$$

donde

C_{Na_2O} es la concentración de óxido de sodio de la disolución de la muestra calculada por la fórmula (32), en miligramos por litro.

C_{K_2O} es la concentración de óxido de potasio de la disolución de la muestra calculada por la fórmula (33), en miligramos por litro.

17.6.2 Óxido de sodio equivalente

El contenido en óxido de sodio equivalente, en tanto por ciento, se calcula por conversión del contenido en óxido de potasio al contenido en óxido de sodio equivalente, y añadiendo el contenido en óxido de sodio medido por medio de la expresión:

$$\text{Óxido de sodio equivalente} = Na_2O + 0,658K_2O \quad (36)$$

NOTA: El óxido de sodio equivalente determinado de acuerdo con esta norma, se refiere en algunas ocasiones al contenido en compuestos alcalinos solubles en ácido para diferenciarlo de las determinaciones que utilizan otros métodos de extracción, por ejemplo, contenido en compuestos alcalinos solubles en agua.

17.7 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica de repetibilidad es de:

0,01% para la determinación de Na_2O .

0,02% para la determinación de K_2O .

La desviación típica de reproducibilidad es de:

0,02% para la determinación de Na_2O .

0,03% para la determinación de K_2O .

18 Determinación de alcalinos (método alternativo)

18.1 Fundamento

Los cementos, con un residuo insoluble que no exceda del 3%, determinado de acuerdo al capítulo 9, se tratan con ácido clorhídrico. Los cementos, con un residuo insoluble mayor del 3%, se evaporan, en primer lugar, con ácido fluorhídrico ácido sulfúrico. Los contenidos en alcalinos en las disoluciones se determinan por fotometría de llama.

18.2 Reactivos

Cuando se utilice un nuevo lote de cualquier reactivo se debe determinar el contenido en alcalinos por este método. Si el contenido alcalinos de un reactivo excede del 0,01%, se reemplaza este lote por otro nuevo, que se debe verificar por el mismo procedimiento o se preparan nuevas disoluciones de calibración (disoluciones patrón)

18.3 Obtención de las curvas de calibración

En el caso de los cementos con un residuo insoluble que no exceda el 3%, se evaporan 20 ml de ácido clorhídrico 1 + 9 (véase el apartado 4.5), hasta sequedad y, en el caso de los cementos con un residuo insoluble mayor del 3%, se evaporan 15 ml de ácido fluorhídrico (véase el apartado 4.10) y 5ml de ácido sulfúrico (véase el apartado 4.15) a sequedad con el fin de preparar las disoluciones de calibración (disoluciones patrón) para cada punto de calibración.

En ambos casos, se disuelve el residuo de la evaporación con 2 ml de ácido clorhídrico 1 + 9 (véase el apartado 4.5) y 3 ml de agua. Se transfiere la disolución a un matraz aforado de 100 ml y se añaden 10 ml de disolución tampón (véase el apartado 4.94). Se añaden las cantidades de la disolución patrón de alcalinos (véase el apartado 4.91) a los matraces aforados individuales indicados en la tabla 5, utilizando la bureta (véase el apartado 5.17).

Tabla 5 — Cantidades de la disolución patrón que se deben añadir a los matraces aforados

Matraces aforados	1	2	3	4	5	6	7
Disolución patrón (ml)	0	1	3	5	10	20	30

A continuación, se enrasan los matraces aforados con agua.

Para una cantidad de muestra original de 0.200 g, los valores medidos en los matraces 1 a 7 corresponden a los contenidos de Na₂O y de K₂O que se incluyen en la tabla 6:

Tabla 6 — Contenidos en alcalinos en las disoluciones patrón en los matraces aforados

Matraces Aforados	1	2	3	4	5	6	7
Contenido de Na ₂ O (%)	0	0,07	0,20	0,34	0,67	1,35	2,02
Contenido de K ₂ O (%)	0	0,06	0,18	0,30	0,60	1,20	1,81

Se pulverizan las disoluciones de calibración en la llama del fotómetro de llama (véase el apartado 5.21). Se pulveriza, en primer lugar, la disolución en blanco y se lleva a cero (0) la aguja indicadora del aparato.

A continuación, se pulverizan las disoluciones de calibración, siguiendo el orden de concentración creciente de alcalinos (2 a 7). Se miden las intensidades del Na₂O a 589 nm y del K₂O a 768 nm. Se construyen las curvas de las intensidades medidas, en función de los contenidos correspondientes de óxido de sodio y de óxido de potasio en las disoluciones de calibración (disoluciones patrones).

18.4 Método operatorio

18.4.1 Cementos con un residuo insoluble que no exceda del 3%

NOTA: Este procedimiento es aplicable a cementos que contienen un contenido de residuo insoluble, determinado de acuerdo al capítulo 9, que no exceda del 3%.

Se pesan $(0,2000 \pm 0,0005)$ g de cemento, con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, en una cápsula de platino (véase el apartado 5.22). Se prepara una suspensión añadiendo 3 ml de agua, se evapora a sequedad después de añadir 20 ml de ácido clorhídrico 1 + 9 (véase el apartado 4.5). Se añade al residuo agua caliente y 2 ml de ácido clorhídrico 1 + 9, y se filtra a través de un papel de filtro (véase el apartado 5.23) en un matraz aforado de 100 ml, que contiene previamente 10 ml de la disolución tampón (véase el apartado 4.94). Se lava el residuo con agua caliente, casi hasta el enrase. A continuación, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se enrasa con agua.

Se mide la disolución en el fotómetro de llama (véase el apartado 5.21). El valor obtenido en la escala junto con las curvas de calibración (véase el apartado 18.3), proporciona los contenidos respectivos de Na_2O y de K_2O , en tanto por ciento respectivamente, no corregidos en el caso en el que se hayan tomado muestras de ensayo diferente de 0,2000 g en masa (véanse los apartados 18.3 y 18.5).

18.4.2 Cementos con un residuo insoluble que exceda del 3%

ADVERTENCIA. Los siguientes procedimientos para evaporación se deben realizar en una vitrina de humos adecuada porque los vapores de ácido sulfúrico (véase el apartado 4.15) y ácido fluorhídrico (véase el apartado 4.10) son peligrosos. Además, se deben utilizar protectores para los ojos y guantes de goma o plástico apropiados cuando se manejen o agiten estos ácidos o sus mezclas.

NOTA: Cuando el contenido en residuo insoluble, determinado de acuerdo con el capítulo 9, exceda del 3%, se debería utilizar el procedimiento que se describe a continuación.

Se pesan, con una exactitud de $\pm 0,0005$ g, $(0,200 \pm 0,0005)$ g de cemento en una cápsula de platino (véase el apartado 5.22). Se hace una pasta con 3 ml de agua y se evapora después de añadir 5 ml de ácido sulfúrico (véase el apartado 4.15) y 15 ml de ácido fluorhídrico (véase el apartado 4.10). Se evapora a sequedad en una lámpara calefactora (véase el apartado 5.25). Se mezcla el residuo con agua caliente y 2 ml de ácido clorhídrico 1 + 9 (véase el apartado 4.5) y se continúa el procedimiento, desde la operación de filtrado en adelante, como se describe en el apartado 18.4.1.

18.5 Cálculo y expresión de los resultados

El contenido de cada óxido alcalino, expresado en tanto por ciento, se calcula para una muestra para ensayo original de 0,2000 g, dividiendo cada valor obtenido, en tanto por ciento, en el apartado 18.4.1 (o en el apartado 18.4.2) por la masa real de la muestra de ensayo y multiplicando por 0,2.

Los resultados se expresan como se describe en el apartado 17.6

18.6 Repetibilidad y reproducibilidad

La desviación típica para la repetibilidad es de:

0,01% para la determinación de Na_2O ;

0,02% para la determinación de K_2O .

La desviación típica de reproducibilidad es de:

0,02% para la determinación de Na_2O ;

0,03% para la determinación de K_2O .