



UNIVERSIDAD DE BELGRANO

Las tesinas de Belgrano

**Facultad de Ciencias Exactas
Licenciatura en Ciencias Químicas**

**Determinación de metales mayoritarios en
monedas argentinas.**

Nº 413

Lucila Agustina Oddi

Tutor: Cecilia Di Risio y Ricardo Crubellati

Departamento de Investigaciones
Setiembre 2010

A mis padres y hermanos.
A la memoria de la Doctora Dora Kitic.

Agradecimientos

A la Doctora Cecilia Di Risio y al Licenciado Ricardo Crubellati por su paciencia, tiempo, ayuda y dedicación, además de ser un ejemplo a seguir en mi futuro desempeño profesional.

Al Laboratorio Químico del Banco Central de la República Argentina por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar los ensayos requeridos, como así también la información estadística para la elaboración de este trabajo y por su ayuda incondicional.

A la Universidad de Belgrano y al Doctor Avelino Porto, que junto al Doctor Marcelo Vernengo y a la Doctora Cecilia Di Risio, fundaron la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y en ella la Licenciatura en Ciencias Químicas.

Al Doctor Hernán Aldana y a la Doctora Claudia Degrossi, por continuar con las actividades en la Universidad y seguir intentando mejorar las diferentes carreras para fomentar una mejora continua y así desarrollar más y mejores profesionales.

A los Profesores que gracias a su dedicación supieron transmitirme sus conocimientos y ser modelos a seguir a partir de su experiencia, sabiduría y consejos.

A la Doctora Silvia González por sus conocimientos, sus consejos y por las horas que pasamos conversando.

Al Personal de la Dirección de Empleos y Pasantías por su cariño, confianza y haberme acercado la oportunidad de trabajar en el Banco Central. Como así también a los empleados administrativos de la sede de Villanueva.

A mi familia por su cariño, compañía y por haberme permitido estudiar en la Universidad de Belgrano, por su contención durante este período y por ser como son.

A mis amigos que me acompañaron durante esta etapa, especialmente por la paciencia que tuvieron y por su apoyo incondicional y a mis compañeros de la facultad con los cuales pasamos muchos días juntos, que recuerdo con mucho cariño por todas las cosas vividas en estos años.

Indice

I. RESUMEN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION.....	7
II. INTRODUCCIÓN.....	7
II.1. Monedas y Acuñación	7
II.1.1. Monedas: Definiciones y Breve reseña sobre el origen de las monedas.....	7
II.1.2. Acuñación: Definición y Principales métodos.....	8
II.1.3. Monedas de curso legal	9
II.2. Principales aleaciones utilizadas.....	12
II.2.1. El Cobre y conceptos generales de aleaciones	12
II.2.2. Bronces al Aluminio.....	13
II.2.3. Aleaciones de Cobre y Níquel	14
II.3. Fundamentos para el control fisico-quimico de las aleaciones presentes en las monedas	14
III. DESARROLLO DEL TEMA.....	15
III.1. MATERIALES Y EQUIPOS.....	15
III.1.1. Materiales y Reactivos	15
III.1.2. Equipos	16
III.2. METODOS.....	16
III.2.1. Técnicas Clásicas	16
A. Electrogravimetría para la determinación de cobre.....	16
B. Determinación de Níquel mediante gravimetría con dimetilglioxima o volumetría con EDTA.....	16
C. Determinación de aluminio por titulación con EDTA.....	17
III.2.2. Método instrumental: Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X	18
III.2.3. Resultados	19
IV. CONCLUSIONES.....	28
V. ANEXOS.....	30
VI. BIBLIOGRAFIA.....	61

I. Resumen y objetivos de la investigación

El presente Trabajo trata sobre el análisis químico de las monedas argentinas de la actual *línea peso* (Nuevo Peso Argentino 1992 - actualidad), sobre la base de la determinación de los principales metales que las componen.

En el mismo se describe la determinación química de los componentes mayoritarios de las monedas de las siguientes denominaciones: veinticinco y cincuenta centavos (\$ 0,25 y \$0,50) y un peso (\$1), que se realiza mediante métodos clásicos de análisis, tales como la *gravimetría*, la *volumetría* y la *electrogravimetría*.

Todas las aleaciones analizadas son en base *cobre*, ya que éste es el componente mayoritario de las monedas y es uno de los determinados en este trabajo, como también el níquel y el aluminio que, conjuntamente, constituyen los principales *macrocomponentes* de las mismas.

Asimismo, se realizó una tarea de recopilación de información, mediante la cual se obtuvieron datos sobre materiales de diferentes proveedores y de distintos analistas.

También se describen los métodos utilizados y cuando dichos métodos se corresponden con una norma particular, se transcribe el texto completo de la misma en la Sección V. ANEXOS. Se adjuntan las tablas donde se detallan los datos obtenidos y su posterior análisis en el Parágrafo 3. Resultados.

Finalmente se enumeran las ventajas y desventajas de cada una de las técnicas y se enuncian las conclusiones, donde se establece cuáles son las más convenientes para la determinación de las monedas.

Las mencionadas determinaciones han sido realizadas íntegramente, en el Laboratorio Químico del Banco Central de la República Argentina. Actualmente la Institución está en proceso de validar la metodología de análisis mediante la técnica de *fluorescencia de rayos x*, ya que se dispone de un equipo recientemente adquirido para tal fin.

Definición de objetivos:

Los Objetivos de este Trabajo Final son:

- Realizar un informe general sobre la determinación cuantitativa de los componentes mayoritarios de las monedas de la actual línea peso.
- Analizar los datos obtenidos de los ensayos practicados para cada elemento, con vistas a realizar la correspondiente validación de la metodología analítica para las determinaciones por medio del equipo de fluorescencia de rayos X, cuando el mismo esté disponible para su uso.

II. Introducción

II.1. Monedas y acuñación

II.1.1. Monedas.

Definiciones:

1. f. *Pieza de oro, plata, cobre u otro metal, regularmente en forma de disco y acuñada con los distintivos elegidos por la autoridad emisora para acreditar su legitimidad y valor, y, por ext., billete o papel de curso legal.*
2. f. *Econ. Instrumento aceptado como unidad de cuenta, medida de valor y medio de pago.*
3. f. *Econ. Conjunto de signos representativos del dinero circulante en cada país.* (Diccionario de la Real Academia Española)

Breve reseña sobre el origen de las monedas:

Los primeros hallazgos de monedas provienen de la región de Asia Menor, más precisamente de Lidia (donde hoy se encuentra Turquía). Las primeras encontradas datan del siglo VII a.C y son las monedas de electrón, formadas por una aleación de oro y plata que llevaban el sello del león del Rey como estampado. Luego se difundieron por China y a la antigua Grecia y posteriormente fueron adoptadas por todas las civilizaciones.



La palabra moneda viene del latín “*moneta*” y tiene relación con el apodo de la Diosa Juno, cuyo templo en Roma era utilizado para acuñar las monedas.

Leonardo Da Vinci estudió sobre la fabricación de monedas e intentó sustituir el martillazo en caliente de las monedas extraídas de lingotes metálicos, por la producción de discos metálicos lisos, que presentaban el espesor deseado. De esta manera, construyó, en una sola máquina y utilizando unos punzones especiales, las dos operaciones de corte y acuñación, con la Ceca del Vaticano.

El desarrollo monetario favoreció el aumento de los intercambios mercantiles, ya que, antes de su utilización, se usaba el trueque o intercambio de bienes o elementos.

II.1.2. Acuñación.

Definición:

La acuñación es el proceso por el cual se sella o imprime con un cuño o troquel sobre una superficie metálica. Para el caso de las monedas, es el procedimiento necesario para la emisión y diferenciación de las mismas, en el cual se imprime sobre los distintos cospeles.



Imagen 2: Cospeles. Fuente:

http://terrasala.com/Coleccion/Monedas_esp/moneuro/monedas_euro_index.html

La acuñación es una de las características que definen a las monedas y la más fácil de reconocer, ya que es una propiedad visual en la cual se observa el valor de las mismas.

Principales métodos de Acuñación:

A) Acuñación a Martillo:

Hasta mediados del siglo XVI, se utilizaba esta técnica para acuñar. Todo el proceso se realizaba en un pequeño recinto donde el hornacero o capataz de hornaza era la mayor autoridad, quien además contribuía con las herramientas necesarias y contrataba al grupo de operarios requeridos.

La hornaza estaba dividida en cuatro sectores totalmente conectados, que se detallan a continuación:

- La hornaza propiamente dicha, en donde se realizaba la fundición del metal, el moldeado del mismo con martillos, el corte y el recocido de los cospeles.
- Sala de blanquición, en donde se sometía a los cospeles a un lavado químico donde se les extraían las marcas y ralladuras y también se le daba el brillo característico.
- Oficina de talla, recinto en donde se construían los punzones y se grababan los cuños correspondientes.
- El portal, en donde se producía la amonedación, o sea, en donde se acuñaban las monedas con martillos.

B) Acuñación a Rodillo:

Este tipo de acuñación contaba con un rodillo similar al utilizado para laminar los rieles de metales, necesarios para la fabricación de cospeles. La única diferencia que presentaban estos rodillos es que éstos iban conectados al molino para girar al mismo tiempo. Además tenían grabado el diseño a acuñar en la moneda. Era de fundamental importancia la calibración de los rodillos para favorecer su ubicación en la plancha metálica, ya cada rodillo presentaba una de las caras a acuñar.



Imagen 3: Rodillo de la Ceca de Augsburg (Alemania). Fuente: www.segoviamint.org.

C) Acuñación en Prensa de Volante:

Donato D'Angelo Bramante fue el primero en diseñar una prensa de volante para acuñar medallas en el año 1508. Aproximadamente 30 años después, otro florentino, Benvenuto Cellini, utilizó esa técnica para acuñar monedas. Los primeros volantes diseñados no lograban producir la fuerza requerida para acuñar grandes piezas. A principios del siglo XVII, se empezaron a diseñar e instalar en las principales ciudades de Europa volantes mucho más grandes.

El volante se diseñaba en un bloque de bronce y estaba constituido por una maciza plataforma conectada a dos piezas verticales o pilares que formaban parte del armazón o castillo de la prensa y dos o más puentes o segmentos en sentido horizontal, que se colocaban en el medio de ellos para unirlos y mantener la estructura del sistema.

En cada pilar había un orificio que coincidía con el centro de la base. Por dichos agujeros pasaban los alambres que se conectaban a grandes bolas de plomo. Dentro de la plataforma, justo en el medio se encontraba una pieza metálica donde se introducía uno de los troqueles que quedaba fijo y encima el cospel a acuñar. El otro troquel era móvil y bajaba por la fuerza que realizaban los alambres.



Imagen 4: Volante de Pamplona. Fuente: www.segoviamint.org.

D) Acuñación en Prensas Modernas:

Después de la Revolución Industrial y el desarrollo de la máquina de vapor, comenzaron a utilizarse prensas automáticas que se acoplaban a un eje capaz de soportar varias máquinas a la vez. A partir de 1817, se construyeron máquinas volantes motorizadas diseñadas por Ulkhorn. El modelo "Knucle Press" se volvió muy común en las casas de moneda de todo el mundo.

Thonallier diseñó en 1830 una versión modificada de la prensa de Ulkhorn, que se construyó en Barcelona por la Maquinista Terrestre y Marítima en 1841. Todas las máquinas contaban con alimentación automática de cospeles.



Imagen 5: Prensa automática de acuñar monedas. Fuente: www.segoviamint.org

II.1.3. Monedas de curso legal en la República Argentina.

Actualmente, la Nueva Línea Peso vigente desde la reforma de 1992 tiene las siguientes denominaciones para las monedas: 1 centavo, 5 centavos, 10 centavos, 25 centavos, 50 centavos y 1 peso. La mayoría de ellas presentan más de una versión y para el caso de las \$0,05 y \$0,25 existe una versión plateada de las mismas.

En las imágenes que se muestran a continuación se describe la manera correcta de leer las monedas. (Imágenes extraídas de la página de La Sociedad del Estado Casa de Moneda de la República Argentina) □






Imagen 6: Forma de leer las monedas. Fuente: <http://www.camoar.gov.ar/LeerMonedas.htm>

En la tabla 1 se muestran imágenes de las actuales monedas de la línea Peso y la descripción de su acuñación.

Tabla 1. Monedas de la actual línea Peso.

Denominación	Descripción.
	<p>Anverso: ramas de laurel unidas, rodeando la frase "En Unión y Libertad"</p> <hr/> <p>Reverso: El valor en número, la palabra "centavo" y el año de acuñación</p>
	<p>Anverso: Se inscriben las leyendas "República Argentina" y "En Unión y Libertad" y el Sol Patrio de 32 rayos.</p>
	<p>Reverso: El valor en número, la palabra "centavos" y el año de acuñación.</p>
	<p>Anverso: Se inscriben las leyendas "República Argentina" y "En Unión y Libertad" y Escudo Nacional</p> <hr/> <p>Reverso: El valor en número, la palabra "centavos" y el año de acuñación.</p>
	<p>Anverso: Se inscriben las leyendas "República Argentina" y "En Unión y Libertad" y el Cabildo de Buenos Aires.</p>

	<p>Reverso: El valor en número, la palabra “centavos” y el año de acuñación</p>
	<p>Anverso: Se inscriben las leyendas “República Argentina” y “En Unión y Libertad” y la Casa de Tucumán.</p> <p>Reverso: El valor en número, la palabra “centavos” y el año de acuñación.</p>
	<p>Anverso. Núcleo: Réplica del anverso de la primer moneda patria, con la leyenda “En Unión y Libertad”, la ceca de Potosí, conformada por las letras “P” “T” y “S” superpuestas, la letra “J” del ensayador José Antonio de la Sierra, supervisor de la acuñación de esta moneda, “8S” (8 scutum) correspondiente al valor de la moneda, y “1813”, año de acuñación.</p> <p>Anverso. Anillo: Se inscriben las leyendas “República Argentina” y “Primera Moneda Patria”.</p> <p>Reverso. Núcleo: Réplica del anverso de la primer moneda patria, con el Sol Patrio de 32 rayos rodeado por la leyenda “Provincias Del Río de la Plata”.</p> <p>Reverso. Anillo: El valor en letras, el año de acuñación y dos ramas de laurel a sus lados.</p>

II.2. Principales aleaciones utilizadas

II.2.1. Elementos componentes: el Cobre y conceptos generales de aleaciones.

El cobre es el elemento de símbolo Cu y de número atómico 29. Industrialmente es uno de metales más utilizados. Presenta una coloración rojiza y es maleable, dúctil y buen conductor de la electricidad.

Para medir la conductividad eléctrica relativa del cobre se utiliza la unidad conocida como % IACS (*International Annealed Cooper Standard*, Estándar Internacional de Cobre no Aleado) definida por la

Comisión Electrotécnica Internacional¹ en el año 1913, en Francia; en donde se describe como 100 % IACS a la conductividad eléctrica de un patrón que corresponde a *hilo de cobre de 1 metro de longitud y un gramo de peso, que da una resistencia de 0,15388 Ω a 20 °C.*

El cobre se combina con otros elementos para formar aleaciones. Las aleaciones son soluciones en estado sólido de uno o más metales. En general, en presencia de mercurio las mismas se conocen como *amalgamas*.

De acuerdo con la cantidad de elementos utilizados para la formación de las aleaciones se conocen como binarias, ternarias o cuaternarias. En general el agregado de solutos modifica algunas de las propiedades físicas del elemento utilizado como solvente, por ejemplo, la dureza, que en general es menor para los metales puros que para las aleaciones, y la resistencia a la tracción, que aumenta cuando se le agregan por lo menos dos metales a un elemento puro.

La conductividad térmica es menor que la de los metales solos, al igual que la conductividad eléctrica.

Para el caso de la resistencia a la corrosión, los metales que presentan impurezas presentan más facilidad para ser atacados por agentes atmosféricos.

Las primeras aleaciones de cobre datan de la era de Bronce.

A través de los siglos, se fue aprendiendo a refinar los metales hacia un estado más puro y formando aleaciones de estos metales para formar productos más útiles y con mejores características.

Como las técnicas mejoraron, aumentaron las aleaciones de cobre y se volvieron más complejas también.

Cada fabricante creó un sistema de denominaciones aplicables de manera específica a sus aleaciones, dificultando la obtención de productos similares.

A partir de 1960, la industria del cobre adoptó un número de tres cifras para identificar los diferentes tipos de aleaciones. Éste resultó deficiente especialmente para los bronce al aluminio, ya que se representaban con un número de cuatro cifras al igual que el resto de las aleaciones de aluminio. A los efectos de aplicar un sistema de nomenclatura internacional para las aleaciones más comunes, en los Estados Unidos, la UNS (Unified Numbering System) y en Europa, la ISO (International Standards Organization) desarrollaron sistemas de identificación estandarizados.

La designación de la UNS terminó también adoptándose en *The American Society for Testing and Materials (ASTM)* y *The Society of Automotive Engineers (SAE)*. La denominación se basaba en el agregado de una letra para favorecer la identificación del compuesto. (Por ejemplo: C86300). La letra inicial de este sistema designa el metal puro o el tipo de aleación en donde ese compuesto es el mayoritario.

El sistema utilizado por la ISO se basó en describir la composición de la aleación y los elementos incluidos en la misma. (CuAl 8).

II.2.2. Bronces al Aluminio

Las aleaciones de cobre con estaño, cinc, aluminio, antimonio o fósforo se conocen como bronce. Las propiedades de las aleaciones varían de acuerdo a su contenido de cobre.

Las aleaciones de cobre – aluminio se conocen como bronce al aluminio y contienen entre 2 y 15 % de este elemento, y también pueden estar compuestas por otros elementos. Generalmente la denominación, según la UNS, de estas aleaciones está incluida en el siguiente rango: desde C60000 hasta C64500.

Las aleaciones cuya concentración de aluminio es inferior al 9%, se encuentran como una solución alfa sólida después del enfriamiento, por lo que se las considera monofásicas. Presentan además buena ductilidad en frío, por lo que pueden conseguirse en forma de láminas. En general tienen muy buena resistencia a la corrosión atmosférica.

Algunas aleaciones de bronce al aluminio, contienen como máximo un 6% de níquel que generalmente se usa para prevenir el fenómeno de pérdida de Aluminio por corrosión que se conoce como dealuminización. Tiene las funciones adicionales de estabilizar la aleación y ayudar a controlar las propiedades de recocido.

Las utilizadas en la fabricación de monedas argentinas son CuAl8 y CuAl6Ni2. Ambas aleaciones son de color dorado.

La denominada *Bronce al aluminio 8*, presenta una conductividad eléctrica de 16 % IACS, una fuerte resistencia a la tracción (aproximadamente de 480 MPa), y se encuentra disponible como alambres y cables.

Las monedas de \$0,25 y \$0,50 están compuestas por esta aleación, y también las antiguas monedas de \$0,05 y \$0,10. (Norma IRAM 786, Anexo I, página 48)

1. "La Comisión Electrotécnica Internacional (CEI) es la organización internacional que elabora y publica normas internacionales sobre todas las tecnologías relacionadas con la electrotecnia y la electrónica. La misión de la CEI es fomentar, por medio de sus miembros, la cooperación internacional en todas las cuestiones de normalización electrotécnica y disciplinas asociadas, como la evaluación de la conformidad con las normas." (Organización Mundial de la Salud: <http://www.who.int/peh-emf/project/intorg/es/index2.html>)

Presentan un color dorado intenso y su composición aproximada es 92 % de cobre y 8% de aluminio.

La aleación *Bronce al aluminio – Níquel*, presenta en general una conductividad de 13 % IACS. Esta aleación se usa principalmente en los elementos monetarios.

Se utiliza en la fabricación del núcleo de las monedas de \$1.

Las monedas o cospeles de \$1 están formadas por dos partes metálicas de distintas aleaciones que se encastran por un proceso en el que se las somete a alta presión y ambas piezas encajan perfectamente. La parte externa se la conoce como anillo por su forma y la parte central se la conoce como el núcleo.

Tiene un color dorado pálido por la presencia de níquel y su composición aproximada es la siguiente: cobre 92%, aluminio 6% y 2% de níquel.

II.2.3. Aleaciones de Cobre y Níquel

Otra clase de aleaciones moldeadas o trabajadas es la que corresponde a la serie C70000, que se refiere a las aleaciones cobre-níquel. Esta serie se divide en dos:

- 1) Cuproníquel (C70100 – C72900)
- 2) Cobre-Níquel-cinc (C73200 – C79900)

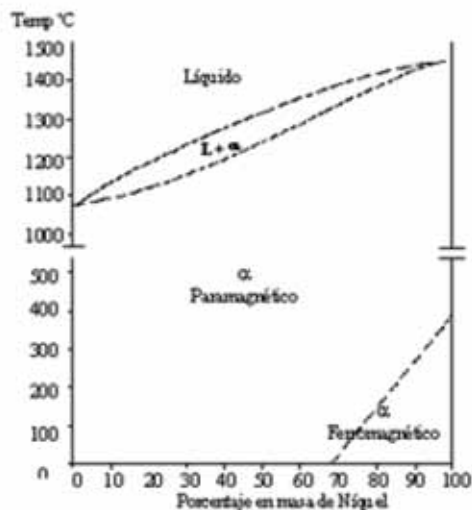


Imagen 7: Diagrama de fases del níquel y el cobre.

Fuente: <http://www2.ing.puc.cl/icm cursos/metalurgia/apuntes/cap7/73/>

Debido a la alta solubilidad que presentan entre sí los componentes de los cuproníqueles en la fase sólida, se pueden obtener aleaciones en un amplio rango de concentraciones. En la figura se muestra el diagrama de fases del níquel y el cobre².

El color de estas aleaciones depende del porcentaje de níquel presente, y va desde el rojo del cobre puro, hasta un color casi blanco, cuando presenta casi un 30% de Ni.

El agregado de níquel aumenta la resistencia a la tracción y disminuye la elongación.

Generalmente las aleaciones de níquel presentan alta resistencia a la corrosión, sobre todo al agua de mar, poca sensibilidad a la corrosión bajo tensión y presentan muy baja conductividad térmica y eléctrica.

Principalmente estas aleaciones se utilizan en intercambiadores de calor, sobre todo los que trabajan con agua de mar y además se usan para la fabricación de monedas.

Se conforman bien en frío y se sueldan bien si tienen una pureza bien controlada.

Para la elaboración de monedas la más utilizada es CuNi25 (C71300).

Ésta presenta un color plateado intenso, en general su conductividad es de aproximadamente 5 % IACS.

Los anillos de las monedas de \$1 se producen con esta aleación. Al igual que las monedas conmemorativas y las antiguas monedas plateadas de \$0,05 y \$0,25. (Norma IRAM 787, Anexo II, página 57)

Su composición aproximadamente es 75 % de cobre y 25 % de níquel.

En este trabajo sólo se evaluarán las monedas de \$0,25 doradas, las de \$0,50 y las de \$1 correspondientes a los años 2007, 2008 y 2009.

II.3. Fundamentos para el control fisicoquímico de las aleaciones presentes en las monedas

Todas las aleaciones mencionadas presentan una especificación en la que se detallan condiciones para las distintas propiedades físicas y químicas de las mismas, por lo que requieren ser controladas mediante diversos ensayos para comprobar que los resultados obtenidos de las muestras analizadas cumplan con lo solicitado.

En general se requiere que los productos presentados tengan un porcentaje de impurezas menor al 0,6% aproximadamente y éstas se componen en su mayoría, por hierro, manganeso, cinc, estaño, plomo y silicio. Si se produce algún cambio en la composición de las aleaciones descritas anteriormente o un aumento en el porcentaje de las impurezas, se modifican entre otras cosas, algunas de sus propieda-

2. Fuente : <http://www2.ing.puc.cl/icm cursos/metalurgia/apuntes/cap7/73/>

des físicas. Esto es importante sobre todo para las máquinas expendedoras, ya que las mismas utilizan parámetros físicos para reconocer la veracidad de las monedas y su valor nominal, como por ejemplo la conductividad eléctrica, que se altera al mínimo cambio de composición.

También se requiere conocer la composición química para poder utilizarla como referencia frente a las falsificaciones, ya que es muy común que se presenten otras aleaciones como latón o alpaca o las mismas pero de diferente concentración.

Por lo descripto anteriormente, o por el costo mismo de los metales, donde el níquel es el que presenta mayor valor, se requiere controlar tanto física como químicamente los productos recibidos.

III. Desarrollo del tema

Este capítulo del trabajo está estructurado abarcando los siguientes temas principales: primero se mencionan los materiales, equipos y reactivos utilizados para las diferentes técnicas. Luego se desarrollan los métodos usados, se hace una descripción de los tradicionales utilizados en el laboratorio y se explica brevemente la teoría del equipo instrumental a validar (Equipo de Fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda). Por último, se incluyen los datos obtenidos en las determinaciones realizadas, separados por proveedor y por denominación, además se describe brevemente la manera en que se realiza el muestreo de cada partida y se agregan los datos obtenidos al realizar un ensayo de recuperación con los metales puros por ausencia de los materiales de referencia.

III.1. MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS.

III.1.1. Materiales y Reactivos.

Reactivos utilizados en las diferentes técnicas:

- Solución de HNO_3 (c).
- Solución de H_2SO_4 (c).
- Agua calidad reactivo.
- Solución de EDTA 0,1M Merck (Factor 1 ± 0.002).
- Solución de EDTA 0,01 M Merck (Factor 1 ± 0.002).
- Solución de ZnSO_4 0,1M Merck (Factor 1 ± 0.002).
- Solución alcohólica de Dimetilglioxima al 1 %.
- Solución de anaranjado de Xilenol.
- Solución de murexida.
- Acetato de Sodio.
- Solución de NH_3 (c).
- Solución de NH_3 (1+1).
- Solución HCl (1 +1).
- Solución de Buffer de pH 10.

Materiales de laboratorio:

- Vaso de precipitados de 250 mL.
- Vaso de precipitados de 100 mL.
- Vaso de precipitados de 50 mL.
- Pipeta Pasteur de 3 mL.
- Matraz de 250 mL.
- Matraz de 100 mL.
- Pipeta de 25 mL de doble aforo.
- Pipeta de 50 mL de doble aforo.
- Bureta de 50 mL.
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Crisol de placa filtrante de poro N° 4.
- Desecador.
- Varillas Indicadoras de pH universal de 0-14 de Merck.
- Espátulas.
- Varillas de vidrio.

III.1.2. Equipos

Se detallan los equipos utilizados:

- Balanza analítica (Precisión 0,0001 g)
- Balanza granataria.
- Estufa.
- Electroanalizador.
- Bureta digital de 50 mL.
- Bomba de vacío.
- pHmetro.

III.2. Métodos.

III.2.1. Técnicas clásicas.

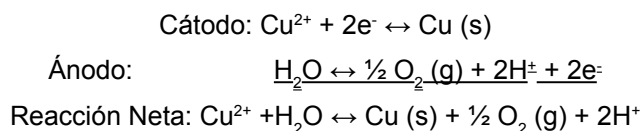
Todos los procedimientos detallados a continuación son los utilizados en el Banco Central de la República Argentina para la determinación de esos elementos.

A. Electrogravimetría para la determinación de cobre.

"El análisis electrogravimétrico se basa en depositar electrolíticamente el analito en forma de sólido sobre la superficie del electrodo. El aumento de masa del electrodo nos indica cuanto analito había presente"³.

Un metal generalmente se deposita en el cátodo. Para que la deposición ocurra, el potencial de la solución-cátodo tiene que ser mayor que el potencial de metal-solución. Los potenciales del cátodo y del ánodo requeridos se pueden estimar de la ecuación de Nernst. Una vez que se inicia la electrólisis⁴, el potencial del cátodo comienza a ser cada vez más negativo a medida que disminuye de la concentración del ión. El potencial aplicado tiene que ser mucho más grande que el potencial del cátodo para lograr una electrodeposición continua y lograr que todo el analito se deposite en el electrodo antes que los potenciales se igualen.

En este caso, en el cátodo ocurre la deposición del cobre metálico y la reacción que ocurre en el ánodo es la descomposición del agua, según las reacciones descriptas a continuación:



Para la cuantificación del cobre se pesan aproximadamente entre 350 y 400 mg de muestra, con una precisión no menor a 0,0001 g y se atacan con solución de HNO₃ (c), hasta disolución total. Luego se calienta hasta la eliminación de los vapores nitrosos (aparición de humos blancos). Se le agregan aproximadamente 100 mL de agua calidad reactivo y 20 gotas de solución de H₂SO₄ (c). Después, se coloca la solución en el electroanalizador durante dos horas a menos de 4V para evitar la deposición de níquel en el electrodo. Una vez terminada la electrólisis, se extrae el cátodo sin cortar el paso de corriente, se enjuaga el electrodo con abundante agua y se lo sumerge en alcohol etílico, se seca en la estufa a 100 °C durante 5 minutos aproximadamente, se deja enfriar en el desecador y se pesa. Por diferencia de peso, se obtiene el porcentaje de cobre de la muestra analizada. (Según norma IRAM 640, Anexo III, página 61)

B. Determinación de Níquel mediante gravimetría con dimetilglioxima o volumetría con EDTA.

Gravimetría con Dimetilglioxima

La Dimetilglioxima fue descubierta por Tschugaeff y Brunch, y se aplicó para la determinación del Níquel en acero. Feigl descubrió que el complejo coloreado de Ni-DMG⁵ se formaba cuando el Ni se oxidaba a Níquel (IV) con un agente oxidante como bromuro y luego se trataba con dimetilglioxima.

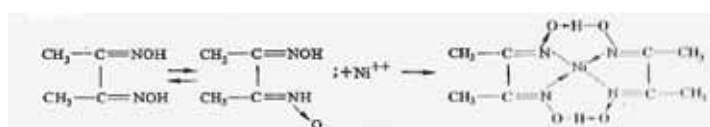


Imagen 8: Reacción de Ni – DMG
Fuente: Analytical Chemistry of Nickel

3. Harris, Daniel; "Química Analítica Cuantitativa", Página 443.

4. Se le agrega energía eléctrica para que la reacción ocurra que no es espontánea en ese sentido de reacción. El análisis electrogravimétrico es un tipo de reacción electrofítica.

5. Ni- DMG: Níquel – Dimetilglioxima

Uno de los protones de la dimetilglioxima se reemplaza por un equivalente del ión metálico. Dos moléculas de dimetilglioxima reaccionan con Ni (II) para producir un voluminoso precipitado. Esta precipitación se lleva a cabo en una solución amoniacal; en presencia de citrato o tartrato, que es necesario para complejar iones metálicos como aluminio y hierro, que forman hidróxidos insolubles al pH de la precipitación de níquel.

El precipitado generalmente es voluminoso y amorfo. El complejo Ni – DMG es soluble en ácidos minerales, en soluciones fuertemente alcalinas y en presencia de cianuro. Puede disolverse también en solventes orgánicos como alcohol, éter, entre otros.

Una de las limitaciones de la dimetilglioxima es su limitada solubilidad en agua (0,4g/l), por lo que la solución se debe preparar en un medio alcohólico.

Una vez eliminado el cobre de la solución proveniente de la electrodeposición, se le agrega ácido tartárico para complejar el hierro y aluminio, se agrega solución de NH_3 hasta neutralidad y luego se calienta hasta casi ebullición. Luego se agrega la solución de Dimetilglioxima al 1% en solución alcohólica. Se realiza la digestión durante media hora. Luego se filtra al vacío en un crisol de placa filtrante de poro N° 4. Se coloca el crisol en la estufa durante dos horas a 110 °C y se calcula el porcentaje de níquel por diferencia de peso. (Según norma IRAM 60 303, Anexo IV, página 74)

Volumetría con EDTA

Los métodos volumétricos generalmente se usan para las macrodeterminaciones en los distintos materiales. El punto final se determina mediante el uso de indicadores complejométricos.

EDTA

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y su sal disódica (también conocida como EDTA) se utilizan para determinar la concentración de níquel y de aluminio directa o indirectamente.

En los métodos directos, el metal se titula con una solución estándar de EDTA y el punto final se determina por indicadores como murexida o anaranjado de xilénol.

Los métodos indirectos implican una titulación por retorno. Como muchas reacciones complejométricas son lentas, otros iones pueden interferir o el metal puede precipitar, se titula a un pH determinado.

En muchos casos, se agrega un exceso conocido de EDTA y luego se determina por retorno, titulándolo con una solución estándar de un metal o una solución de referencia.

El EDTA es un reactivo poco selectivo, ya que compleja todos los iones metálicos di y trivalentes. Estas condiciones especiales generan la necesidad de incrementar la selectividad de la reacción. Una manera es ajustando el pH, lo que genera que muchos iones van a titularse sin interferencia en matrices alcalinas o débilmente ácidas. Otra manera es enmascarando algunos elementos con agentes complejantes que tengan mayor constante de formación que la que forma el EDTA con el metal interferente.

Determinación del níquel

Una vez eliminado el cobre de la solución, se le agrega ácido tartárico para complejar el hierro y el aluminio y se lleva a volumen. Se toma una alícuota y se agrega solución de NH_3 (c) hasta pH 10. Se agregan 2 mL de buffer de pH 10 y se calienta a 60 °C. Se titula con una solución de EDTA 0,01 N, utilizando murexida como indicador hasta que pase de amarillo a violeta. Se realiza por duplicado o triplicado.

C. Determinación de aluminio por titulación con EDTA.

(Esta técnica se basa en el método de Merck para determinar Al y Fe por complejometría.)

Este método fue extraído de la Guía de Merck, en donde se detallan diferentes volumetrías por formación de complejos, utilizando EDTA como quelante. Se describen técnicas para determinar los cationes más comunes, como el aluminio, el cobre, el calcio, el magnesio, el níquel, el hierro, el manganeso, entre otros. Además, se detallan los métodos para analizar matrices con más de un analito. Para el caso del aluminio, el mismo se determina conjuntamente con el hierro por titulación complejométrica por retorno. Luego se descuenta el hierro por titulación con ácido salicílico como indicador.

La volumetría por formación de complejos por retroceso se basa en la adición de EDTA en exceso, y ese exceso es el que se titula contra una solución de ión metálico de referencia. En general se requiere que el metal utilizado como titulante no desplace al analito del complejo con EDTA, por lo que el mismo tiene que presentar una constante de formación menor a la del analito con el complejante. Esta técnica se usa para los casos en que el ión buscado precipita en ausencia de EDTA por las condiciones de la reacción, porque reacciona muy lentamente con el quelante o porque bloquea al indicador colorimétrico.

Una vez que se ha eliminado el cobre de la solución, la misma se lleva a 250 mL. Se toma una alícuota de 50 mL y se la coloca en un Erlenmeyer de 250 mL. Luego, se le agregan 10 mL de solución de EDTA

0,1 M, Se calienta hasta ebullición para que el aluminio reaccione con el EDTA. Se le adiciona acetato de sodio hasta pH 5. Se titula el excedente de EDTA con solución de $ZnSO_4$ 0,1M, utilizando anaranjado de xilenol como indicador, hasta que vire de naranja a rojo. Esta operación se realiza por duplicado o triplicado.

III.2.2. Método Instrumental: Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.

Al igual que otras técnicas instrumentales de espectroscopía óptica, la de Rayos X se basa en la medición de absorción, emisión, difracción, dispersión o fluorescencia de la radiación electromagnética. Los más comunes para la determinación cuali-cuantitativa de los elementos que presentan mayor número atómico que el sodio, son los de absorción y fluorescencia.

Durante las últimas décadas, la espectrometría de fluorescencia de rayos X se convirtió en una técnica muy poderosa y útil para aplicar en control de calidad.

Este método tiene algunas limitaciones pero estas pueden reducirse o evitarse fácilmente. Muchas de las ventajas son la velocidad de análisis, que es un método no destructivo, cubre un amplio rango de concentraciones y la fuente de excitación es muy estable. Esto permite la posibilidad de análisis continuos.

La fluorescencia de Rayos X puede producirse por irradiación con Rayos X primarios. Los electrones de las capas internas de energía, generalmente *K*, *L* y *M*, son excitados desde los átomos y reemplazados por los de las capas externas, que presentan menor energía, lo que va acompañado de la emisión característica del espectro de Rayos X. Las longitudes de onda de la radiación de fluorescencia de Rayos X son características del átomo emisor porque las energías de transición involucradas dependen de las fuerzas de la vinculación entre núcleos atómicos y electrones. La intensidad de la radiación de fluorescencia es función del número de átomos involucrados.

Este método permite la determinación química tanto cuantitativa como cualitativa.

Existen dos clases de equipos: fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda y el otro dispersivo en energía.

Fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda

La muestra se irradia con Rayos X primarios provenientes de un tubo de Rayos X y se obtiene la radiación fluorescente. Se requiere utilizar un tubo emisor debido a la pérdida de energía que sufre el haz de Rayos X por dispersión. La radiación se colima en el plano de la superficie del cristal por dispersión o difracción entre las longitudes de onda que lo componen y luego, a través de un fino colimador se logra detectar y medir mediante los compuestos electrónicos del equipo. Existen dos tipos de cristales en los equipos mencionados: el plano descrito anteriormente y el curvo. El segundo tipo cuenta con un cristal con una curvatura en donde la radiación pasa a través de una ranura que la focaliza en el círculo y en la superficie curvada del cristal. En ambos casos, los rayos son difractados de acuerdo con la ecuación de Bragg y las longitudes de onda seleccionadas son enfocadas hacia la ranura de salida en el círculo de detección.

En las siguientes imágenes se muestran unos esquemas del equipo descritos, en donde se observan los dos tipos de cristales mencionados, el plano y el curvo.

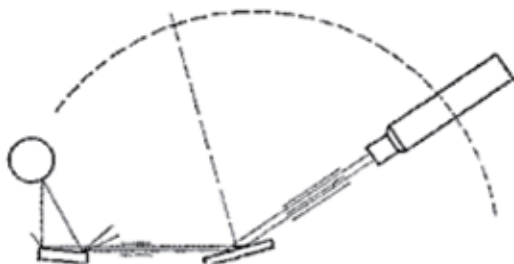


Imagen 9: Espectrómetro de cristal plano

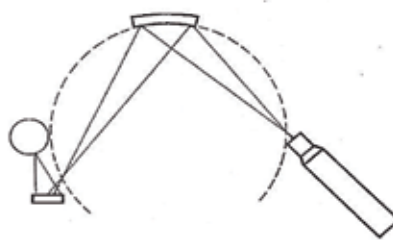


Imagen 10: Espectrómetro de cristal curvo

Fuente: Analytical Chemistry of Nickel

En ambos equipos, el colimador, el cristal y el detector son colocados de manera que se puedan mover a través del arco del círculo de escaneo del espectro de Rayos X mientras se mantenga la ecuación de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación que es difractada en el ángulo θ , a través de la superficie del cristal d y n es el orden de difracción.

Fluorescencia de Rayos X dispersivo en energía

Estos equipos presentan una fuente policromática, que puede ser un material radiactivo o un tubo de Rayos X, un soporte para colocar la muestra, un detector semiconductor y algunos componentes electrónicos que se utilizan para discriminar la energía.

Las principales ventajas de este tipo de equipos son la sencillez de su funcionamiento y el hecho que no presentan partes móviles en los componentes de excitación y detección del espectrómetro. Además no presentan colimadores ni el cristal difractor, y la muestra está mucho más cerca del detector, con lo cual la energía que recibe el detector es mucho mayor. Por esta razón se favorece la utilización de fuentes más débiles como tubos de Rayos X de baja potencia o materiales radiactivos, por lo que es menos probable que dañen la muestra analizada. Además los equipos de emisión de energía son más económicos. La desventaja más importante frente al dispersivo en longitud de onda, es que este último presenta mayor resolución y más bajo límite de detección, por lo que permite determinar analitos en bajas concentraciones o analizar elementos trazas.

Aplicaciones y limitaciones del método

La espectrometría de fluorescencia de Rayos X se aplica generalmente de forma similar a las espectroscopías ópticas de emisión. Se irradian materiales de referencia (muestras que fueron estudiadas por otros métodos o materiales de referencia certificados) y se determina la intensidad de la radiación emitida medida a través de un detector de pulsos (cuentas por segundo) o con un detector de voltaje. Para cada elemento, las intensidades están relacionadas con las concentraciones de acuerdo con las curvas de calibración pertinentes. Una muestra de concentración desconocida de similar matriz puede ser analizada para determinar su concentración elemental de acuerdo a la intensidad de su emisión fluorescente.

Las principales ventajas del método son que presenta un espectro en donde las interferencias de líneas espectrales son poco probables, es un método no destructivo y puede analizar distintos tipos de muestras que pueden presentar distintas formas y tamaños, además de analizar líquidos, sólidos y polvos. La velocidad del método, la veracidad y la precisión son otras de sus importantes ventajas.

Las limitaciones de la espectrofotometría de fluorescencia de Rayos X están relacionadas con la longitud de onda y con la absorción másica. Los elementos más livianos son los que presentan más dificultad para ser analizados debido al efecto llamado *emisión Auger*, que produce que la intensidad de la fluorescencia se reduzca. Para su determinación se requiere trabajar en atmósferas especiales como de nitrógeno, helio o vacío. Se producen efectos de interferencia por la absorción másica, que tiene relación por ejemplo con la absorción primaria y la emitida por la fluorescencia emitida por otro elemento. La conservación de la matriz, la dilución de la muestra o correcciones matemáticas pueden ser requeridas para minimizar esos efectos.

II.2.3. Resultados

A continuación se anexan las tablas con los datos recopilados.

Para el presente trabajo, se obtuvieron muestras de 3 proveedores para cada denominación, que se informarán como Proveedor A, B, C, para cada una de ellas. Se recibió una cantidad definida de cada una de las muestras que fueron entregadas en diferentes partidas. Cada lote fue analizado considerándolo como una unidad. Una vez que arribó esa partida, se realizó el muestreo correspondiente que se describe a continuación. Generalmente, las monedas y cospeles se reciben en bolsas cerradas herméticamente, que vienen dentro de tambores de un color determinado para cada denominación. Cada tambor a su vez, debe incluir el número del mismo, además de la denominación y otros datos solicitados para su identificación. Para el muestreo, se abren cuatro de esos tambores al azar y se extraen veinticinco monedas de cada uno. Después de haber concluido el procedimiento antes detallado, se realiza un acta en la que se detallan los números de los tambores abiertos. El tamaño mínimo de muestra requerida es de 100, ya que, el peso de cien unidades es una de las especificaciones exigidas. En caso que se haya recibido una partida pequeña, se procede a abrir sólo 2 tambores y se extrae la muestra de 100 pertinente. Para el caso inverso en que la partida sea de una cantidad mayor a la recibida en promedio, se abren 8 tambores y en este caso se obtienen 200 monedas. Siempre se conserva la aleatoriedad del muestreo y se obtiene una muestra representativa del lote.

Generalmente en el laboratorio se analizan químicamente de una a cuatro muestras. Los datos expresados en las tablas corresponden a esas determinaciones. En cada tabla se detalla la partida analizada, el proveedor y las concentraciones de los macrocomponentes expresadas como porcentaje de las mismas. A la vez se les calculó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación porcentual. Las determinaciones fueron realizadas por varios analistas y en el caso del níquel, el mismo se determinó utilizando dos métodos distintos, según el momento de análisis (gravimetría y volumetría con EDTA). Los

métodos utilizados para el ataque químico de la muestra son los desarrollados anteriormente.

A continuación se describen, a modo de ejemplificar lo antes mencionado, algunas de las partidas recibidas incluidas en las distintas tablas que aparecen a partir de la página 3:

- En la tabla 2 se enumeran las partidas recibidas por el proveedor A y su correspondiente fecha de arribo al laboratorio. La partida recibida el día 02/02/2007 de dicho proveedor, se la consideró la primera partida. Como consecuencia del arribo de más de la cantidad estipulada, se procedió a tomar una doble muestra, por lo que se separaron 200 cospeles para acuñar monedas de \$1 para su futuro análisis en el Laboratorio Químico. Los tambores abiertos para dicho muestreo fueron los siguientes: 11 - 14 - 24 - 26 - 53 - 54 - 79 - 81. Debido a que generalmente los tambores venían en *pallets* que contenían dos o cuatro de ellos, su muestreo y separación se volvió más complicado por lo que si bien se conservó la aleatoriedad y representatividad del mismo, se dificultó conseguir numeraciones muy separadas.

Una vez en el laboratorio, la totalidad de la muestra fue analizada pero químicamente se analizaron 4 muestras: 11- 26 - 54 - 81. Como se mencionó antes, los cospeles de \$1 presentan las siguientes aleaciones: CuAl6Ni2 para el núcleo y CuNi25 para el anillo. A cada una de ellas se le hicieron los ensayos pertinentes para la determinación cuantitativa del cobre y el níquel. El aluminio del núcleo no se determinó porque se lo complejó con ácido tartárico para que no interfiriera en la determinación del níquel. Para este caso los métodos utilizados fueron electrogravimetría para el cobre y volumetría por formación de complejos con EDTA para el níquel. Los resultados obtenidos son los que se exponen en la tabla 2 para la partida 1.

Para el caso de la partida 15 también de la tabla 2 correspondientes al proveedor A, se tomaron 100 cospeles para acuñar monedas \$1 de los siguientes cuatro tambores: 822 - 903 - 911 - 938. Para el caso de la muestra extraída se seleccionaron las muestras 903 y 938 para realizarles el correspondiente ataque químico y posterior determinación cuantitativa de sus componentes principales. Al igual que en el ejemplo antes mencionado y al resto de las muestras de monedas o cospeles de \$1 analizadas, el aluminio no fue determinado ya que interfiere en la determinación del níquel. Los métodos utilizados en este caso fueron electrogravimetría para determinar la concentración de cobre y gravimetría con dimetilglioxima para determinar níquel.

Se analizaron diferentes materiales de referencia similares a las aleaciones analizadas para determinar el error debido a cada técnica mencionada.

Se realizó una comparación entre los distintos datos para cada denominación

En las tablas 2, 3, 4 y 5 se describen los datos de los análisis para las monedas de \$1.

Tabla 2. Proveedor A. Cospeles de \$1					
Partida	Fecha	Cu	Ni	Cu(anillo)	Ni(anillo)
1	02/02/2007	^^^	^^^	75,18	^^^
		91,7	2,16	75,29	24,42
		91,92	1,94	75,03	24,73
		91,69	^^^	74,98	25,02
2	07/03/2007	91,49	2,54	74,9	25
		91,54	2,15	74,9	^^^
3	29/06/2007	91,69	2,15	75,38	24,53
		91,82	2,07	75,35	24,65
4	15/08/2007	91,54	2,2	74,91	25,16
		91,68	^^^	75,4	^^^
5	25/09/2007	91,6	^^^	75,04	24,33
					24,85
		91,73	2,02	75,6	^^^
6	23/10/2007	91,65	2,06	74,44	24,95
		91,6	2,11	75,17	24,48

7	22/11/2007	91,74	2,07	74,97	^^^^
		91,74	2,07	75	^^^^
8	12/12/2007	91,61	^^^^	75,18	^^^^
		91,52	2,03	75,15	24,35
					24,57
9	07/04/2008	91,74	2,06	75,04	24,5
		91,62	^^^^	74,87	^^^^
10	07/04/2008	^^^^	^^^^	74,86	24,95
		91,64	1,99	74,85	^^^^
11	16/04/2008	91,88	^^^^	75,03	^^^^
		91,81	^^^^	75,01	^^^^
12	02/05/2008	91,55	^^^^	74,66	^^^^
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
13	12/05/2008	91,5	1,78	74,6	^^^^
		91,27	2,11	74,53	24,43
14	29/05/2008	91,63	2,05	74,98	^^^^
		91,65	1,98	74,86	24,52
		91,54	2,54	74,72	24,58
		91,6	1,98	74,76	^^^^
15	04/06/2008	91,42	2,08	74,35	24,68
		91,57	2,02	74,9	24,48
Complemento	31/12/2008	91,57	2	74,57	24,77
		91,62	2,09	74,81	24,57
Promedio de las concentraciones:		91,63	2,09	74,95	24,66
Desviación Standard		0,130	0,159	0,277	0,228
Coeficiente de Variación Porcentual		0,142	7,622	0,370	0,926

Tabla 3. Proveedor A. Monedas de \$1

Partida	Fecha	Cu	Ni	Cu(anillo)	Ni(anillo)
1MF	02/10/2009	91,56	2,3	75,11	24,81
		91,54	2,22	75,14	24,77
Promedio de las concentraciones:		91,55	2,26	75,13	24,79
Desviación Standard		0,014	0,057	0,021	0,028
Coeficiente de Variación porcentual		0,015	2,503	0,028	0,114

Tabla 4. Proveedor B. Cospes de \$1

Partida	Fecha	Cu	Ni	Cu(anillo)	Ni(anillo)
1 MF	27/10/2008	91,76	1,99	74,81	24,74
		91,66	1,97	74,8	^^^^
2 MF	24/11/2008	91,63	2,04	74,72	24,57
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
1	17/03/2009	91,69	1,98	74,68	24,79
		91,54	2,02	74,45	24,62

2	08/04/2009	^^^^	^^^^	74,47	^^^^
		91,72	1,987	75,28	24,4
3	13/05/2009	91,63	2,02	75,03	^^^^
		92,15	2,09	75,33	24,47
4	17/06/2009	91,91	1,85	75,22	24,43
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
5	24/07/2009	91,75	^^^^	74,89	^^^^
		91,54	^^^^	74,9	^^^^
6	18/08/2009	91,74	2,12	75,32	^^^^
		91,71	2,02	75,01	24,61
7	18/08/2009	91,6	2,03	75,13	24,72
		91,89	2,13	74,96	24,89
8	25/09/2009	91,82	2,19	75,07	24,82
		91,77	^^^^	74,89	24,7
9	28/09/2009	91,72	2,01	74,96	25,09
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
10	05/10/2009	91,67	^^^^	75,22	^^^^
		91,81	^^^^	75,12	^^^^
Promedio de las concentraciones:		91,74	2,03	74,96	24,68
Desviación standard		0,140	0,080	0,253	0,195
Coefficiente de Variación Porcentual		0,152	3,951	0,337	0,789

Tabla 5. Proveedor C. Monedas de \$1					
Partida	Fecha	Cu	Ni	Cu(anillo)	Ni(anillo)
1MF	03/11/2008	91,74	1,98	^^^^	25,2
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
1	30/01/2009	91,75	2,02	74,75	24,88
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
2	26/02/2009	92,35	^^^^	74,4	24,34
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
3	23/03/2009	92,16	1,79	74,72	24,72
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
4	21/04/2009	92,38	1,94	74,4	24,49
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
5	29/04/2009	92,18	^^^^	74,65	24,93
		92,75	1,95	75,02	24,51
6	13/05/2009	91,81	2,05	74,53	25,03
		93,18	2,87	74,66	25,35
7	11/06/2009	91,48	2,19	^^^^	^^^^
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
8	19/06/2009	91,8	2,03	74,35	25,49
		^^^^	^^^^	^^^^	^^^^
9	31/07/2009	91,94	2,01	^^^^	^^^^
		91,87	2,15	^^^^	^^^^

10	22/09/2009	91,54	1,88	^^^	^^^
		91,83	1,91	74,69	25,22
11	07/10/2009	91,87	^^^	74,33	25,48
		^^^	^^^	^^^	^^^
12	21/10/2009	91,82	2,09	74,66	25,22
		^^^	^^^	^^^	^^^
Promedio de las concentraciones		92,03	2,06	74,60	24,99
Desviación Estándar		0,437	0,255	0,203	0,383
Coefficiente de Variación Porcentual		0,475	12,388	0,272	1,534

Después de analizar comparativamente las tablas 2, 3, 4 y 5, se observó que los datos pertenecientes al Proveedor C son los que presentan menor precisión entre ellos, ya que, el coeficiente de variación porcentual y la desviación estándar son, en general, mayores que el resto de los proveedores; excepto para el caso del cobre del anillo donde el proveedor A es el que presenta mayor coeficiente.

En las tablas 6, 7, 8 y 9 se describen los datos de los análisis de cospeles de \$0,50.

Tabla 6. Proveedor A. Cospeles de \$0,50			
Partida	Fecha	Cu	Al
1 MF	28/11/2008	92,12	7,51
			7,12
		91,74	7,9
1	21/04/2009	92,29	7,425
		92,28	7
2	28/04/2009	92,28	7,62
		91,98	7,31
3	04/05/2009	92,13	7,41
		92,24	7,57
4	18/05/2009	92,28	7,22
		92,12	7,557
5	29/05/2009	92,17	7,11
		92,21	7,47
6	02/06/2009	91,72	8,12
		92,04	7,62
7	18/06/2009	92,43	7,38
		92,15	7,74
8	29/06/2009	92,06	7,557
		92,19	7,45
9	30/07/2009	91,95	7,79
		92,15	7,45
Promedio de las concentraciones:		92,13	7,49
Desviación Estándar		0,177	0,266
Coefficiente de Variación Porcentual		0,192	3,557

Tabla 7. Proveedor B. Monedas de \$0,50			
Partida	Fecha	Cu	Al
1 MF	10/11/2008	91,92	^^^^
		91,81	
2MF	28/11/2008	91,82	7,56
		91,78	
1	13/04/2009	93,76	6,2
		^^^^	^^^^
2		92,49	6,76
		92,39	7,11
Promedio de las concentraciones:		92,28	6,91
Desviación Estándar		0,714	0,574
Coefficiente de Variación Porcentual		0,774	8,313

Tabla 8. Proveedor B. Monedas de \$0,50			
Partida	Fecha	Cu	Al
1	07/05/2009	92,41	7,15
		92,41	7,53
2	26/05/2009	92,24	7,513
		91,95	7,54
3	04/06/2009	93,44	6,54
		92,24	7,26
4	26/06/2009	92,46	6,88
		92,35	6,97
5	16/07/2009	92,66	^^^^
		92,05	7,38
6	11/08/2009	91,99	7,95
		92,95	6,57
Promedio de las concentraciones		92,43	7,21
Desviación Standard		0,426	0,437
Coefficiente de Variación Porcentual		0,460	6,065

Tabla 9. Proveedor C. Monedas de \$0,50			
Partida	Fecha	Cu	Al
MF	02/10/2009	92,69	7,09
		92,77	7,32
Promedio de las concentraciones:		92,73	7,21
Desviación Estándar		0,057	0,163
Coefficiente de variación porcentual		0,061	2,257

Luego de comparar los datos obtenidos en las tablas 6, 7, 8 y 9 se observó que los que corresponden al Proveedor B son los que muestran mayor coeficiente de variación por lo que tienen mayor dispersión entre sí.

En las tablas 10, 11, 12 y 13 se describen los datos de los análisis de \$0,25.

Tabla 10. Proveedor A. Cospes de \$0,25			
Partida	Fecha	Cu	Al
1 MF	09/12/2008	93,27	6,42
		94,38	^^^^
		93,1	^^^^
		93,2	6,18
1	17/04/2009	92,35	7,6
		92,65	7,4
2	28/04/2009	92,6	6,99
		92,47	7,035
3	19/05/2009	92,63	7,09
		92,45	7,02
4	11/06/2009	92,7	7,2
		92,43	7,45
5	18/06/2009	92,6	6,79
		^^^^	^^^^
6	18/06/2009	92,59	7,22
		^^^^	^^^^
7	03/07/2009	92,77	6,79
		92,47	6,96
8	30/07/2009	91,99	6,58
		92,71	6,88
9	03/08/2009	92,77	7,11
		92,62	^^^^
10	18/08/2009	92,61	7,36
		92,71	6,81
Promedio de las concentraciones:		92,73	6,99
Desviación Standard		0,461	0,356
Coefficiente de Variación Porcentual		0,497	5,097

Tabla 11. Proveedor B. Monedas de \$0,25			
Partida	Fecha	Cu	Al
1 MF	10/11/2008	91,96	^^^^
		91,84	
1	18/03/2009	92,75	^^^^
		91,89	
2	13/04/2009	92,09	6,79
		^^^^	^^^^

Promedio de las concentraciones:	92,11	6,79
Desviación Standard	0,372	^^^^
Coefficiente de Variación Porcentual	0,404	^^^^

Tabla 12. Proveedor B. Monedas de \$0,25			
Partida	Fecha	Cu	Al
1	08/05/2009	93,22	6,07
		93,13	6,17
		92,83	6,59
2	26/05/2009	93,09	6,59
		93,6	6,35
3	05/06/2009	93,27	6,44
		92,96	6,41
4	26/06/2009	93,56	6,05
		93,54	6,11
5	17/07/2009	93,3	^^^^
		93,45	6,18
6	11/08/2009	93,07	6,18
		93,19	6,76
Promedio de las concentraciones		93,25	6,33
Desviación Standard		0,239	0,234
Coefficiente de Variación Porcentual		0,256	3,704

Tabla 13. Proveedor C. Monedas de \$0,25			
Partida	Fecha	Cu	Al
MF	02/10/2009	92,7	7,09
		92,77	7,4
Promedio de las concentraciones		92,74	7,25
Desviación Estándar		0,049	0,219
Coefficiente de Variación Porcentual		0,053	3,026

En las tablas 10, 11, 12 y 13 se encuentran los datos obtenidos para los tres proveedores de cospeles o monedas de \$0,25, y se pudo concluir que los valores que presentan menor precisión entre ellos son los que pertenecen al Proveedor A, ya que, tiene mayor coeficiente de variación porcentual para los dos iones analizados.

Se realizaron ensayos de recuperación con metales puros o combinados en ausencia de materiales de referencia. A continuación se muestran las tablas con los datos obtenidos a realizar 10 determinaciones con dichos materiales. Todos estos ensayos fueron realizados por el mismo analista por lo que puede observarse en la variabilidad de los datos la repetibilidad del mismo.

Determinación de aluminio.

Determinación de aluminio. Tabla 14							
Muestra	Masa de muestra	Volumen 1 EDTA	Volumen 2 EDTA	Volumen 3 EDTA	%Al	Masa de aluminio pesada	Masa de aluminio obtenida
1	0,0320	7,1	7,14	7,15	96,79	0,0320	0,0310
2	0,0308	7,25	7,25	7,2	96,94	0,0308	0,0299
3	0,0297	7,34	7,35	^^^^	96,47	0,0297	0,0287
4	0,0314	7,2	7,21	^^^^	96,06	0,0314	0,0302
5	0,0298	7,3	7,35	7,35	96,57	0,0298	0,0288
6	0,0302	7,29	7,3	^^^^	96,66	0,0302	0,0292
7	0,0306	7,25	7,3	7,25	96,40	0,0306	0,0295
8	0,0318	7,15	7,12	7,15	97,06	0,0318	0,0309
9	0,0293	7,4	7,35	7,35	96,99	0,0293	0,0284
10	0,0311	7,21	7,2	^^^^	96,99	0,0311	0,0302
Promedio	^^^^				96,69	0,0307	0,0297

Los ensayos se realizaron con la bureta digital utilizada habitualmente en la determinación de aluminio, descrita anteriormente. El metal puro presentaba un 3% de impurezas.

Determinación de Cuproníquel

Determinación de Cuproníquel. Tabla 15								
Muestra	Masa de muestra	Masa de electrodo	Masa de electrodo + Cu	% Cu	Volumen 1 EDTA	Volumen 2 Edta	Volumen 3 Edta	%Ni
1	0,4119	8,7684	9,08	75,65	17,1	17,1	^^^^	24,37
2	0,4179	8,9353	9,251	75,54	17,4	17,45	17,4	24,47
3	0,4056	8,7687	9,0745	75,39	17	17	^^^^	24,61
4	0,4112	8,9354	9,2436	74,95	17,55	17,55	^^^^	25,06
5	0,4181	8,7684	9,0814	74,86	17,9	17,9	^^^^	25,14
6	0,4129	8,9352	9,2409	74,04	18,25	18,3	18,25	25,97
7	0,4145	8,7684	9,0785	74,81	17,8	17,75	17,75	25,16
8	0,4078	8,9352	9,2371	74,03	18,05	18	18,05	25,96
9	0,4125	8,7684	9,0775	74,93	17,6	17,65	17,6	25,07
10	0,4088	8,9352	9,2391	74,34	17,85	17,85	^^^^	25,64
Promedio		^^^^		75		^^^^		25,15

Determinación de Cuproníquel. Tabla 15 (cont.)				
Masa de Cobre pesada	Masa de Cobre obtenida	Masa de níquel pesada	Masa de níquel obtenida	Porcentaje
0,3108	0,3116	0,1011	0,1003	100,0
0,3149	0,3157	0,103	0,1022	100,0
0,3051	0,3058	0,1005	0,0998	100,0
0,3071	0,3082	0,1041	0,103	100,0
0,3121	0,313	0,106	0,1051	100,0
0,3049	0,3057	0,108	0,1072	100,0
0,3095	0,3101	0,105	0,1044	100,0
0,3018	0,3019	0,106	0,1059	100,0
0,3085	0,3091	0,104	0,1034	100,0
0,3034	0,3039	0,1054	0,1049	100,0

Las determinaciones se hicieron utilizando los métodos antes detallados.

IV. Conclusiones

En este trabajo se analizaron monedas y cospeles correspondientes a la actual Nueva Línea Peso utilizando los métodos tradicionales de la química clásica en el Laboratorio Químico del Banco Central de la República Argentina, con la finalidad de lograr la validación de un equipo de fluorescencia de Rayos X adquirido recientemente por la Institución.

Para la elaboración de este trabajo se analizaron muestras de varios proveedores y se hicieron los mismos sobre materiales puros.

Para cada denominación se realizó una comparación de los diferentes datos obtenidos en las tablas y se concluyó que para el caso de las monedas y cospeles de \$1 el que presenta mayor variabilidad es el Proveedor C, para las de \$ 0,50 el Proveedor B y para las de \$ 0,25 el Proveedor A, debido a que presentan el mayor coeficiente de variación porcentual.

Por medio de este estudio se pudo concluir que los métodos más selectivos y sensibles son, en general, los más tediosos y trabajosos, como por ejemplo, la gravimetría con dimetilglioxima para el níquel. Pero son las más indicadas para determinar dichos elementos porque casi no presentan interferencias. La electrogravimetría es uno de los métodos más selectivos para la determinación cuantitativa de cobre, pero en general, es un ensayo que requiere mucho tiempo de análisis.

Con respecto a las volumetrías complejométricas, se puede decir que son poco selectivas ya que el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) es quelante de todos los iones metálicos di y trivalentes. La ventaja de estas técnicas es la rapidez de las mismas y la posibilidad de obtener más datos en menos tiempo. El problema de las mismas es que, debido al error del método, se requieren de duplicados o triplicados para obtener valores confiables. Pero debido a su corto tiempo de análisis fue la técnica más utilizada para la determinación de níquel en las muestras recibidas.

Los ensayos de recuperación de los materiales puros fueron en su totalidad realizados por el mismo analista, por lo que puede observarse la repetibilidad de este para cada ensayo.

Para el caso de las aleaciones que presentan cobre y níquel se produce un error por exceso en el porcentaje de cobre informado, ya que parte del níquel se termina depositando en el electrodo durante la electrogravimetría. Esto se determinó al analizar la mezcla de los metales puros.

En cuanto al aluminio se puede decir que el método es uno de los más sencillos pero que presenta más variabilidad en los resultados obtenidos, debido a la dilución utilizada y al error relacionado con el enrase de la muestra, el agregado del EDTA y por el último el propio de la titulación, como se pudo comprobar al analizar el metal.

Todas las técnicas mencionadas presentan los dos tipos de error, el error sistemático relacionado con la lejanía del valor verdadero y el error aleatorio que tiene relación con la variabilidad de los datos obtenidos; para optimizar los se requiere de procedimientos trabajosos y que demandan mucho tiempo, por lo que se decidió adquirir el equipo de fluorescencia de Rayos X.

Las principales ventajas del equipo de fluorescencia de Rayos X son la velocidad de análisis, la posibilidad de recuperar las muestras enteras ya que no es una determinación destructiva, además de la alta sensibilidad que presenta ya que detecta todos los elementos entre el berilio y el uranio. En consecuencia será posible detectar y reconocer la composición completa de las muestras analizadas.

Es necesario tener en cuenta que se requiere realizar la correcta puesta en marcha del equipo mediante una calibración contra materiales de referencia certificados, una validación contra materiales conocidos determinados mediante otras técnicas y la corrección de matriz para evitar el error en las señales detectadas ya que, muchos elementos tienden a absorber la energía emitida por otros de mayor peso molecular. Una vez que el equipo esté funcionando correctamente se realizará una comparación de métodos con los datos analizados en este trabajo y los obtenidos de las mismas muestras en el equipo de fluorescencia de Rayos X.

Por todo lo expuesto, en las condiciones de trabajo del laboratorio, es preferible utilizar las técnicas instrumentales tales como la descrita en el párrafo anterior, ya que facilitan el análisis de las muestras. Esta metodología permitirá realizar muchas más determinaciones en el Laboratorio Químico del Banco Central de la República Argentina, para conocer la composición de los cospeles y monedas recibidos, además de evitar falsificaciones o modificaciones en las concentraciones de los mismos, y controlar que los mismos cumplan con las especificaciones de manera más reproducible y representativa, ya que se podrá facilitar el análisis de mayor cantidad de muestras. Sin embargo, para realizar este trabajo es necesario previamente poder comparar con la metodología que se utiliza actualmente (los métodos clásicos que han sido detallados), y el objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio previo con diferentes lotes de muestras, a fin de poder realizar las comparaciones necesarias una vez que el equipamiento instrumental esté disponible para su utilización en forma rutinaria.

V. Anexos

ANEXO I: Norma IRAM N° 786: “Cobre. Aleaciones con Aluminio. Clasificación, Designación y composición química”.

ANEXO II: Norma IRAM N° 787: “Cobre. Aleaciones con Níquel. Clasificación de tipos”.

ANEXO III: Norma IRAM N° 640: “Método de análisis químico de las aleaciones de cuproníquel y cobre níquel cinc”.

ANEXO IV: Norma IRAM N° 60303: “Cobre y sus aleaciones. Método para la determinación del níquel, por gravimetría con dimetilglioxima”.

ANEXO I: Norma IRAM N° 786: "Cobre. Aleaciones con Aluminio. Clasificación, Designación y composición química".

NORMA IRAM 786
Agosto 1987 *
CDU 669.35:71.001.4
** CFA 9650



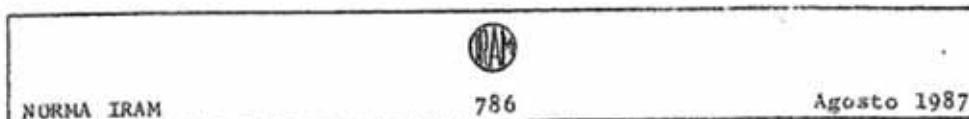
COBRE
ALEACIONES CON ALUMINIO
Clasificación, designación
y composición química



INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES

* Corresponde a la revisión de la edición de mayo de 1970.

** Corresponde a la Clasificación Federal de Abastecimiento asignada por el Servicio Nacional de Catalogación dependiente del Ministerio de Defensa.



La revisión de esta norma ha estado a cargo de los organismos respectivos, integrados de la forma siguiente:

Subcomité de Cobre y sus aleaciones

<u>Integrante</u>	<u>Representa a:</u>
Lic. J. M. Caracuel	SOTYL S.A.
Tco. A. Carbone	BANCO CENTRAL R.A.
Tco. J. P. Caro	BANCO CENTRAL R.A.
Tco. J. E. Figliola	BANCO CENTRAL R.A.
Tco. S. Mefano	G. DECKER S.A.
Ing. R. Barbosa	INSTITUTO IRAM

Comité General de Normas (C.G.N.)

Dr. V. Alderuccio	Dr. A. E. Lagos
Ing. J. V. Casella	Ing. J. Mangosio
Dr. E. Catalano	Ing. S. Mardyks
Ing. D. Donegani	Dr. E. Miró
Ing. G. C. Edo	Dr. A. F. Otamendi
Lic. C. A. Grimaldi	Ing. G. Schulte
Dr. A. Grosso	Sr. F. R. Soldi
Dr. R. L. Huste	Prof. M. P. Mestanza

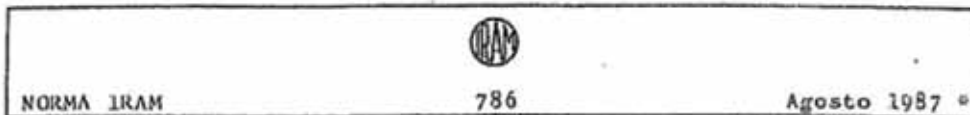
A N T E C E D E N T E S

En la revisión de esta norma se han tenido en cuenta los antecedentes siguientes:

COPANT - COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS
 COPANT 166 - 1976 - Cobre y aleaciones de cobre para fundir y para transformación. Definiciones, clasificación y designación.

IRAM - INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES
 IRAM 786/70 - Cobre - Aleaciones con aluminio. Clasificación de tipos.

(Continúa en pág. 7)

COBREALEACIONES CON ALUMINIOClasificación, designación y composición química

CDU 669.35:71.001.4
 ** CPA 9650

0 - NORMAS POR CONSULTAR

<u>IRAM</u>	<u>TEMA</u>
782	Cobre y aleaciones de cobre para fundir y para transformación. Definiciones, clasificación y designación
60 309	Aleaciones de cobre. Determinación de la composición química por espectrometría de absorción atómica en llama.

1 - OBJETO


1.1 Establecer la clasificación y designación de las aleaciones de cobre con aluminio, en base a su composición química.

2 - REQUISITOS2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

2.1.1 Aleaciones más usuales. La composición química de las aleaciones más usuales de cobre con aluminio determinada según 3.1, será la establecida en la tabla I.

* Corresponde a la revisión de la edición de mayo de 1970.

** Corresponde a la Clasificación Federal de Abastecimiento asignada por el Servicio Nacional de Catalogación dependiente del Ministerio de Defensa.

		
NORMA IRAM	786	Agosto 1987

T A B L A I

ALEACIONES USUALES DE COBRE-ALUMINIO

Composición química

(%)

Designación IRAM	Elementos principales			Otros elementos (1)			
	Cu + elementos con límites especificados % min	Al	Su	Pb	Fe	Zn	Si
C 606 000	99,5	4,0 - 7,0	-	-	0,50	-	-
C 607 00	99,5	2,3 - 2,9	1,7 - 2,0	0,01	-	-	-
C 610 00	99,5	6,0 - 8,5	-	0,02	0,50	0,20	0,10

(1) Salvo que se indique ámbito, son contenidos máximos.

2.1.2 Aleaciones especiales. La composición química de las aleaciones especiales de cobre con aluminio determinada según 3.1, será la establecida en la tabla II

T A B L A II
 ALEACIONES ESPECIALES COBRE-ALUMINIO
 Composición química
 (g)

Denominación IRAM	Elementos principales								Otros % (1)
	Cu + elementos con límites especificados % mín	Al	Fe	Ni	Mn	Si			
C 613 00	99,5	6,0 - 8,0	3,5	0,50	0,50	-	Sn 0,20 - 0,50		
C 614 00	99,5	6,0 - 8,0	1,5 - 3,5	-	1,0	-	Zn 0,20 Pb 0,01 P 0,015		
C 618 00	99,5	8,5 - 11,0	0,50 - 1,5	-	-	0,10	Zn 0,02 Pb 0,02		
C 619 00	99,5	8,5 - 10,0	3,0 - 4,5	-	-	-	Sn 0,6 Pb 0,02 Zn 0,5		
C 622 00	99,5	11,0 - 12,0	3,0 - 4,2	-	-	0,10	Zn 0,02 Pb 0,02		
C 623 00	99,5	8,5 - 11,0	2,0 - 4,0	1,0	0,50	0,25	Sn 0,6		
C 624 00	99,5	10,0 - 11,5	2,0 - 4,5	-	0,30	0,25	Sn 0,20		

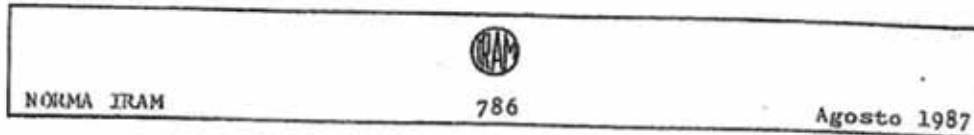
(Continúa)

(Continuación)

Denominación IRAM	Elementos principales							Otros % (1)
	Cu + elementos con límites es- pecificados % mín	Al	Fe	Ni	Mn	Si		
C 625 00	99,5	12,5 - 13,5	3,5 - 5,0 (2)	-	2,00	-		
C 630 00	99,5	9,0 - 11,0	2,0 - 4,0	4,0 - 5,5	1,5	0,25	Sn 0,20 Zn 0,30	
C 632 00	99,5	8,5 - 9,5	3,0 - 5,0	4,0 - 5,5 (2)	3,5	0,10	Pb 0,02	
C 634 00	99,5	2,6 - 3,2	0,10	0,15	-	0,25 - 0,45	Sn 0,20 Pb 0,05 Zn 0,35	
C 636 00	99,5	3,0 - 4,0	0,10	0,15	-	0,7 - 1,3	Sn 0,20 Pb 0,05 Zn 0,35	
C 638 00	99,5	2,5 - 3,1	0,05	0,10	0,10	1,5 - 2,1	Zn 0,50 Pb 0,05 Cu 0,25 - 0,55	
C 642 00	99,5	6,3 - 7,6	0,30	0,25	0,10	1,5 - 2,2	Sn 0,20 Pb 0,05 Zn 0,50	

(1) Salvo que se indiquen ámbitos, son contenidos máximos.

(2) El contenido de Fe no debe exceder al de Ni.



3 - MÉTODOS DE ENSAYO

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA. La composición química de las aleaciones de cobre con aluminio se determina por cualquier método de análisis químico que se establezca por convenio previo. En caso de discrepancias podrá recurrirse al método por espectrometría de absorción atómica especificado en la norma IRAM 60 309.

* * * * *

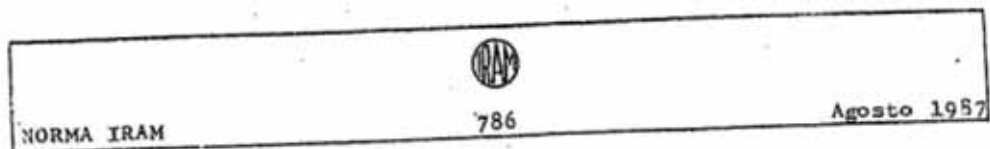
(Viene de página 2)

I N F O R M E T É C N I C O

La versión de la norma IRAM 786 de 1970, es una homologación de la COPANT 166 - 1968 - Con posterioridad, en el año 1976, se efectuó la revisión de dicho documento, actualizándose de ese modo la clasificación, composición química y designación de todas las aleaciones de cobre. Esta nueva edición se tomó como base para efectuar la presente revisión, con la cual se actualizan en particular las aleaciones cobre-aluminio, alguna de las cuales se emplean como materias primas para el acuñado de monedas, por parte del Banco Central de la República Argentina.

Lo indicado en el párrafo 3.1, relativo al método de determinación del cobre, ha sido incorporado teniendo en cuenta que el único método que el IRAM tiene normalizado por el momento es el indicado en la norma IRAM 60 309, pero existe la experiencia de que el método por espectrometría de absorción atómica, si bien es muy útil para controles de fábrica, es muy dispendioso su bondad para ser usado como método por aplicar para discrepancias, en cuyo caso dan mucha más seguridad otros métodos que no son de tipo instrumental.

Se ha tenido en cuenta además que, en otros casos, se justifica el uso de métodos instrumentales cuando la cantidad por determinar son muy ínfimas, inferiores a la sensibilidad de los métodos no instrumentales.



Por ello, por la vía correspondiente, se encarará una norma relativa al método electrolítico de determinación del cobre, con respecto al cual existe una amplia experiencia sobre su precisión y repetibilidad, de manera que, una vez estudiada la norma correspondiente, pueda incorporarse la referencia pertinente en esta norma.

ANEXO II: Norma IRAM N° 787: "Cobre. Aleaciones con Níquel. Clasificación de tipos".

NORMA IRAM 787

Mayo de 1970

CDU 669.3:001.4



COBRE

Aleaciones con níquel

Clasificación de tipos



INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES

2^{da} Edición

Recomendación COPANT

R 167

Enero de 1968

COBREAleaciones con níquelClasificación de tipos1 - RECOMENDACIONES A CONSULTAR

1.1 COPANT R 162.

2 - OBJETO

2.1 Esta Recomendación COPANT define los términos relacionados con las aleaciones de cobre con níquel, con o sin adición de otros elementos en porcentajes menores. Clasifica estas aleaciones e indica su composición química aproximada.

2.2 Los requisitos de esta Recomendación se aplican en la producción y en el comercio de estas aleaciones y, por extensión, a los productos elaborados con ellas.

3 - REQUISITOS ESPECIALES

3.1 En la tabla se indican las siglas, las designaciones y la composición química de las aleaciones cobre níquel.

4 - OBSERVACIONES

4.1 En la tabla de esta Recomendación se indica, junto a las siglas y designaciones de las distintas aleaciones, su composición, con el fin de clasificarlas.

4.2 Las aleaciones elegidas son las que se consideran de mayor importancia y de más uso en el momento actual, lo que no excluye el empleo de otras.

4.3 La composición química indicada en la tabla, para cada aleación, solo comprende los elementos constituyentes más importantes y las impurezas más corrientes. Para cualquier elemento no limitado especialmente por esta Recomendación, cuando se requieran límites especiales para algunos de ellos, diferentes de los especificados, será motivo de acuerdo entre comprador y vendedor.

4.4 En la Nomenclatura Arancelaria de Bruselas, las aleaciones cobre níquel con más de 10 % de Ni, se consideran aleaciones de Níquel.

4.5 Varias de las aleaciones comprenden una gama de distintos productos, para los cuales los límites de los metales aleados son más estrechos.

Recomendación COPANT

R 167

Enero de 1968

TABLA
ALEACIONES COBRE NIQUEL

Siglas	Designación COPANT	Composición química (%) (1)							Impurezas máximas		
		Elementos principales							Pb	Zn	otros total
		Cu	Ni (2)	Fe	Mn						
Cu Ni 5 Fe 1 Mn	Cobre níquel 93-5 Hierro 1 Mangane- so	mín. 91,2	4,8 - 6,2	1,3 - 1,7	0,30 - 0,80			0,05	1,0	0,1	
Cu Ni 10 Fe 1 Mn	Cobre níquel 96-10 Hierro 1 Mangane- so	mín. 86,5	9,0 - 11,0	0,5 - 2,0	máx. 1,0			0,05	1,0	0,1	
Cu Ni 20 Fe Mn	Cobre níquel 79-20 Hierro Manganeso	mín. 74,0	19,0 - 23,0	0,5 - 1,0	máx. 1,0			0,05	1,0	0,1	
Cu Ni 25	Cobre níquel 75-25 nente	El rema- nente	24,0 - 27,0	máx. 0,3	0 - 0,50			0,05	0,2	0,1	
Cu Ni 30 Fe Mn	Cobre níquel 70-30 Hierro Manganeso	mín. 65,0	29,0 - 33,0	0,40 - 0,70	máx. 1,0			0,05	1,0	0,1	

(1) El límite cero que figura en algunos elementos significa que éstos podían faltar.

(3) Co se contará como Ni

Ver 4, 5 de esta Recomendación.

ANEXO III: Norma IRAM N° 640: "Método de análisis químico de las aleaciones de cuproníquel y cobre níquel cinc".



INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES

NORMA IRAM OFICIAL 640 N.I.O.

**MÉTODO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ALEACIONES
DE CUPRONÍQUEL Y COBRE NÍQUEL CINC**



JULIO de 1958

BUENOS AIRES

Queda hecho el depósito que marca la ley N.º 11.723 — PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN

NORMA IRAM OFICIAL 640 N.I.O.

MÉTODO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ALEACIONES DE CUPRONIQUEL Y COBRE NIQUEL-CINC.

Publicada por "IRAM", Instituto Argentino de Racionalización de Materiales

En la preparación de esta norma han intervenido los siguientes organismos de estudio:

Comisión de Análisis químico de materiales metálicos

REPRESENTANTES:

Dr. E. J. Bachmann
 Sr. J. Bach
 Ing. C. Borja
 Dr. R. Hostein
 Dra. A. D. de Hughes
 Sr. S. Mac Laurin
 Dr. H. Martínez
 Ing. N. Prieto
 Dr. J. Wondratschek

ENTIDAD:

Establ. y Laboratorio de Análisis Químico
 Hickethier y Bachmann
 Obras Sanitarias de la Nación
 Invitado especial
 Ministerio de Defensa Nacional
 Instituto IRAM
 Arthur Balfour y Cia.
 Dirección Nacional de Química
 CAMEA
 TAMET, Talleres Metalúrgicos San Martín

Comité de Metalurgia (Com. 500)

Ing. A. Alzatti
 Sr. E. C. Brener
 Ing. P. C. Cattáneo
 Ing. G. S. Coles
 Ing. R. G. Davy
 Ing. B. Ghirelli de Claburri
 Dra. A. Daró de Hughes
 Ing. R. A. Leclere
 Ing. E. C. Lutteral
 Ing. F. R. A. Prestein
 Ing. A. Repetto
 Ing. G. Rodríguez Pagés
 Ing. G. L. Salinas

LEMIT, Laboratorio de Ensayo de Materiales
 e Investigaciones Tecnológicas
 M. O. P. Dirección de Suministros
 Dirección Nacional de Fabricaciones Militares
 Cia. Británica de Construcciones de Acero
 The Stanton Ironworks
 Instituto IRAM
 Instituto IRAM
 Descours y Cabaud S. A.
 Rosati y Cristóforo S. A.
 Ministerio de Obras Públicas
 TAMET, Talleres Metalúrgicos San Martín
 La Cantábrica S. A.
 Ministerio de Marina

NORMA IRAM OFICIAL 640 N.I.O.
MÉTODO DE ANALISIS QUIMICO DE LAS ALEACIONES
DE CUPRONIQUEL Y COBRE NIQUEL CINC

C.D. 669.9

JULIO de 1958

A - NORMAS A CONSULTAR

A-1 Los procedimientos a seguir para la determinación de carbono y azufre se indican en la norma IRAM 584.

B - ALCANCE DE ESTA NORMA

B-1 Esta norma establece el método para determinar la composición química de las aleaciones de cuproniquel con un 50% de níquel, como máximo y las de cobre, níquel, cinc.

F - INSPECCIÓN Y RECEPCIÓN

F-1 La cantidad mínima de muestra necesaria para efectuar los ensayos indicados en esta norma es de 100g.

G - MÉTODOS DE ENSAYO**Cobre y plomo**

G-1 Para efectuar la determinación simultánea de cobre y plomo por electrólisis debe emplearse:

- a) *Electrodos.* Los cátodos pueden ser de malla de alambre de 400 aberturas por centímetro cuadrado o de chapa perforada de platino, de 1dm² aproximadamente de superficie y de 400 mallas por centímetro cuadrado. El ánodo podrá estar formado por una espiral de platino de 7 a 10 vueltas, siendo el diámetro de las espiras de unos 15mm y el diámetro del alambre de 1,00 a 1,15mm. También pueden ser empleados los siguientes usuales con agitación.
- b) *Crisol de Gooch*
- c) *Solución al 25% de sulfuro de sodio*
- d) *Solución al 2% de sulfuro de sodio*
- e) *Ácido nítrico (1:1)*
- f) *Solución al 25% de hidróxido de sodio*
- g) *Solución 0,1N de ácido clorhídrico*
- h) *Ácido nítrico (1:99).*

G-2 Se pesan unos 2g de muestra con la precisión del 0,1mg, se pasan a un vaso de precipitación y se agregan 25ml del ácido nítrico (1:1). Cuando la disolu-

--- 1

ción es completa se hierve suavemente para eliminar los vapores nitrosos. Se añaden 50ml de agua caliente y se observa si la solución está clara en cuyo caso se procede como se indica en G-6. En caso contrario se calienta a baño maría hasta eliminación de vapores nitrosos y consistencia siruposa, se adicionan 50ml de agua destilada caliente, y se deja en reposo 1h en baño maría, se adicionan pulpa de papel y se filtra el ácido metaestánico por papel de velocidad de filtración lenta a un vaso de precipitación. Se lava varias veces con el ácido nítrico (1:99) caliente, y se reservan el filtrado y las aguas de lavado, continuando la determinación según se indica en G-3/4 o en G-5.

G-3 Se transfieren el papel de filtro y el contenido al vaso original y se adicionan 15ml de ácido sulfúrico concentrado y 25ml del ácido nítrico concentrado, calentando hasta descomposición de la materia orgánica. Se transfiere la solución digerida a un vaso de precipitación de 400ml y se diluye a 250ml. Se adiciona la solución de hidróxido de sodio hasta que la solución sea alcalina y el hidróxido de estaño se haya disuelto, se adicionan 20ml de la solución al 25% de sulfuro de sodio, se agita y se digiere en baño maría durante algunas horas, o hasta que el líquido sobrenadante sea claro.

G-4 Se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra a través de papel de filtro de velocidad de filtración lenta y se lava el precipitado con la solución al 2% de sulfuro de sodio. Se disuelve el residuo con algunos mililitros del ácido nítrico (1:1). Se neutraliza con hidróxido de amonio se disuelve con la cantidad mínima de ácido nítrico (1:1) y se agregan el cobre y el plomo recuperados al filtrado obtenido según G-2.

G-5 Otro método para recuperar plomo y cobre es llevar el ácido metaestánico y el papel, obtenidos según G-2, al vaso original, adicionar 15 a 20ml del ácido nítrico y de 10 a 15ml de ácido perclórico y calentar hasta copiosos humos blancos para destruir la materia orgánica. Se deja enfriar unos minutos, se lavan el vidrio de reloj y las paredes del vaso y se adicionan de 15 a 25ml de ácido bromhídrico. Se calienta hasta abundantes humos blancos para volatilizar el estaño, el arsénico y el antimonio y si la solución no es clara se repite el tratamiento con ácido bromhídrico. Se evapora la solución hasta casi sequedad, se disuelve el residuo con algunos mililitros del ácido nítrico (1:1) y se adicionan el plomo y el cobre recuperados al filtrado obtenido según G-2.

G-6 Se adiciona una gota de ácido clorhídrico 0,1N a la solución y se diluye a 150ml. Se colocan los electrodos en la solución, se cubre con un vidrio de reloj cortado por la mitad y se electroliza durante toda la noche con una densidad de corriente de $0,5A/dm^2$ o durante $2\frac{1}{2}h$ con una densidad de corriente de $4A/dm^2$ debiendo usarse en este caso cátodo de malla. Si se emplea agitación en frío o en caliente, en cuyo caso la temperatura no debe ser mayor de $70^{\circ}C$, el tiempo puede ser disminuido. Cuando la solución se ha descolorado se lavan los vidrios de reloj y las paredes del vaso y se continúa la electrólisis hasta que el depósito de cobre sea completo. Cuando no aparece cobre, se continúa hasta que se deposita todo el plomo y se reserva el electrolito.

G-7 Cuando se haya completado el depósito de cobre, se quita el cátodo y se lava con agua destilada sin cortar la corriente, se sumerge en dos baños sucesivos de etanol o metanol, se seca en estufa entre 105/110°C de 3 a 5min, se enfría y se pesa el depósito de cobre metálico. Se retira el ánodo, se lava con agua destilada y se seca entre 110 y 120°C durante 30min. Se deja enfriar y se pesa el depósito.

G-8 Si hay manganeso presente una parte se deposita con el dióxido de plomo. En ese caso el ánodo se coloca en un vaso de precipitación de 150ml y el depósito se disuelve con 20ml de ácido nítrico (1:1) y un mililitro de agua oxigenada al 3%. Se lava el ánodo y se retira del vaso. Se agregan 5ml de ácido fosfórico y se hierve durante 5 a 10min. El manganeso se determina volumétricamente por el método del persulfato.

G-9 Los porcentajes de plomo y de cobre presentes en las muestras se calculan con las ecuaciones siguientes:

$$\text{Cu} = \frac{G_1}{G_m} \times 100 \quad \text{Pb} = \frac{(G_2 - 1.58 G_3) \times 0.866}{G_m} \times 100$$

siendo:

- Cu el contenido de cobre presente en la muestra, en por ciento
- Pb el contenido de plomo presente en la muestra, en por ciento
- G_1 el peso del cobre determinado según G-7, en gramos
- G_m el peso de la muestra, en gramos
- G_2 el peso del dióxido de plomo y dióxido de manganeso, determinado según G-7, en gramos
- G_3 el peso del manganeso presente en G_m gramos de muestra, en gramos.

Níquel

G-10 Para la determinación de níquel deben emplearse los reactivos siguientes:

- a) *Solución al 25% de ácido tartárico*
- b) *Solución alcohólica al 1% de dimetilglioxima.* Se disuelven 10g de dimetilglioxima en metanol o etanol y se diluye a un litro usando el mismo alcohol. La solución debe filtrarse antes de ser usada.

G-11 Si se dispone del electrolito reservado según G-6 se emplea una porción alícuota que contenga alrededor de 0,05g de níquel. Si se usa una muestra nueva, se emplea una cantidad que contenga de 0,05g a 0,15g de níquel. Se coloca en un vaso de precipitación de 250ml, se disuelve la muestra y se elimina el cobre y el plomo según se indica en G-1/9, usando cantidades de reactivos proporcionales a la cantidad de muestra empleada.

G-12 Al electrolito se le añaden 10ml de ácido perclórico y se evapora hasta desprendimiento de humos blancos. Se deja enfriar, se añaden 100ml de agua y se calienta para disolver las sales solubles. Si hay materia insoluble se filtra la solu-

ción a un vaso de 600ml, se lava con ácido clorhídrico (1:10) y luego con agua caliente.

G-13 Se adicionan 10ml de la solución de ácido tartárico, se neutraliza con hidróxido de amonio y se agrega un exceso de un mililitro. Se calienta a 70°C, se adicionan 0,4ml de la solución de dimetilgloxima por cada miligramo de níquel presumiblemente presente y un exceso de 5 a 10ml, de manera que caigan directamente sobre la solución, sin correr por las paredes del vaso. Se agita la mezcla vigorosamente y luego se deja en reposo a temperatura ambiente, agitando periódicamente. Como en algunos casos el precipitado contiene cinc, puede disolverse con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico y reprecipitar el níquel en un pequeño volumen, usando 1 ó 2ml de la solución de dimetilgloxima.

G-14 Se filtra por crisol de Gooch o crisol de placa de vidrio filtrante de tamaño adecuado secado entre 120 y 130°C y tarado, lavando con agua destilada fría y se seca el precipitado a la misma temperatura hasta peso constante. La níquel dimetilgloxima se deja enfriar en desecador y se pesa. El porcentaje de níquel se calcula con la ecuación siguiente:

$$Ni = \frac{G_1 \times 0,2032}{G_m} \times 100$$

siendo:

- Ni el contenido de níquel, en por ciento
- G_1 el peso de níquel dimetilgloxima, en gramos
- G_m el peso de muestra, en gramos.

Cinc

G-15 Para efectuar la determinación del cinc deben emplearse los siguientes reactivos:

- a) *Solución de ácido sulfhídrico para lavado.* Se adicionan 10ml de ácido sulfúrico a un litro de agua destilada y se satura con ácido sulfhídrico.
- b) *Solución de nitrato de uranilo* $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ en agua destilada y se diluye a 100ml
- c) *Solución tipo de ferrocianuro de potasio.* Se disuelven 42,31g de ferrocianuro de potasio $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ en agua destilada y se diluye a un litro. Esta solución se valora así: en un vaso de precipitación de 600ml se coloca una cantidad de cinc metálico puro, aproximadamente igual a la que existe en la muestra, se disuelve en 20ml de ácido clorhídrico (1:1) y se diluye a 300ml con agua destilada caliente. Se adicionan 10g de cloruro de amonio y 2 a 3ml de ácido sulfhídrico para lavado y se valora con la solución de ferrocianuro de potasio como se indica en G-22. Un mililitro de esta solución equivale aproximadamente a 0,01g de cinc.

G-16 Se toma una porción del electrolito reservado según G-6 o bien de 0,5g de muestra, que contengan de 0,04g a 0,25g de cinc, pesados con la precisión del 0,5mg, se colocan en un vaso de precipitación de 250ml y se procede como se indica en G-2 para disolver la muestra y eliminar cobre y plomo. Si el contenido en cinc de la aleación es inferior al 1% se deben usar unos 5g de muestra.

G-17 Al electrolito reservado según G-6 o a la disolución obtenida como se indica anteriormente se le agregan 15ml de ácido sulfúrico (1:1), se evapora hasta humos blancos densos, se deja enfriar la solución y se diluye a 200ml.

G-18 Se deja enfriar a temperatura ambiente y se hace pasar una corriente rápida de ácido sulfhídrico durante 15min. Este tratamiento con ácido sulfhídrico elimina las trazas de cobre y plomo. Se deja en reposo 2h y se filtra por papel de filtro de velocidad de filtración lenta, a un vaso de precipitación de 600ml, lavando con la solución (G-15a). Si se emplea el electrolito proveniente de las determinaciones de cobre y plomo y se halla presente uno de ellos, o los dos, depositados en el precipitado, se disuelve el mismo en ácido nítrico (1:3), se electroliza la solución y se añaden a los valores obtenidos previamente de cobre y plomo recuperados. Si ello no ocurre, se descarta el precipitado.

G-19 Se hirven el filtrado y las aguas de lavado durante 25 a 30min hasta eliminar el ácido sulfhídrico, se deja enfriar la solución y se neutraliza con hidróxido de amonio (1:2), usando heliantina como indicador, y se diluye a 400ml. Se adiciona 1ml de ácido sulfúrico N por cada 100ml de solución, a fin de obtener una acidez 0,01N. Se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente y se hace pasar una corriente rápida de ácido sulfhídrico durante 30min.

G-20 Se deja reposar el precipitado durante 30min y luego se filtra lavando con la solución de ácido sulfhídrico para lavado. Se transfiere el papel y el precipitado al vaso original y se añaden 20ml de ácido nítrico y 5ml de ácido sulfúrico. Se calienta para disolver el precipitado y destruir el papel añadiendo más ácido nítrico si es necesario. Se evapora hasta desprendimiento de humos blancos y se deja enfriar. Se añaden 200ml de agua, se deja enfriar la solución, se neutraliza y se reprecipita como se indica en el párrafo G-19.

G-21 Se deja reposar el precipitado de sulfuro de cinc y se filtra por papel de filtro de velocidad de filtración lenta, lavando el precipitado con agua destilada fría, a fin de remover todas las trazas de sales solubles. Finalmente se limpian cuidadosamente las paredes del vaso a fin de desprender el sulfuro de cinc adherido.

G-22 Se transfiere el papel que contiene el sulfuro de cinc al vaso original y se disuelve con 20ml de ácido clorhídrico (1:1). Se lavan cuidadosamente el fondo y las paredes del vaso, se diluye a 300ml con agua destilada caliente, se adicionan 10g de cloruro de amonio y se calienta a 80°C. Se valora con la solución de ferrocianuro de potasio usando la solución de nitrato de uranilo como indicador externo sobre una placa de toque. El punto final lo indica la aparición del insoluble rojo castaño de ferrocianuro de uranilo que se forma al primer exceso de ferrocianuro

de potasio. Puede usarse también difenilamina como indicador interno en presencia de pequeñas cantidades de ferrocianuro de potasio.

G-23 El porcentaje de cinc se calcula con la ecuación siguiente:

$$Zn = \frac{VE}{G_m} \times 100$$

siendo:

- Zn el contenido de cinc, en por ciento
- V el volumen de la solución de ferrocianuro de potasio empleado en la valoración, en mililitros
- E el equivalente en cinc de la solución de ferrocianuro de potasio, en gramos por mililitro
- G_m el peso de la muestra, en gramos.

Hierro

G-24 Para efectuar la determinación del hierro deben emplearse los reactivos siguientes:

- a) *Solución al 5% de cloruro estannoso.* Se disuelven 12,5g de cloruro estannoso (Sn Cl₂ · 2H₂O) en 25ml de ácido clorhídrico y se diluye a 250ml. Se guarda la solución en un recipiente con tapa esmerilada agregándole algunas granallas de estaño puro
- b) *Solución saturada de cloruro mercúrico.* Se adicionan 60 a 100g de cloruro mercúrico a 400ml de agua destilada caliente, se agita y se deja enfriar a temperatura ambiente. Pueden adicionarse periódicamente nuevas cantidades de agua destilada si aparecen cristales sin disolver
- c) *Solución al 0,2% de difenilamina sulfonato de sodio*
- d) *Solución 0,05% de dicromato de potasio.* Se emplea dicromato de potasio recristalizado en agua. Se secan los cristales a 110°C, se pulverizan y se calientan a 180°C hasta peso constante. Se disuelven 2,4517g de la sal en agua destilada y se diluye a 1000ml en un matraz aforado.

G-25 Si el contenido presumible de hierro es menor de 0,25% se toman unos 5g de muestra, pesados con la precisión del centígramo, se colocan en un vaso de precipitación de unos 400ml y se disuelven en 50ml de ácido nítrico (1:1). Si el contenido de hierro es mayor del 0,25% se pesan 1 a 2g de muestra con la precisión del milígramo, se colocan en un vaso de precipitación de 250ml y se disuelven con 25ml de ácido nítrico (1:1). Cuando el ataque es completo se hierve suavemente hasta eliminación de vapores nitrosos. Se añaden 50ml de agua caliente y se observa si la solución está clara.

G-26 Se diluye la solución a 150ml. Se adiciona hidróxido de amonio hasta ligera reacción alcalina y se hierve durante algunos minutos. Se suspende el calentamiento, se deja reposar el precipitado durante algunos minutos y se filtra en caliente, empleando papel de filtro de velocidad de filtración media. Se lavan el precipitado y el vaso varias veces alternativamente con solución al 2% de cloruro de amonio y agua destilada caliente, a fin de eliminar las sales solubles.

G-27 Se disuelve el precipitado sobre el papel de filtro con 20ml de ácido clorhídrico (1:1) caliente, al que se le han añadido 5ml de agua oxigenada al 3% lavando cuidadosamente con agua destilada caliente a fin de remover todas las trazas de hierro, recogiendo la solución y las aguas de lavado en el vaso original. Se repiten las operaciones indicadas en G-26, se disuelve el precipitado sobre el papel con 20ml de ácido clorhídrico (1:1) caliente y se vuelve a lavar cuidadosamente con agua destilada caliente, recogiendo la solución y las aguas de lavado en el vaso original.

G-28 Se evapora la solución hasta que su volumen sea de 15 a 20ml y se lavan las paredes del vaso. Se calienta hasta ebullición y se adiciona la solución al 5% de cloruro estannoso, gota a gota, mientras se agita el vaso sobre un fondo blanco hasta que desaparezca el color amarillo del cloruro férrico, y luego se adiciona un exceso de una gota de la solución de cloruro estannoso.

G-29 Se diluye a 50ml la solución así reducida, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, y se adicionan de una vez 10ml de la solución saturada de cloruro mercúrico. El precipitado que se obtenga debe ser bien blanco: si es gris u oscuro, ello evidencia que se ha agregado un exceso de la solución de cloruro estannoso, por lo que debe procederse a una nueva determinación. A la solución reducida se le agregan 10ml de ácido fosfórico (1:3) y gotas de la solución al 0,2% de difenilamina sulfonato de sodio.

G-30 El volumen de la solución a valorar no debe exceder de 100ml. Se valora con la solución 0,05N de dicromato de potasio, mientras se agita constantemente, hasta que el color de la solución vire del verde al verde grisáceo. Luego se prosigue la valoración, gota a gota, hasta que aparezca un tinte púrpura o azul violáceo.

G-31 Debe efectuarse una determinación en blanco, empleando el mismo procedimiento y las mismas cantidades de reactivos.

G-32 El porcentaje de hierro se calcula con la ecuación siguiente:

$$Fe = \frac{(V_1 - V_2) N \times 0,0559}{G_m} \times 100$$

siendo:

- Fe el contenido de hierro, en por ciento
- V_1 el volumen de solución 0,05N de dicromato de potasio empleado en la valoración, en mililitros
- V_2 el volumen de solución 0,05N de dicromato de potasio empleado en

el ensayo en blanco, en mililitros
 N la normalidad de la solución de dicromato de potasio
 G_m el peso de la muestra, en gramos.

Manganeso

G-33 Para efectuar la determinación de manganeso son necesarios los siguientes reactivos:

- Mezcla ácida.* Se adicionan cuidadosamente, mientras se agita, 100ml de ácido sulfúrico a 525ml de agua destilada. Se deja enfriar y se agregan 125ml de ácido ortofosfórico y 250ml de ácido nítrico
- Solución al 0,8% de nitrato de plata*
- Solución al 25% de persulfato de amonio,* preparada dentro de las 12h de su empleo.
- Solución tipo de arsenito de sodio* (1ml equivale aproximadamente a 0,0007g de manganeso). Se disuelven 46,2g de arsenito de sodio en agua, se diluye a 1000ml y se deja en reposo 3 semanas. Se toman 100ml de solución, se diluyen a 1000ml se filtra si la misma no es clara y se satura con anhídrido carbónico. Esta solución se valora empleando una muestra con un contenido de manganeso conocido, empleando el procedimiento indicado en G-34/36.

G-34 Se pesan con la precisión del miligramo de 0,5 a 2g de muestra, procurando que la cantidad de manganeso presente sea del orden del 0,01g, se coloca en un Erlenmeyer de unos 300ml y se disuelve con 30ml de la mezcla ácida, calentando hasta descomposición total de la muestra y eliminación completa de humos nitrosos.

G-35 Se suspende el calentamiento, se adicionan 50ml de agua destilada caliente, 10ml de la solución de nitrato de plata y 10ml de la solución de persulfato de amonio y se lleva rápidamente a ebullición entre 60 y 90s. Se enfría a 25°C, se adicionan 50ml de agua destilada fría y se valora rápidamente con la solución de arsenito de sodio hasta que desaparezca la coloración púrpura y aparezca una leve coloración verde amarillenta.

G-36 La solución debe valorarse en frío y rápidamente porque parte del manganeso puede ser reoxidado por el persulfato durante la valoración obteniendo resultados altos.

G-37 El porcentaje de manganeso se calcula con la ecuación siguiente:

$$Mn = \frac{VE}{G_m} \times 100$$

siendo:

Mn el contenido de manganeso, en por ciento
 V el volumen de solución de arsenito de sodio requerido para la valo-

- E ración de la muestra, en mililitros
 el equivalente en manganeso de la solución de arsenito, en gramos por mililitro
 G_m el peso de muestra, en gramos.

Carbono

G-38 La determinación del porcentaje de carbono contenido en la aleación se efectúa de acuerdo al método indicado en la norma IRAM 584 utilizando alrededor de 2,5g de muestra y trabajando a una temperatura de 1200°C a 1300°C.

Azufre

G-39 La determinación del porcentaje de azufre contenido en la aleación se efectúa de acuerdo al método gravimétrico indicado en la norma IRAM 584 utilizando alrededor de 10g de muestra.

Cobalto

G-40 Para efectuar la determinación del cobalto son necesarios los reactivos siguientes:

- Solución al 7% de alfa nitroso beta naftol. Se disuelven 7g de alfa nitroso beta naftol en 100ml de ácido glacial y se filtra. La solución debe prepararse en el momento de ser usada.
- Suspensión de óxido de cinc. Se transfieren 300ml de agua y 50g de óxido de cinc finamente pulverizado a un frasco de 500ml. Se tapa el frasco y se agita vigorosamente antes de ser usado.

G-43 Se disuelven 5g de muestra con 40ml de ácido nítrico (1:1) en un vaso de precipitados de 250ml. Cuando la disolución es completa se hierve suavemente hasta eliminar los humos nitrosos. Si hay estaño precipitado, se añaden 50ml de agua caliente a baño María durante una hora y se filtra el ácido metaestánnico llevando con ácido nítrico (1:99).

G-44 Se elimina el cobre y el plomo según lo indicado en G-1/6, el electrolito se evapora hasta consistencia siruposa, se añaden 25ml de ácido clorhídrico y se evapora a sequedad, se repite nuevamente el agregado de ácido clorhídrico y se evapora a sequedad. Se enfría, se añaden 100ml de ácido clorhídrico (1:19) y se calienta hasta que las sales se disuelven. Se transfieren a un Erlenmeyer de 500ml y se diluye a 200ml.

G-45 Se calienta a unos 60°C a 80°C, se agita vigorosamente y se añade óxido de cinc en pequeñas porciones hasta que haya un pequeño exceso que se reconoce por la turbiedad que aparece en el líquido sobrenadante. Se calienta en baño María durante 15min y se filtra a un vaso de 600ml. Se lava el residuo con agua caliente y al líquido filtrado se le añaden 20ml de ácido clorhídrico llevando el volumen a 400ml.

G-46 Se calienta la solución a 60°C se añaden 15ml de la solución de alfa nitroso beta naftol y se agita vigorosamente durante un minuto. Se enfría a temperatura

ambiente y se agita periódicamente durante una hora. Se filtra a través de un papel de filtro libre de cenizas, se lava cuidadosamente con ácido clorhídrico caliente (1:19) y finalmente con agua caliente.

G-47 Se calcina el precipitado en un crisol de porcelana de 30ml. Se deja enfriar el crisol y se añaden de 1g a 2g de persulfato de sodio y se calienta hasta aparición de humos blancos. Se funde hasta que los óxidos se disuelven, se deja enfriar y se trasfiere a un vaso de 400ml. Se lava el crisol cuidadosamente con agua caliente y se añaden los líquidos de lavado al vaso. Se calienta suavemente hasta disolución, se añaden 10ml de ácido clorhídrico y se diluye a 200ml. Se reprecipita, se filtra y se lava como se indicó en G-45.

G-48 Se calcina el cobalto reprecipitado en un crisol de porcelana a 750 a 850°C hasta constancia de peso. Se enfría en un desecador y se pesa como óxido de cobalto.

G-49 Se efectúa un ensayo en blanco empleando el mismo procedimiento y usando los mismos reactivos.

G-50 El porcentaje de cobalto se calcula aplicando la ecuación siguiente:

$$Co = \frac{(G_1 - G_2) \times 0,734}{G_m} \times 100$$

siendo:

- Co el contenido de cobalto, en por ciento
- G₁ el peso de óxido de cobalto, en gramos
- G₂ el peso del residuo en el ensayo en blanco, en gramos
- G_m el peso de muestra, en gramos.

ANEXO IV: Norma IRAM N° 60303: “Cobre y sus aleaciones. Método para la determinación del níquel, por gravimetría con dimetilglioxima”

NORMA IRAM 60 303

Octubre de 1990

CDU 669.35:543.21

* CNA 0550



COBRE Y SUS ALEACIONES

Método para la determinación del níquel,
por gravimetría con dimetilglioxima



INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES

* Corresponde a la Clasificación Nacional de Abastecimiento asignada por el Servicio Nacional de Catalogación dependiente del Ministerio de Defensa.



El estudio de esta norma estuvo a cargo de los organismos respectivos, integrados en la manera siguiente:

Subcomité de Análisis químico de metales

no ferrosos y sus aleaciones

<u>Integrante</u>	<u>Representa a:</u>
Lic. J. Arregui	INSTITUTO HUERGO
Lic. J. M. Caracuel	SOTYL S.A.
Lic. A. M. Caranci	INSTITUTO HUERGO
Lic. E. Curci	Y.P.F.
Dr. F. M. Guitar	O.S.N.
Lic. M. C. Obloczynski	SOLWIR
Lic. M. E. Simonin	O.S.N.
Lic. J. Ibáñez	IRAM

Comité General de Normas (C.G.N.)

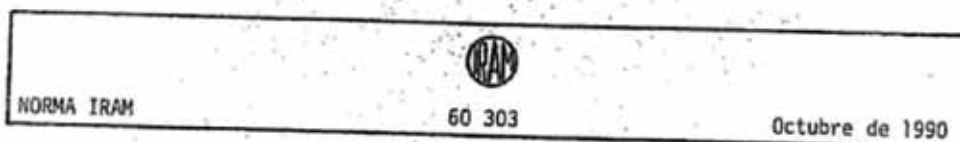
Dr. V. Alderuccio	Ing. J. Mangosio
Ing. J. V. Casella	Ing. S. Mardyks
Dr. E. Catalano	Dr. E. Miró
Dr. N. P. Cid	Dr. A. F. Otamendi
Ing. D. Donegani	Ing. G. Schulte
Ing. R. Fernández	Sr. F. R. Soldi
Lic. C. A. Grimaldi	Sr. A. J. Testorelli
Dr. A. Grosso	Prof. M. P. Mestanza
Dr. R. L. Huste	

ANTECEDENTES

En el estudio de esta norma se han tenido en cuenta los antecedentes siguientes:

IRAM - INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACION DE MATERIALES
IRAM 628/66 - Análisis Químico de bronce y latones.

(Continúa en pág. 7)



COBRE Y SUS ALEACIONES

Método para la determinación del níquel,
por gravimetría con dimetilglioxima

CDU 669.35:543.21
* CNA 9650

D - NORMAS POR CONSULTAR

<u>IRAM</u>	<u>TEMA</u>
21 301	Acido sulfúrico
21 302	Acido clorhídrico
21 306	Acido nítrico
21 322	Agua para análisis
21 326	Alcohol etílico
21 331	Amoniaco
21 393	Dimetilglioxima
60 308	Electrólisis del cobre

IRAM-AQA

AA 91 005	Embudo
AA 91 018	Pipetas graduadas

1 - OBJETO

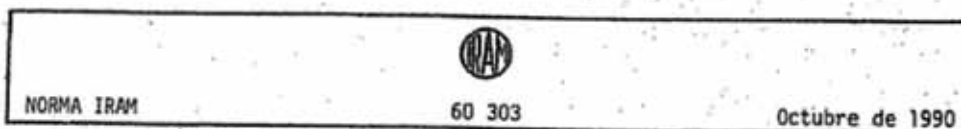
1.1 Establecer el método para la determinación del níquel, en cobre y sus aleaciones, por gravimetría con dimetilglioxima.

2 - RESUMEN

2.1 El método consiste en:

- a) disolver la muestra con solución de ácido nítrico y eliminar el estaño por precipitación como óxido hidratado y el cobre por electrólisis;
- b) eliminar el silicio por precipitación como ácido silícico;

* Corresponde a la Clasificación Federal de Abastecimiento asignada por el Servicio Nacional de Catalogación dependiente del Ministerio de Defensa.



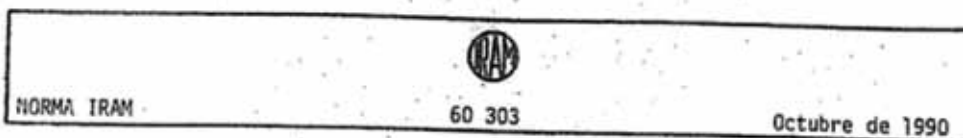
- c) agregar ácido tartárico para complejar el Fe (III);
- d) ajustar el medio con amoníaco y precipitar el níquel con dimetilglioxima;
- e) filtrar y secar hasta masa constante.

3 - INSTRUMENTAL

- 3.1 Balanza analítica.
- 3.2 Vasos de precipitación de 250 cm³ y 400 cm³ (IRAM-AQA AA 91 008).
- 3.3 Electrodo, como los indicados en la norma IRAM 60 308.
- 3.4 Embudo (IRAM-AQA AA 91 005) con papel de filtro.
- 3.5 Pipetas graduadas de 10 cm³ y 20 cm³ (IRAM-AQA AA 91 018).
- 3.6 Crisol de Gooch o crisol de placa de vidrio filtrante, de 30 cm³ a 50 cm³ de capacidad de velocidad de filtración media; denominado comercialmente N° 2.
- 3.7 Desecador, con agente deshidratante adecuado.

4 - REACTIVOS

- 4.1 Agua para análisis (IRAM 21 322).
- 4.2 Solución (1 + 1) de ácido nítrico (IRAM 21 306).
- 4.3 Solución (1 + 99) de ácido nítrico (IRAM 21 306).
- 4.4 Acido sulfúrico (IRAM 21 301).
- 4.5 Solución (3 + 97) de ácido sulfúrico (IRAM 21 301).
- 4.6 Solución de 25 g/100 cm³ de ácido tartárico.
- 4.7 Solución concentrada de amoníaco (IRAM 21 331).
- 4.8 Solución de 1 g/100 cm³ de dimetilglioxima (IRAM 21 393) en alcohol etílico (IRAM 21 326).
- 4.9 Acido clorhídrico (IRAM 21 302).



5 - PROCEDIMIENTO

- 5.1 Se pesa asegurando el 0,1 mg, una cantidad de muestra que contenga entre 10 mg y 30 mg de níquel.
- 5.2 Se coloca la muestra en un vaso de precipitación de 250 cm³ y se agregan 25 cm³ de solución (1 + 1) de ácido nítrico.
- 5.3 Se calienta a bañomaría hasta eliminación de vapores nitrosos y obtención de consistencia siruposa, se adicionan 50 cm³ de agua caliente y se deja en reposo 1 h en bañomaría.
- 5.4 Se adiciona pulpa de papel y se transvasa cuantitativamente filtrando a un embudo con un papel de velocidad de filtración lenta, y el filtrado se recoge en un vaso de precipitación de 250 cm³ (el óxido de estaño (IV) hidratado (ácido metaestánico) que queda retenido en el filtro se desecha).
- 5.5 Se lava varias veces con solución (1 + 99) de ácido nítrico y se procede a la separación del cobre por electrólisis, de acuerdo con la norma IRAM 60 308.
- 5.6 Finalizada la electrólisis se retorna el líquido al vaso de precipitación de 250 cm³. Si hay silicio en la aleación, se adicionan 5 cm³ de ácido sulfúrico y se evapora calentando hasta vapores blancos densos.
- 5.7 Se deja enfriar, se diluye con agua y se filtra por papel de filtro de velocidad de filtración media, lavando con solución de ácido sulfúrico (3 + 97).
- 5.8 Se transfiere el filtrado a un vaso de precipitación de 400 cm³ y se diluye a un volumen de 100 cm³ a 300 cm³ de acuerdo con el contenido esperado de níquel en la muestra.
- 5.9 Se adicionan 10 cm³ de la solución de ácido tartárico.
- 5.10 Se calienta a 70°C y se adicionan 0,4 cm³ de la solución de dimetilgloxima por cada milígramo de níquel presumiblemente presente. Se agrega un exceso de 5 cm³ a 10 cm³.
- 5.11 Se neutraliza a pH 7 con solución concentrada de amoníaco y se agrega un exceso de 1 cm³.
- 5.12 Se deja en reposo a 70°C. Si la cantidad de níquel es muy pequeña la solución debe dejarse en reposo 2 h.



5.13 Se filtra por un crisol de Gooch o de placa de vidrio filtrante, secado entre 120°C y 150°C y tarado, lavando con agua fría y se seca el precipitado a la misma temperatura. Simultáneamente se agregan 5 cm³ de solución de dimetilgloxima al filtrado. Se deja en reposo no menos de 16 h. Si aparece un precipitado se filtra, se seca y se añade al anterior.

5.14 Se deja enfriar el precipitado en desecador y se pesa. Se repite el secado, enfriamiento en desecador y pesada hasta que dos pesadas sucesivas no difieran en más de 0,2 mg.

6 - CALCULOS

$$Ni = 0,2032 \frac{m_1}{m} \cdot 100 = 20,32 \frac{m_1}{m}$$

siendo:

Ni el contenido de níquel, en gramos por cien gramos;

0,2032 el factor gravimétrico para convertir el valor obtenido de níquel dimetilgloxima en níquel;

m₁ la masa de níquel dimetilgloxima (5.14), en gramos;

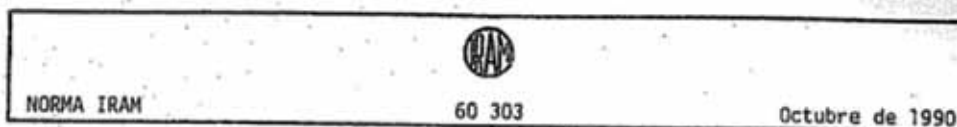
m la masa de la muestra, en gramos;

100 un factor que proviene de expresar los resultados en por ciento.

7 - INFORME

7.1 En el informe se indica;

- a) la identificación de la muestra;
- b) la determinación efectuada y el número de esta norma;
- c) los resultados obtenidos;
- d) cualquier apartamiento del procedimiento indicado en la presente norma, y los motivos que lo justifiquen.



(Viene de pág. 2)

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
ASTM E - 76 - Chemical analysis of nickel-copper alloys.

Kolthoff, Sandell, Meehan, Stanley, Bruckenstein - Análisis químico cuantitativo
(quinta edición)

I N F O R M E T E C N I C O

En esta norma se describe el método de níquel-dimetilglioxima ampliamente experimentado ya sea en su variante gravimétrica como colorimétrica. En este caso se ha adoptado la técnica gravimétrica, de gran precisión y aplicable en una amplia gama de contenidos, con la única variante de tomar distintos tamaños de muestras en función del contenido esperado de níquel.

VI. Bibliografía

- Beckhoff, Burkhard; Kannegieber; Birgit; Langhoff, N; Wedell, R; Wolff, H; HandBook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis; Spinger; 1965; Germany; 15 Páginas.
- Day, R. A.; Underwood, A. L.; Química analítica Cuantitativa; Prentice-Hall; Hispanoamericana; 1995; México; 20 Páginas.
- Harris, Daniel; Química Analítica Cuantitativa; Reverté, 2001; España; 30 Páginas.
- Hofman, H. O.; Tratado de Metalurgia General; Gustavo Gili Editor; 1925; Barcelona; 10 páginas.
- Lewis, Clyd; Off, Welland; Analytical Chemistry of Nickel; Pergamon Press; 1970; Oxford; 40 Páginas.
- Miller, J.C.; Miller, J.N.; Estadística para Química Analítica; Addison-Wesley Iberoamericana; 1993; Estados Unidos; 20 Páginas.
- Montgomery, Douglas; Runger, George; Applied Statistics and Probability for Engineers; Jhon Wiley & Sons; 2003; Estados Unidos; 20 páginas.
- Pickering, W.F.; Química Analítica Moderna; Reverté; 1980; España; 15 Páginas.
- Skoog, West; Holler y Cruoch; Fundamentos de Química Analítica; Mc Graw Hill; 1986; México; 20 Páginas.
- Skoog, Holler y Nieman; Principios de Análisis Instrumental; Mc Graw Hill; 1990; México; 20 Páginas.
- Ullmann; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Volume A7; Advisory Board; VCH; 1986; Germany; 20 Páginas.

Páginas de Internet:

www.bcra.gov.ar
www.rae.es
<http://www.camoar.gov.ar>
<http://www2.ing.puc.cl/icm cursos/metalurgia/apuntes/cap7/73/>
<http://www.educar.org/inventos/lamoneda.asp>
<http://www.iec.ch/ourwork/acron-e.htm>
<http://www.iestiemposmodernos.com/depart/dtec/Recursos/metalesnoferrosos.pdf>
<http://enciclopedia.us.es/index.php?title=Cuproniquel&action=edit&redlink=1>
<http://enciclopedia.us.es/index.php?title=Cuproaluminio&action=edit&redlink=1>
<http://enciclopedia.us.es/index.php/Bronce>
http://academic.cengage.com/resource_uploads/downloads/0030355230_17078.pdf
<http://www.codelco.cl/coleccion/aleaciones.html>
<http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa2/guias/2009-TP-07-Electrogravimetria.pdf>
<http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa/Capitulo%2012%20-%20Volumetria%20de%20complejos.pdf>
<http://www.cenam.mx/memsimp06/Trabajos%20Aceptados%20para%20CD/Octubre%2025/Bloque%20A/A2-QUIMICA%20I-Materiales%20de%20Referencia/A2-2.pdf>
http://www.obtesol.es/index.php?option=com_content&task=category§ionid=4&id=69&Itemid=30
<http://www.who.int/peh-emf/project/intorg/es/index2.html>
www.segoviamint.org
http://terrasala.com/Coleccion/Monedas_esp/mone_euro/monedas_euro_index.html
<http://www.uv.es/~lejarza/anova/anova.html>
<http://www.laits.utexas.edu/orkelm/excel/EXCEL/ANOVA1.HTM>
<http://www.uv.es/montes/biomecanica2004/anova.pdf>
http://www.busbymetals.com/docs/glossary_t.htm
<http://www.consolidatedcoin.com/coins.htm>
<http://www.euralliage.com/Cual6ni2.htm>
http://www.euralliage.com/Cual6ni2_english.htm
http://www.euralliage.com/cuproalufr_english.htm
http://www.euralliage.com/index_english.htm
<http://www.educar.org/inventos/lamoneda.asp>
<http://www.numismatik.com.ar/monedas/origenes-de-moneda.php>
<http://www.fnmt.es/>
<http://www.ecb.int/home/html/index.en.html>
http://www.merck-chemicals.com.ar/aluminio-determinacion/c_LzWb.s1LvYEA AA EW_.AfVhTI

<http://servicio.cid.uc.edu.ve/ingenieria/revista/a1n3/1-3-4.pdf>
<http://www.cnea.gov.ar/cac/ci/CICACInformes/cicacInformeCNEA136.pdf>
<http://www.alb-copperalloys.com/aluminum-bronze/c61000/>
http://en.groco.cn/newEbiz1/EbizPortalFG/portal/html/ProgramShow.html?ProgramShow_ProgramID=c373e915dcd94c058fef387f232dc2ae&gclid=COTRzrn2550CFYNX2godVzfQLw
<http://www.segoviamint.org/espanol/tecnologia.htm>
<http://www.panoramanumismatico.com/>
http://www.raulybarra.com/notijoya/archivosnotijoya6/6monedas_acunacion.htm
http://www.terrasala.com/Coleccion/Monedas_esp/mone_euro/monedas_euro_index.html
<http://www.camaradesegovia.es/images/noticias/Estudio%20Ceca.pdf>
http://www.bancentral.gov.do/billetes_monedas/historia_monedas.html
<http://www.metrologia.cl/inicio/index.act>

