

PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-033/1-SCFI-2019, Artículos de oro, plata, platino y paladio-Parte 1-Información comercial y métodos de análisis (cancelará a la NOM-033-SCFI-1994).

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- ECONOMÍA.- Secretaría de Economía.- Dirección General de Normas.

PROYECTO DE NORMA OFICIAL MEXICANA, PROY-NOM-033/1-SCFI-2019 ARTÍCULOS DE ORO, PLATA, PLATINO Y PALADIO-PARTE 1-INFORMACIÓN COMERCIAL Y MÉTODOS DE ANÁLISIS (CANCELARÁ A LA NOM-033-SCFI-1994).

ALFONSO GUATI ROJO SÁNCHEZ, Director General de Normas y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de la Secretaría de Economía (CCONNSE), con fundamento en los artículos 34 fracciones XIII y XXXIII de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 39 fracción V, 40 fracciones I, y XVIII, 47 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, 33 de su Reglamento y 22 fracciones I, IV, IX, X y XXV del Reglamento Interior de esta Secretaría, expide para consulta pública el Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-033/ 1-SCFI-2019 ARTÍCULOS DE ORO, PLATA, PLATINO Y PALADIO-PARTE 1-INFORMACIÓN COMERCIAL Y MÉTODOS DE ANÁLISIS (CANCELARÁ A LA NOM-033-SCFI-1994) aprobado el 12 de septiembre de 2019, a efecto de que dentro de los siguientes 60 días naturales los interesados presenten sus comentarios ante el CCONNSE, ubicado en Calle Pachuca número 189, Colonia Condesa, Demarcación Territorial Cuauhtémoc, Código Postal 06140, Ciudad de México, teléfono 57 29 61 00, extensión 13245, o bien a los correos electrónicos emeterio.mosso@economia.gob.mx y consultapublica@economia.gob.mx, para que en los términos de la Ley de la materia se consideren en el seno del Comité que lo propuso. SINEC- 20190725184301188.

Ciudad México, a 6 de julio de 2020.- El Director General de Normas y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de la Secretaría de Economía, **Alfonso Guati Rojo Sánchez**.- Rúbrica.

PROYECTO DE NORMA OFICIAL MEXICANA PROY-NOM-033/ 1-SCFI-2019 ARTÍCULOS DE ORO, PLATA, PLATINO Y PALADIO-PARTE 1-INFORMACIÓN COMERCIAL Y MÉTODOS DE ANÁLISIS (CANCELARÁ A LA NOM-033-SCFI-1994)

PREFACIO

En la elaboración del presente Proyecto de Norma Oficial Mexicana participaron las siguientes personas, empresas e instituciones:

- Secretaría de Economía, Dirección General de Normas
- Instituto de Geología, UNAM
- Centro Nacional de Metrología, CENAM
- Cámara Regional de la Industria de Joyería y Platería del Estado de Jalisco, CRIJPEJ
- Consejo de Cámaras Industriales de Jalisco
- Confederación de Cámaras Industriales
- Procuraduría Federal del Consumidor
- Instituto Gemológico y de Alta Relojería de México, A.C.
- Asociación de Normalización y Certificación, A.C.
- Sabelli, S.A. de C.V.
- Joyería Altima
- Fátima Castelán, Profesional de la Industria Joyera
- María de Lourdes Cázares Ruíz, Profesional de la industria Joyera

ÍNDICE DEL CONTENIDO

1. Objetivo y campo de aplicación
2. Referencias Normativas
3. Términos y definiciones
4. Clasificación
5. Ley de los metales
6. Del contraste o registro

7. De la transparencia al consumidor
8. Procedimiento de Evaluación de la Conformidad
9. Verificación y vigilancia
10. Concordancia con normas internacionales

Apéndice A (Normativo) Informe de resultados

Apéndice B (Informativo) Agrupación de productos como una familia de productos

Apéndice C (Normativo) Determinación de oro en joyería: Método de copelación

Apéndice D (Normativo) Determinación de plata en joyería de plata: Método volumétrico- potenciométrico, usando cloruro de sodio, cloruro de potasio o bromuro de potasio.

Apéndice E (Normativo) Determinación de paladio en joyería: Método gravimétrico usando dimetilgloxima.

Apéndice F (Normativo) Determinación de platino en joyería: Método gravimétrico después de la precipitación de hexacloroplatinato de diamonio.

Apéndice G (Normativo) Determinación del espesor y composición química de recubrimientos en artículos de joyería mediante microscopía electrónica de barrido

Apéndice H (Normativo) Determinación de espesores y composición química de recubrimientos por fluorescencia de Rayos X en piezas de joyería.

Apéndice I (Normativo) Determinación de paladio y platino en joyería de aleaciones de paladio y aleaciones de platino. Método de ICP-OES usando itrio como elemento de referencia interno.

11. Bibliografía

1. Objetivo y campo de aplicación

La presente Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones, métodos de prueba y la información comercial de los artículos que estén compuestos o recubiertos en parte o en su totalidad por oro, plata, platino y paladio, que se importen, produzcan y/o comercialicen en territorio nacional.

Quedan fuera del campo de aplicación de esta Norma Oficial Mexicana, los relojes, plumas, encendedores, lentes y los herrajes, componentes, partes y aditamentos para joyería.

Asimismo, aquellos productos, que aun sin ajustarse a la descripción o denominaciones contenidas en esta Norma Oficial Mexicana, hagan alusión, ya sea tanto en su información ostentada al público consumidor como en la publicidad relativa a los mismos, que sea difundida por cualquier medio o forma o bien a través de textos, diálogos, sonidos, imágenes, marcas u otras descripciones que induzcan o puedan inducir a los consumidores a pensar que dichos productos se tratan de artículos que estén elaborados con oro, plata, paladio y platino, sin importar la denominación que pretendan ostentar para dichos productos, también se encontrarán sujetos al presente campo de aplicación de la Norma Oficial Mexicana y, en consecuencia, serán evaluados conforme al mismo, siendo susceptibles de ser dictaminados como violaciones a las disposiciones aquí contenidas, en aquellos casos en los que no se ajusten a los parámetros, características, controles, procesos y requisitos previstos en esta regulación técnica de observancia obligatoria.

2. Referencias Normativas

Para la correcta aplicación de esta Norma Oficial Mexicana deben consultarse los siguientes documentos vigentes o los que los sustituyan:

- NMX-EC-17025-IMNC-2018, Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración (Cancelará a la NMX-EC-17025-IMNC-2006), publicada su declaratoria de vigencia en el Diario Oficial de la Federación el 9 de agosto de 2018.
- ISO 11426:2014 Jewellery -- Determination of gold in gold jewellery alloys -- Cupellation method (fire assay).
- ISO 13756:2015 Jewellery -- Determination of silver in silver jewellery alloys -- Volumetric (potentiometric) method using sodium chloride or potassium chloride.
- ISO 11427:2014, Jewellery -- Determination of silver in silver jewellery alloys -- Volumetric (potentiometric) method using potassium bromide.
- ISO 11490:2015, Jewellery -- Determination of palladium in palladium jewellery alloys -- Gravimetric determination with dimethylglyoxime.

- ISO 11494:2014 Jewellery – Determination of platinum in platinum jewellery alloys – ICP-OES method using yttrium as internal standard element.
- ISO 11495:2014 Jewellery – Determination of palladium in palladium jewellery alloys – ICP-OES method using yttrium as internal standard element.
- ISO 11210:2014 Jewellery -- Determination of platinum in platinum jewellery alloys -- Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate.
- ISO 14595:2014 Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs).
- ISO 14594:2014 Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy.
- ISO 3497:2000 Metallic coatings — Measurement of coating thickness — X-ray spectrometric methods.
- ISO 3166-1:2013 Codes for the representation of names of countries and their subdivisions — Part 1: Country codes.
- ISO 16700:2016 Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Guidelines for calibrating image magnification.
- ISO 15632:2012 Microbeam analysis — Selected instrumental performance parameters for the specification and checking of energy-dispersive X-ray spectrometers for use in electron probe microanalysis.
- ISO 9220:1988 Metallic coatings-Measurement of coating thickness-Scanning electron microscope method, Primera edición (Septiembre 1988).

3. Términos y definiciones

Para los propósitos de esta Norma Oficial Mexicana, los siguientes términos y definiciones son aplicables:

3.1 joyería

todo artículo ornamental de uso personal, fabricado con base de oro, plata, platino y paladio, en su estado puro o en aleación con otros metales con o sin combinación de diamantes y/o piedras preciosas.

3.2 bisutería

todo artículo ornamental de uso personal fabricado a partir de metales base (ejemplo: latón y cobre) con o sin recubrimientos de metales preciosos.

3.3 joyería de oro

aquel artículo que total o parcialmente está compuesto de oro.

3.4 joyería de plata

aquel artículo que total o parcialmente está compuesto de plata.

3.5 joyería de platino

aquel artículo que total o parcialmente está compuesto de platino.

3.6 joyería de paladio

aquel artículo que total o parcialmente está compuesto de paladio.

3.7 metales preciosos

oro, plata, platino y paladio en su estado libre en la naturaleza.

3.8 chapa o bimetal

son los productos recubiertos con metales preciosos que cumplen con las especificaciones de la Tabla 2.

3.9 recubrimiento de metales preciosos

deposición de metales preciosos en una superficie a través de un proceso químico, eléctrico, mecánico o metalúrgico o por una combinación de cualquiera de las anteriores.

3.10 artículos de metales preciosos

cualquier artículo de joyería, orfebrería, vajillas o cubiertos (lista no exhaustiva) compuestos total o parcialmente por metales preciosos o sus aleaciones.

3.11 orfebrería

son los objetos que se destinan al uso o al ornato, exceptuando los de tipo personal.

3.12 vajillas

objetos y recipientes que fungen de bases para recibir alimentos.

3.13 cubiertos

tenedores, cuchillos y cucharas (lista no exhaustiva).

3.14 ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio

es la relación entre el peso de oro, plata, platino o paladio puro y el peso total de la aleación expresada en Kilates o milésimas (partes por millar, ‰), cuando se trate de oro, y exclusivamente en milésimas cuando se trate de plata, platino y paladio.

3.15 Kilate

es la vigésima cuarta parte en peso, que contiene de oro puro cualquier aleación de este metal y se identifica con la letra mayúscula K.

3.16 responsable del producto

persona física o moral que importe, comercialice o produzca un artículo o que haya ordenado su elaboración total o parcial a un tercero.

3.17 contraste o Registro de Calidad

aquella marca aplicada en los artículos de metales preciosos designada para indicar la calidad, cantidad, pureza, peso, espesor, proporción o tipo de metal precioso contenido en él.

3.18 contraste o Registro de marca

es el logotipo, marca, símbolo, letra, signo, estampa o cualquier distintivo que identifique al responsable de producto.

3.19 contraste o Registro País

es el símbolo distintivo del país designado por las autoridades competentes para todos aquellos artículos, objeto de esta Norma Oficial Mexicana.

3.20 espécimen de prueba

es aquella porción de una pieza o de un lote en la que se ha de determinar la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio.

3.21 métodos de prueba

todo aquel método que se utilice para verificar el contenido de metales preciosos en los artículos, así como para determinar el espesor en artículos de joyería recubiertos.

3.22 metales base

todo aquel metal no ferroso diferente a los metales preciosos.

3.23 espesor de saturación

espesor que, si es excedido, no produce ningún cambio detectable en la intensidad fluorescente.

3.24 intensidad normalizada, x_n

es la relación entre las diferencias de intensidad obtenida de un espécimen recubierto, x , y la del material del sustrato sin recubrimiento, x_0 , respecto a la diferencia obtenida de la intensidad del material de espesor igual o mayor que el espesor de saturación, x_s , y el material del sustrato sin recubrir, x_0 . Esta relación matemática se puede expresar de la siguiente manera:

$$x_n = \frac{x - x_0}{x_s - x_0}$$

Donde x es la intensidad obtenida del espécimen recubierto. x_0 es la intensidad obtenida del material del sustrato sin recubrir. x_s es la intensidad obtenida del material de recubrimiento de espesor igual o mayor.

3.25 tasa de conteo

número de impulsos de radiación registrado por el instrumento por unidad de tiempo.

3.26 intensidad de la radiación fluorescente

como la intensidad de radiación, x , medida por el instrumento, y expresada en cuentas (impulsos de radiación por segundo).

4. Clasificación

Los artículos de oro, plata, platino o paladio o recubiertos de metales preciosos con o sin combinaciones de piedras preciosas se clasifican en:

- a) Joyería
- b) Orfebrería
- c) Vajillas
- d) Cubiertos

5. Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio

5.1. De la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio, mínima

Sólo podrán anunciarse como artículos de metales preciosos los que contengan como mínimo la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio siguiente como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1 – Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio, mínima

Oro	10 K (417 Milésimas)
Plata	925 Milésimas
Platino	900 Milésimas
Paladio	350 Milésimas

5.2. Tolerancias

La Tolerancia aceptada para cumplir con la pureza que ostentan los registros de cada artículo, objeto de esta Norma Oficial Mexicana es de - 3 milésimas para oro, platino y paladio (equivalente a 0.072 K) y -10 milésimas para plata.

5.2.1 Platino y paladio

La Tolerancia aceptada para cumplir con la pureza que ostentan los registros de artículos de platino y paladio, objeto de esta Norma Oficial Mexicana es de - 3 milésimas.

5.2.2 Oro

La Tolerancia aceptada para cumplir con la pureza que ostentan los registros de artículos de oro, objeto de esta Norma Oficial Mexicana es de - 3 milésimas que es equivalente a 0,072 K. Como ejemplo, lo anterior quiere decir para piezas de oro:

10K	como mínimo	9,928 K
12K	como mínimo	11,928 K
14K	como mínimo	13,928 K
18K	como mínimo	17,928 K
22 K	como mínimo	21,928 K

5.2.3 Plata

La Tolerancia aceptada para cumplir con la pureza que ostentan los registros de artículos de plata, objeto de esta Norma Oficial Mexicana es de - 10 milésimas.

5.3 De las especificaciones para artículos recubiertos de metales preciosos

Para los artículos recubiertos de metales preciosos objeto de la presente Norma Oficial Mexicana deben cumplirse las especificaciones de la Tabla 2.

Tabla 2.- Términos, procesos de manufactura y requisitos para recubrimientos

TIPO DE RECUBRIMIENTO DE METAL	TIPO DE PRODUCTO	PROCESAMIENTO	REGISTRO DE CALIDAD	ESPECIFICACIÓN		METODO DE ANÁLISIS
				PUREZA MÍNIMA DEL RECUBRIMIENTO	ESPESOR MÍNIMO DEL RECUBRIMIENTO	
ORO	Oro bimetetal	Mecánico	En producto, precinto o etiqueta: BM + pureza + espesor País de origen y registro de fabricante	10 kilates o 417/1000	10 µm	Espectrometría de rayos X
	Chapa de oro	Cualquier otro	En producto, precinto o etiqueta: CH + pureza + espesor País de origen y registro de fabricante	14 kilates o 585/1000	0,5 µm	Espectrometría de rayos X
PLATA	Plata bimetetal	Laminado o adherido o mecánico	En producto, precinto o etiqueta: PB + pureza + espesor País de origen y registro de fabricante	925/1000	10 µm	Espectrometría de rayos X
	Plateado electrolítico	Cualquier otro	En producto, precinto o etiqueta: CH + pureza + espesor País de origen y registro de fabricante	999/1000	0,5 µm	Espectrometría de rayos X
PLATINO	N/A	Electrolítico	En producto, precinto o etiqueta: CH + Pt + espesor País de origen y registro de fabricante	1000/1000	0.1 µm	Espectrometría de rayos X
RODIO	N/A	Electrolítico	En producto, precinto o etiqueta: CH + Rh + espesor País de origen y registro de fabricante	1000/1000	0.1 µm	Espectrometría de rayos X

Los productos que no cumplan con las especificaciones descritas en la tabla anterior, deben ser considerados y tratados como BISUTERÍA o FANTASÍA.

No se permite marcar o estampar artículos que sólo son dorados.

En los productos recubiertos, el marcado puede ser en producto si el espacio lo permite; de lo contrario en precinto o etiqueta.

No se utiliza el paladio para recubrimiento.

Para México el país de origen denotar como "MX".

BM: Son las siglas que designan que se trata de un producto recubierto con oro que se denomina oro bimetetal u oro que se manufactura por proceso mecánico.

PB: Son las siglas que designan que se trata de un producto recubierto con plata que se denomina plata bimetetal o plata que se manufactura por proceso mecánico.

CH: Son las siglas que designan que se trata de un producto recubierto con metal precioso (oro, plata, platino o paladio), que se denomina chapa de oro o plateado electrolítico o chapa; que se manufactura por otro proceso diferente al mecánico; por ejemplo, electrolítico.

Pt: son las siglas que indican que se trata de platino.

Rh: son las siglas que indican que se trata de rodio.

La declaración del espesor del recubrimiento del metal precioso puede ser expresada como un numeral completo seguido de inmediato con la palabra "micrómetros " o el símbolo "µm".

6. Del contraste o registro

Los artículos objeto de esta Norma Oficial Mexicana que se comercialicen en territorio nacional, deben presentar de manera obligatoria, clara e indeleble, de forma grabada o estampada, cuando el espacio lo permita, los siguientes registros:

- Registro de Calidad
- Registro de Marca
- Registro del País

6.1 Registro de Calidad

La joyería debe presentar la cantidad numérica del metal precioso de acuerdo a la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio, mínima. La naturaleza del metal mediante los símbolos siguientes:

"K" para oro, cuando se exprese la Ley de los metales preciosos en Kilates, o solamente la expresión en milésimas. Para el caso de los artículos de oro cuya Ley de los metales preciosos se exprese solamente en milésimas marcada en el producto, debe indicarse en un cintillo adherido al producto, la naturaleza del metal;

"Ag" para el caso de la plata, o la expresión "925" o "Sterling" para esa Ley de los metales preciosos;

"Pt" para platino, y

"Pd" para paladio.

La información anterior debe presentarse grabada, estampada o quintada en el cuerpo de los propios productos.

Los productos recubiertos con metales preciosos deben presentar el Registro de calidad como se indica en la Tabla 2; en caso de que el espacio no lo permita; para estos productos el registro de calidad puede colocarse en cintillos o etiquetas.

6.2 Registro de Marca

El Registro de Marca debe colocarse próximo al Registro de Calidad y Registro País siempre que sea posible.

Éste puede ser de dos tipos: a) Número de registro de contraste o logotipo o signo propio del importador o productor nacional y b) Marca o logotipo del productor extranjero.

6.2.1 Número de registro de contraste o logotipo o signo propio del importador o productor nacional

Los datos deben incorporarse a los productos previamente a su comercialización si el espacio lo permite; en caso contrario se registra en cintillo o etiqueta.

Los productores y/o importadores deben registrar en la Dirección General de Normas de la Secretaría de Economía, el logotipo o signo propio que utilicen para distinguir los productos que manufacturen o importen.

La Dirección General de Normas les asigna un número para efectos de identificación y control, el cual es intransferible.

La Dirección General de Normas negará el registro de figuras, signos o logotipos distintivos cuando éstos sean iguales o se presten a confusión con otros ya registrados.

El número de registro de contraste o logotipo o signo propio que utilicen los productores o importadores tendrá vigencia de dos años, susceptible de refrendo.

6.2.2 Marca o logotipo del productor extranjero

Es obligatorio grabar la identificación o registro del fabricante en el producto, siempre y cuando el espacio lo permita conforme se establece en el inciso 8.1.1; en caso contrario deberá incluirse en un cintillo o etiqueta adherido al producto.

El grabado de cualquier otro logotipo o signo registrado de cada fabricante extranjero en el producto es opcional.

6.3 Registro País

El país de origen debe incluirse en el cuerpo del producto si el espacio lo permite; en caso contrario, puede registrarse en cintillo o en etiqueta.

Pueden usarse siglas para identificar al país de origen mientras no causen confusión; por ejemplo "MX", "USA".

7. De la transparencia al consumidor

Los importadores, productores, fabricantes, comercializadores o prestadores de servicios deben satisfacer los requisitos de la información comercial establecidos en la presente Norma Oficial Mexicana.

Los importadores, productores, fabricantes, comercializadores o prestadores de servicios de joyería o artículos de oro están obligados a proporcionar al consumidor, mediante aviso visible y permanente en sus establecimientos, la equivalencia de Kilates a milésimas.

8. Procedimiento de Evaluación de la Conformidad

Una vez que la presente Norma Oficial Mexicana sea publicada en el Diario Oficial de la Federación, la evaluación de la conformidad de los productos, objeto de la presente Norma Oficial Mexicana, debe llevarse a cabo por personas acreditadas y aprobadas en términos de lo dispuesto por la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) y su Reglamento, de acuerdo con lo descrito en los "Procedimientos para la evaluación de la conformidad" que a continuación se describen.

8.1. Disposiciones Generales

8.1.1 El marcado del producto y/o su información comercial deben ser legibles. Para efectos de este procedimiento de evaluación se entiende por lectura legible a simple vista, aquella efectuada bajo condiciones normales de iluminación y que la información marcada o impresa sea cuando menos de 1.5 mm de altura.

Si la dimensión y/o la geometría del producto permite la legibilidad prevista en el párrafo anterior, el marcado de la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio deberá incorporarse directamente en el cuerpo de los productos que se ofrezcan al consumidor como piezas de oro, plata, paladio y platino. Si no se permite, puede ser sustituido en el cintillo o etiqueta.

El resto de la información comercial puede ser identificada en cintillos o etiquetas.

8.1.2 Los productos objeto de esta Norma Oficial Mexicana deben ostentar la leyenda que identifique el país de origen de los mismos, por ejemplo: "Producto de...", "Manufacturado en...", "Hecho en...", "Producido en..." u otros análogos, sin excluir las abreviaturas comúnmente aceptadas que identifiquen el país de origen, por ejemplo: "MEX" o "MX", "EUA" o "EE.UU." u otras análogas, así como la posibilidad de emplear las abreviaturas establecidas en la norma ISO 3166-1:2013.

8.1.3 Es responsabilidad de los fabricantes, importadores, comercializadores, distribuidores, según corresponda, de los productos objeto de esta Norma Oficial Mexicana, respaldar en todo momento la veracidad de la información ofrecida a los consumidores respecto de dichos productos.

8.1.4 Los fabricantes, importadores, comercializadores, distribuidores, según corresponda de los productos objeto de esta Norma Oficial Mexicana, podrán recurrir a los servicios de unidades de verificación acreditadas y aprobadas para obtener constancia y/o dictamen de cumplimiento en los que se demuestre que se cumple con los requisitos establecidos en la presente Norma Oficial Mexicana. Dichos documentos tendrán validez ante las autoridades competentes.

8.1.5 Cuando se requieran mediciones o pruebas de laboratorio correspondientes a la verificación para comprobar el cumplimiento de las disposiciones de esta Norma Oficial Mexicana; se utilizarán únicamente laboratorios acreditados y aprobados de acuerdo a lo establecido por la LFMN, salvo que éstos no existan para la medición o prueba específica.

En caso de no existir, la prueba se podrá realizar en otros laboratorios acreditados en otras normas o métodos de prueba de naturaleza análoga, que sirvan para los fines de esta Norma Oficial Mexicana.

8.2 Muestreo

8.2.1 Las unidades de verificación serán responsables del muestreo en punto de venta o fabricación según corresponda y el tamaño de la muestra se determinará conforme a lo dispuesto en la Tabla 3; lo anterior tomando como base el universo de existencias de los productos que están en el punto de verificación.

Tabla 3. Tamaño de ítems exhibidos/presentados

Tamaño de ítems exhibidos/presentados	Muestreo	CRITERIO DE	
		Aceptación incumplimientos	Rechazo incumplimientos
2 a 8	2	0	1
9 a 15	2	0	1
16 a 25	2	0	1
26 a 50	2	0	1
51 a 90	3	0	1
91 a 150	3	0	1
151 a 280	3	0	1
281 a 500	3	0	1
501 a 1200	5	0	1
1201 a 3200	5	0	1
3201 a 10000	5	0	1
10001 a 35000	5	0	1
35001 a 150000	8	0	1
150001 a 500000	8	0	1
500001 y más	8	0	1

Basado en la NMX-Z-12 parte 2 -1987. Muestreo especial S1, normal

8.2.2 El universo de la muestra se determina en forma separada por cada uno de los metales preciosos que deben cumplir con la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio o de los productos recubiertos con estos metales (oro, plata, paladio, platino) que son objeto de esta Norma Oficial Mexicana.

8.3. Métodos de Prueba

En la Tabla 4 se especifican los métodos de prueba y los apéndices correspondientes, aplicables en la caracterización de piezas de joyería.

Tabla 4. Métodos de prueba para la determinación de metales preciosos en aleaciones de joyería, así como para la determinación del espesor en piezas de joyería recubiertas.

Elemento	Método de Prueba	Método ISO	Resultados	Repetibilidad*
Oro	Copelación	ISO 11426:2014 Apéndice C	Contenido de oro en la muestra en partes por millar, (‰)** y en Kilates	0.5 ‰ para aleaciones de oro amarillo y rojo (0.012 Kilates). 1.0 ‰ para aleaciones de oro blanco (0.024 Kilates) 0.2 ‰, para aleaciones de oro conteniendo 990 ‰ o mayor (0.0048 Kilates)
Plata	Potenciométrico	ISO 13756:2015, ISO 11427:2014 Apéndice D	Contenido de plata en la aleación en partes por millar (‰)	* 1 ‰ de plata.
Paladio	Gravimétrico	ISO 11490:2015 Apéndice E	Contenido de paladio en la aleación en partes por millar (‰)	* 5 ‰ de paladio.
	Espectrométrico	ISO 11495:2014 Apéndice I.		* 3 ‰ de paladio.
Platino.	Gravimétrico	ISO 11210:2014 Apéndice F	Contenido de platino en la aleación en partes por millar (‰)	* 3 ‰ de platino. .
	Espectrométrico	ISO 11494:2014 Apéndice I		
Espesor y composición química de recubrimientos.	Microscopía electrónica de barrido	ISO 9220:1988 Apéndice G	Espesor de recubrimiento, µm. Composición química, % (porcentaje)	Incertidumbre: < 10 % o 0.1 µm para espesor < 10 % para composición química
	Fluorescencia de Rayos X	ISO 3497:2000 Apéndice H	Espesor de recubrimiento, µm. Composición química, porcentaje, partes por millar (‰)	Incertidumbre: < 10 %

*Repetibilidad de determinaciones duplicadas

** Partes por millar (‰) es equivalente a milésimas.

8.3.1 Evaluación de repetibilidad, Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio, Mínima o especificación de recubiertos

La repetibilidad deberá ser evaluada sobre el análisis por duplicado realizado en cada uno de los especímenes de prueba (artículo de joyería) seleccionado del total del número de ítems del producto, de acuerdo a lo establecido en la Tabla 2. Por lo tanto, por cada artículo muestreado se prepararán 2 submuestras para su análisis, cumpliéndose el criterio de repetibilidad por cada artículo de joyería muestreado. El criterio de repetibilidad no será comparable entre submuestras de origen de diferente artículo de joyería o espécimen de prueba muestreado.

A su vez, el promedio de los análisis realizados para cada muestra deberá cumplir con el criterio de la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio o la especificación de productos recubiertos y sus respectivas tolerancias.

8.4 Procedimiento de Verificación

8.4.1 La evaluación de la conformidad debe ser efectuada por parte de una Unidad de Verificación (UV), acreditada y aprobada en términos de la LFMN y su Reglamento.

8.4.2 Para iniciar el proceso de verificación los solicitantes deben presentar a la unidad de verificación de su elección lo siguiente:

- a) Firmar el contrato de prestación de servicios de verificación.
- b) Presentar la solicitud de servicio correspondiente indicando los productos para los cuales se realizará dicha verificación.
- c) Realizar el pago correspondiente por los servicios de evaluación de la conformidad.
- d) Indicar el o los lugares en donde se llevará a cabo la verificación del producto y en los cuales la unidad de verificación realizará el muestreo.
- e) Señalar el o los laboratorios acreditados y en su caso aprobados que realizarán las pruebas correspondientes conforme a los métodos establecidos en esta Norma Oficial Mexicana.

8.4.3 Una vez integrada la solicitud, la unidad de verificación revisará que la misma se encuentre completa y debidamente formulada conforme a lo dispuesto en el numeral anterior.

8.4.3.1 En caso de existir alguna deficiencia en la solicitud; la unidad de verificación requerirá al solicitante, para que realice las correcciones de las deficiencias encontradas. Lo anterior en un plazo que no exceda de 5 días hábiles después de que la unidad de verificación recibió la solicitud.

8.4.3.2 El solicitante debe realizar las correcciones de las deficiencias en un plazo que no exceda de 10 días hábiles después de haber recibido la notificación de la unidad de verificación. En caso de que el solicitante no realice las correcciones solicitadas, se entenderá como rechazada la solicitud y deberá realizarse un nuevo trámite.

8.4.4 La unidad de verificación debe conformar un expediente de servicio, asignándole al solicitante un folio de atención para que pueda dar seguimiento al servicio solicitado.

8.4.5 La unidad de verificación establecerá internamente fecha y hora para la realización de la visita de toma de muestras, en un plazo máximo de 5 días hábiles contados a partir de la asignación del folio de atención.

8.4.6 El personal de la unidad de verificación debe presentarse en el lugar de la visita con el oficio de notificación que lo acredite como tal y llevar a cabo la toma de muestras conforme a lo previsto por el numeral 8.2. de esta Norma Oficial Mexicana.

8.4.7 Conforme al Art. 102 de la LFMN las muestras se recabarán por duplicado, para efectos de lo cual, de la pieza elegida para la verificación la misma se parte en dos conforme a lo previsto por el numeral 8.2. de esta Norma Oficial Mexicana.

8.4.8 El personal de la unidad de verificación procederá a asegurar y precintar la muestra tomada con la finalidad de que la misma pueda ser enviada al laboratorio, de manera tal que no se vea alterada hasta su recepción por el laboratorio.

8.4.9 La muestra puede ser enviada al laboratorio ya sea; por la unidad de verificación, o por el solicitante de manera consensada entre ambos.

8.4.10 La muestra debe enviarse al laboratorio en un plazo no mayor a 2 días hábiles contados a partir de que la muestra fue recabada. El encargado de enviar la muestra al laboratorio debe hacerse responsable de la inviolabilidad del precinto y del resguardo de las condiciones de la muestra.

8.4.11 Una de las partes de la muestra, es considerada muestra testigo o respaldo. La muestra testigo o respaldo quedará en resguardo del solicitante o del establecimiento verificado, según sea donde se encuentre, conforme a lo dispuesto por el artículo 102 de la LFMN.

8.4.12 Una vez que el laboratorio reciba la parte de la muestra recabada que fue destinada a prueba; se llevará a cabo el ensayo correspondiente a lo previsto en el numeral 8.3. de esta Norma Oficial Mexicana. El informe de resultados resultante se envía a la unidad de verificación, conforme a lo descrito en el Apéndice A de la presente Norma.

8.4.13 La unidad de verificación debe analizar el informe de resultados emitido por el laboratorio con el fin de evaluar la conformidad del producto.

8.4.14 Si de la primera verificación se aprecia cumplimiento con la presente Norma Oficial Mexicana, se tendrá por aprobada la verificación.

8.4.15 Si de la primera verificación se aprecia incumplimiento con la presente Norma Oficial Mexicana, se repetirá la verificación si así se solicita, sobre la muestra testigo o respaldo, previa notificación al solicitante.

8.4.16 El solicitante podrá pedir a la unidad de verificación la realización de un segundo análisis sobre el testigo o respaldo dentro de los siguientes cinco días hábiles después de haber sido notificado del resultado de la primera verificación. El solicitante debe presentar la muestra testigo o respaldo que está en su poder.

En caso de no realizarse la solicitud, quedará en firme el resultado de la primera verificación.

8.4.16.1 Si del resultado de la segunda verificación se infiere que las muestras se encuentran en cumplimiento de las disposiciones de esta Norma Oficial Mexicana; se tendrá por aprobada la verificación.

8.4.16.2 Si se confirmase la deficiencia encontrada se emitirá un resultado de incumplimiento por parte de la unidad de verificación.

8.4.17 Una vez analizado el informe de resultados, la unidad de verificación procede a evaluar los requisitos de información al consumidor previstos en la presente Norma Oficial Mexicana, debiendo hacer énfasis en los siguientes requisitos:

- a) Identificación del país de origen del producto.
- b) Identificación del fabricante o en su caso del importador del producto, a través del número de registro establecido para tales efectos conforme a esta Norma Oficial Mexicana.
- c) Marcado del contraste en el cuerpo del producto o en su caso etiqueta o cintillo conforme a la Ley de los metales preciosos: oro, plata, platino y paladio definida en la presente Norma Oficial Mexicana.
- d) En el caso de los productos recubiertos, la pureza y espesor del metal precioso en el cuerpo del producto, etiqueta o cintillo; de acuerdo a la presente Norma Oficial Mexicana.

8.4.18 La unidad de verificación debe constatar la congruencia entre la información señalada en el inciso c) y d) y el informe de resultados de laboratorio correspondiente a dicho producto.

8.4.19 Una vez revisados los resultados previstos en los numerales anteriores y de ser satisfactorios los mismos, la unidad de verificación emite constancia y/o dictamen de cumplimiento, la cual debe identificar el o los productos evaluados, vigencia, titular de la constancia, sitio de exhibición o lugar que ampara a verificación y condiciones para su mantenimiento.

8.4.20 La validez de la constancia de cumplimiento será de 1 año y la misma estará sujeta a que se realice al menos 1 visita de seguimiento durante dicho periodo.

9. Verificación y vigilancia

La verificación y vigilancia estará a cargo de la Procuraduría Federal del Consumidor y de la Dirección General de Normas en el ámbito de sus respectivas atribuciones y de conformidad con la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y la Ley Federal de Protección al Consumidor.

10. Concordancia con Normas Internacionales

La presente Norma Oficial Mexicana, no es equivalente (NEQ) con ninguna Norma Internacional por no existir esta última al momento de elaborar esta Norma; sin embargo, se tomaron como referencia las siguientes normas internacionales:

- ISO 3497:2000 Metallic coatings — Measurement of coating thickness — X-ray spectrometric methods, Tercera edición (Diciembre 2000).
- ISO 9220:1988 Metallic coatings-Measurement of coating thickness-Scanning electron microscope method, Primera edición (Septiembre 1988).
- ISO 11210:2014 Jewellery -- Determination of platinum in platinum jewellery alloys -- Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate, Segunda edición (Diciembre 2014).
- ISO 13756:2015 Jewellery -- Determination of silver in silver jewellery alloys -- Volumetric (potentiometric) method using sodium chloride or potassium chloride, Segunda edición (Febrero 2015).
- ISO 11426:2014 Jewellery -- Determination of gold in gold jewellery alloys -- Cupellation method (fire assay), Tercera edición (Diciembre 2014).
- ISO 11427:2014 Jewellery -- Determination of silver in silver jewellery alloys -- Volumetric (potentiometric) method using potassium bromide, Segunda edición (Noviembre 2014).
- ISO 11490:2015 Jewellery -- Determination of palladium in palladium jewellery alloys -- Gravimetric determination with dimethylglyoxime, Segunda edición (Febrero 2015).

Apéndice "A"**(Normativo)****Informe de resultados**

A.1 El informe de resultados de los productos probados para cumplir con la presente Norma Oficial Mexicana, deben cumplir con los requisitos siguientes:

- a) estar escrito en español,
- b) debe provenir de un laboratorio de pruebas formalmente establecido en México, que cuente con acreditación y con aprobación, conforme a lo establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y su Reglamento,
- c) cumplir con los requisitos establecidos en la NMX-EC-17025-IMNC-2018 vigente,
- d) contener fotografías del producto, de sus partes exteriores, y que en su caso sean determinantes en la aplicación y resultados de las pruebas,
- e) debe presentar los resultados de las pruebas para cada uno de los requisitos particulares de la presente Norma Oficial Mexicana que apliquen al producto en cuestión,
- f) los informes de resultados deben reflejar todas las pruebas a las que ha sido sometido el producto en cuestión, y
- g) cuando aplique, contener un listado de componentes esenciales evaluados incorporados al producto, atendiendo en su caso a los definidos en los requisitos aplicables, señalando las especificaciones y características de éstos.

Apéndice "B"**(Informativo)****Agrupación de productos como una familia de productos**

B.1 Los modelos del producto se consideran de la misma familia siempre y cuando cumplan con las condiciones siguientes:

I. Del mismo tipo:

- a) Joyería
- b) Orfebrería
- c) Vajillas
- d) Cubiertos

II. Del mismo metal precioso

- a) Oro
- b) Plata
- c) Platino
- d) Paladio

III. De la misma técnica de procesado.

- a) Laminado, adherido o mecánico
- b) Chapeado o electrolítico

Apéndice "C"**(Normativo)****Determinación de oro en joyería: Método de copelación****C.1 Requerimiento de equipamiento e insumos principales.**

Los principales requerimientos en reactivos y equipamiento se enlistan a continuación.

C.1.1 Reactivos grado analítico

- Ácido nítrico (HNO₃), 33% fracción masa, con bajos contenidos de haluros, el cual se verifica con prueba con nitrato de plata.
- Ácido nítrico (HNO₃), 49% fracción masa, con bajos contenidos de haluros, el cual se verifica con prueba de nitrato de plata.

- Plomo, grado ensayo, libre de metales preciosos y bismuto; en forma de láminas, bolas o tabletas.
- Plata pura, para la encuartación, de pureza mínima de 999 partes por mil (‰) en masa, libre elemento del grupo del oro y platino.
- Oro puro para las pruebas de verificación:
 - a) Para determinaciones de oro en masa de entre 333 milésimas (7,992 Kilates) y 990 milésimas (23,76 Kilates), la pureza del estándar debe ser de 999,9 milésimas (23,997 Kilates).
 - b) Para determinaciones de oro en masa de más de 990 milésimas (23,76 Kilates), la pureza del estándar debe ser de 999,99 milésimas (23,999 Kilates).
- Paladio puro, para pruebas de verificación con pureza mínima de 999.5 (‰) en masa, y libre de oro.
- Níquel, para pruebas de verificación, en forma de una pre-aleación, libre de metales preciosos.
- Cobre (lámina o alambre) para pruebas de verificación, con pureza mínima de 999 (‰) masa, libre de elementos del grupo del oro y platino.
- Tetraborato de sodio anhidro (Na₂B₄O₇).
- Agua destilada.

C.1.2 Equipamiento

- Horno de copelación, capaz de mantener una atmósfera oxidante.
- Copelas de óxido de magnesio o ceniza de hueso calcinado, en forma simple o de bloque, capaz de absorber el plomo y los óxidos metálicos, preferentemente en medidas de 28 a 38 mm de diámetro.
- Matraz volumétrico o gradillas con diversas unidades tipo copas, resistentes al ácido nítrico.
- Crisoles para recocido, hechos de material refractario.
- Tenazas o pinzas de copelación.
- Pinzas de ensayo o Yunque pulido, o bien una prensa.
- Martillo pulido, de una masa mínima de 400 g; puede ser reemplazado por una prensa. o Platos de escorificación, usualmente de 50 mm de diámetro.
- Tenazas o pinzas para escorificación.
- Cepillo para limpieza en ensayo.
- Balanza analítica con precisión de 0.01 mg.

C.2 Muestreo.

- La pieza es dividida de 4 a 8 partes iguales. De cada parte se toma una sección y se colecta hasta tener una muestra representativa homogénea de aproximadamente 1 g.
- Esta muestra representativa homogénea es posteriormente fundida.
- Una vez fundida, se enfría con agua potable.
- Una vez enfriada, se lamina en un laminador.
- La lámina resultante es cortada con pinzas de corte hasta obtener la muestra mínima requerida por el ensayo.

C.3 Procedimiento.

Cuando la composición de las muestras sea desconocida, deberá realizarse un análisis preliminar para determinar la composición aproximada del material, por ejemplo, fluorescencia de rayos X.

Todos los análisis deben realizarse por duplicado.

C.3.3.1 Caso 1. Aleaciones de oro amarillo y rojo, libres de níquel y oro blanco de paladio.

C.3.3.1.1 Pesaje de muestras.

Pesar dos muestras ensayo de la aleación a analizar, con un peso entre 125 mg a 250 mg, y colocarlas en lámina de plomo. La masa de plomo debe ser de al menos 4 g para muestras de aleación de oro de 200 mg, y 6 g para muestras de aleación entre 201 mg y 300 mg. Agregar plata pura, lo equivalente a 2.3 a 3 veces la masa del oro fino presente. Envolver la mezcla (muestra plomo-plata) con la lámina de plomo, lo más compacta posible.

Preparar al menos dos muestras de ensayo de referencia, a partir de oro puro y plata pura, en cantidades de masa correspondientes a los contenidos de oro y plata esperados (incluyendo la plata agregada para encuartación) de la muestra de ensayo. El contenido total de los metales base de las muestras de ensayo, es considerado por la adición de la cantidad correspondiente de cobre. Los pasos subsecuentes se aplican tanto a las muestras de ensayo, como a las muestras de referencia.

C.3.3.1.2 Copelación.

- Colocar las muestras de ensayo y referencia, envueltas de forma compacta en la lámina de plomo, en copelas precalentadas a una temperatura de al menos 1000° C en el horno de copelación.
- Colocar todas las copelas (muestras de ensayo y referencia), en el horno de copelación a una temperatura de 1050° C a 1150° C, cuidando de colocar las copelas de referencia lo más cerca posible de las copelas de ensayo.
- Calentar las copelas por 25 min, bajo condiciones oxidantes hasta completar el proceso de copelación. Remover las copelas del horno. Permitir que los botones de metal precioso formados se enfríen antes de retirarlos de las copelas con las pinzas de ensayo. Sujetar fuertemente los botones y cepillar la parte inferior cuidadosamente con un cepillo, para remover cualquier material adherido.
- Aplanar los botones de metal sobre el yunque pulido con el martillo pulido y recocerlos por calentamiento al rojo vivo. Tener cuidado de no derretirlo. Laminar los botones en tiras gruesas de 0.12 mm a 0.15 mm de espesor y recocer nuevamente. Enrollar las tiras en forma de cono evitando la contaminación o pérdidas de oro. Cuidar que la superficie que estuvo en contacto con la copela sea la superficie externa del cono formado. Examinar la copela cuidadosamente para asegurarse que el botón de metal formado contiene todo el oro de la muestra. Si en los residuos se encuentra una gota, el ensayo completo debe ser repetido.

C.3.3.1.3 Separación de las muestras de oro y plata.

- Utilizar, siempre, para esta etapa del procedimiento una campana de extracción de gases.

C.3.3.1.4 Separación en matraces individuales.

- Sumergir los conos de metal precioso en matraces volumétricos con 20 ml de ácido nítrico (33 % masa) y llevarlos a ebullición.
- Continuar calentando por 15 min o hasta que la producción de vapores nitrosos haya cesado, lo que suceda en más tiempo. Decantar y lavar con agua. o Repetir el tratamiento usando 20 ml de ácido nítrico (49 % masa).
- Transferir los conos de oro a crisoles de recocido. Secarlos y recocerlos a 500°C a 850°C por aproximadamente 5 minutos. Permitir el enfriado y pesar (peso constante).

C.3.3.2 Caso II. Aleaciones de oro blanco con níquel.

Para el caso de aleaciones de oro blanco con níquel, el procedimiento de ensayo al fuego implica el uso de plomo adicional o la implementación de un proceso de escorificación.

C.3.3.2.1 Copelación con plomo adicional.

La copelación con plomo adicional implica el uso de 4 g de plomo extra y el uso de copelas más grandes. La adición de plomo se realiza preferentemente, mediante un botón de plomo agregado al botón de metal precioso caliente en la copela después que los vapores de óxido de plomo de la operación inicial hayan cesado. También es posible agregar el plomo al inicio del ensayo.

C.3.3.2.2 Escorificación.

Es un pretratamiento que implica el envolver la muestra en una laminilla de plomo de 2 g.

- a) La muestra que consiste de 125 mg a 250 mg de oro es encuartada con plata, en una relación de 2.3 a 3 veces la masa de oro presente.
- b) Colocar esta cápsula formada en un plato de escorificación junto con 15 g de plomo y 1.5 g a 2 g de tetraborato de sodio; calentar a 1000° C en el horno. Puede ser necesario incrementar el suministro de aire para oxidar el plomo presente.
- c) Después de un lapso de 20 min a 30 min, cuando una escoria líquida cubra la superficie del plato, elevar la temperatura a 1100° C por aproximadamente 2 min.
- d) Remover el plato con las tenazas, enfriar y separar el botón con plomo de la escoria. Este botón, el cual contiene la plata y el oro original, además del plomo, es copelado como se describió en el caso I del oro amarillo.
- e) Las muestras de referencia con níquel se tratan en la misma manera.

C.3.3.3 Caso III. Aleaciones de oro blanco con paladio.

Para aleaciones de oro blanco conteniendo paladio, los conos formados después del proceso de copelación y separación, deben ser re-copelados. Este segundo proceso de copelación implica la adición de 4 g de plomo, además de plata en una relación de 2.5 veces la masa de oro, y una pequeña pieza (50 mg aproximadamente) de cobre. Por último, repetir el proceso de separación y pesar los conos finales.

C.3.3.4 Caso IV. Aleaciones de oro con más de 40 % de plata.

Este tipo de aleaciones deben ser tratadas como aleaciones de oro amarillo, con las consideraciones necesarias respecto al alto contenido de plata presente y la adición de plata para la encuartación.

C.3.3.5 Caso V. Aleaciones de Oro 999 ‰ (23.997 Kilates)

Para el caso de aleaciones con altos contenidos de oro, 999 ‰ (23.997 Kilates), es necesario incrementar la exactitud del procedimiento para lo cual, se requiere modificar el procedimiento descrito para las aleaciones de oro amarillo, caso I, de la siguiente manera:

- a) Pesar al menos 250 mg de aleación; agregar 20 ± 5 mg de cobre a la muestra y la plata para la encuartación como en el caso I.
- b) Las muestras de referencia deben ser de una pureza de 999.99 ‰ (23.9997 Kilates) y se debe cuidar que la masa de plata de encuartación agregada este dentro del mismo rango que la masa de la muestra de referencia (+ 10 mg). Analizar en paralelo al menos dos muestras de referencia junto con las muestras de ensayo.
- c) Después de la copelación, aplanar y limpiar los botones, cuidando que éstos posean aproximadamente la misma forma y espesor; recocer los botones aplanados en una mufla al rojo vivo.
- d) Realizar la operación de separación como en el método original, cuidando que la cantidad de ácido y tiempo de separación sean los mismos para todas las muestras de la misma serie. Finalmente, secar y recocer en paralelo todos los conos de oro fino.

C.3.4 Cálculo y expresión de resultados.

- Factor de la muestra de ensayo de referencia

$$F = m_1 / m_2$$

Donde:

m_1 = es la masa, en miligramos, de la muestra de ensayo de referencia.

m_2 = es la masa, en miligramos, del cono de la muestra de ensayo de referencia.

C.3.5 Cálculo del contenido de oro.

$$W_{Au} = \frac{m_4 \times \bar{F}}{m_3} \times 10^3$$

Donde:

W_{Au} = Contenido de oro, en partes por mil, de la masa de aleación.

m_3 = masa en miligramos de la muestra.

m_4 = masa en miligramos del cono de la muestra.

\bar{F} = Valor promedio de los factores de las muestras de ensayo de referencia.

Para obtener el valor en Kilates multiplicar el resultado anterior por 24

C.3.6 Repetibilidad.

Para determinaciones duplicadas, los resultados deben de diferir en menos de:

- 0.5 partes por mil (‰) en masa o 0.012 Kilates para aleaciones de oro amarillo y rojo.
- 1.0 partes por mil (‰) en masa o 0.024 Kilates para aleaciones de oro blanco.
- 0.2 partes por mil (‰), en masa o 0.0048 Kilates para aleaciones de oro conteniendo 990 (‰) o más de oro (23.769 Kilates o más).

Si la diferencia es mayor que esta, el ensayo debe repetirse.

- Para el caso de las muestras de ensayo de referencia de las aleaciones de alto contenido de oro de 990 ‰ o superiores (23.769 Kilates o superiores), los valores de F corridos en paralelo no deben diferir por más de 0.16 ‰. Si la diferencia es mayor el ensayo debe repetirse.

Apéndice "D"**(Normativo)****Determinación de plata en joyería de plata: Método volumétrico- potenciométrico, usando cloruro de sodio, cloruro de potasio o bromuro de potasio.****D.1 Requerimiento de equipamiento e insumos principales.****D.1.1 Reactivos grado analítico**

- Ácido nítrico (HNO₃), 33% fracción masa, de bajo contenido de haluros (revisar con prueba de nitrato de plata).
- Solución de cloruro de sodio (NaCl), 0.1 M. Disolver 5.84 g de NaCl, secado a 105o C, en agua destilada y diluir a 1000 ml. 1).
- Solución de cloruro de potasio (KCl), 0.1 M. Disolver 7.44 g de KCl, secado a 105 °C, en agua destilada y diluir a 1000 ml. 1).
- Solución de bromuro de potasio (KBr), 0.1M. Disolver 11.901 g de bromuro de potasio, secado a 105 °C, en agua y diluir a 1000 ml.
- Solución de dimetilglioxima disódica octahidratada. Disolver 10 g de la sal de dimetilglioxima disódica octahidrato en 1000 ml de agua destilada, para eliminación de paladio.
- Plata. Pureza de 999.9 ‰ en masa.

NOTA: Preparar solo una de las soluciones, ya sea NaCl ó KCl ó KBr.

D.1.2 Equipamiento.

- Aparato de titulación potenciométrica. Para el caso de titulación con solución estándar de NaCl o KCl utilizar electrodos de referencia de plata recubiertos con cloruro de plata y de Hg/Hg₂SO₄, o algún otro electrodo de referencia. En el caso de titulación con solución de KBr utilizar electrodos de referencia de plata recubiertos con bromuro de plata y de Hg/Hg₂SO₄ o algún otro electrodo de referencia.
- Bureta tipo pistón, automática, conectada al potenciómetro, capaz de entregar incrementos de 0.05 ml en el punto de equivalencia.
- Balanza analítica, con una precisión mínima de 0.01 mg.

D.2 Muestreo. La pieza es dividida de 4 a 8 partes iguales.

- De cada parte se toma una sección y se colecta hasta tener una muestra representativa homogénea de aproximadamente 1 g.
- Esta muestra representativa homogénea es posteriormente fundida.
- Una vez fundida, se enfría con agua potable.
- Una vez enfriada, se lamina en un laminador.
- La lámina resultante es cortada con pinzas de corte hasta obtener la muestra mínima requerida por el ensayo.

D.3 Procedimiento.**D.3.1 Preparación de estándares de plata.**

- Pesar tres muestras de plata (pureza de 999.9 ‰ en masa), de 300 mg a 500 mg con una precisión de 0.01 mg y colocarlas en vasos de precipitados de vidrio. La masa de plata de los estándares debe estar en el rango de 20 mg respecto a la masa de plata esperada en la muestra.
- Agregar 5 ml de ácido nítrico al 33 % a cada muestra y calentarlos moderadamente para disolver la plata cubriendo los vasos de precipitados con vidrios de reloj. Calentar hasta que la producción de óxidos de nitrógeno haya cesado.
- Posteriormente enfriar a temperatura ambiente. Enjuagar, con agua destilada, los vidrios de reloj en los vasos de precipitados y transferir éstos al aparato de titulación. Agregar una cantidad mínima de agua, entre 20 ml y 60 ml, para cumplir los requerimientos del aparato de titulación para la agitación y medición.

D.3.2 Titulación de la solución estándar de plata.

- Agregar por medio de la bureta automática, bajo condiciones de agitación, la solución estándar de NaCl o KCl o KBr, en una cantidad suficiente para precipitar aproximadamente el 95 % de la plata en la solución. Titular la plata remanente de tal forma que el punto de equivalencia pueda ser interpolado a partir de incrementos de 0.05 ml de la solución estándar de NaCl o KCl o KBr. *

D.3.3 Cálculo del factor de solución.

El factor de solución para la solución estándar de NaCl o KCl o KBr, F, es calculado usando la siguiente fórmula:

$$F = \frac{m_{AgF}}{V_{AgF}}$$

Donde:

m_{AgF} = Es la masa de la plata, en miligramos.

V_{AgF} = Es el volumen de la solución estándar de NaCl o KC o KBr, al punto de equivalencia, en mililitros.

El valor del factor de solución, F, no debe diferir por más de 0.05 % para las soluciones estándares de plata analizadas, usándose, obligatoriamente, su valor promedio, \bar{F} para los cálculos subsecuentes. El factor de solución debe determinarse inmediatamente antes del análisis de las muestras de aleación.

*Esta etapa puede ser realizada de forma automática por un equipo adecuado de titulación potenciométrica, mediante la medición de la diferencia de potencial a través de los electrodos.

D.4 Determinación de plata en la muestra de análisis.

- Preparación de la solución de la muestra de aleación. Pesar dos porciones de la muestra de aleación, aproximadamente 300 mg a 500 mg, con una precisión de 0.01 mg y colocarlas en vasos de precipitados de vidrio. Continuar el procedimiento, de la misma manera, como se describe en el caso de los estándares de plata, el inciso 8.4.3.1.
- Eliminación de paladio. Si la aleación contiene paladio, debe ser eliminado, mediante la adición de la solución de dimetilglioxima disódica octahidratada. Por cada 100 mg de paladio, agregar 50 ml de esta solución antes de llevar a cabo la titulación.
- Titulación de la solución de la muestra de aleación. Proceder exactamente como para los estándares de plata, inciso 8.4.3.1 y 8.4.3.2. Tener en consideración que puede ser necesario realizar una prueba piloto para determinar el contenido aproximado de plata.

D.5 Cálculo y expresión de resultados.

- La masa de plata en la muestra de la aleación, m_{Ag} , en miligramos, es calculada usando la siguiente ecuación:

$$m_{AgS} = \bar{F} \cdot V_{AgS}$$

Donde:

\bar{F} es el factor promedio de solución de NaCl o KCl o KBr, en miligramos de plata por cada mililitro de solución.

V_{AgS} = Es el volumen de la solución de NaCl o KCl o KBr, al punto de equivalencia, en mililitros para la muestra de aleación analizada.

- El contenido de plata en la aleación W_{Ag} , en partes por millar (‰), se calcula usando la siguiente fórmula:

$$W_{Ag} = \frac{m_{AgS}}{m_s} \cdot 10^3$$

Donde m_s es la masa de la muestra, en miligramos.

D.6 Repetibilidad.

Los resultados de las determinaciones duplicadas no deben diferir en más de 1 parte por millar (1 ‰) en masa de plata. Si la variación es mayor que ésta, el ensayo debe repetirse.

Apéndice "E"
(Normativo)

Determinación de paladio en joyería: Método gravimétrico usando dimetilglioxima.

E.1 Requerimiento de equipamiento e insumos principales.

E.1.1 Reactivos grado analítico.

- Ácido nítrico (HNO₃), aproximadamente 65 % a 70 % fracción masa de HNO₃.
- Ácido nítrico diluido, 1.39%.
- Ácido clorhídrico (HCl), aproximadamente 30 % a 37% fracción masa.
- Ácido clorhídrico diluido (HCl), 8.5 % fracción masa.
- Solución de dimetilglioxima. Disolver 10 g de dimetilglioxima en 1000 ml de etanol.
- Cloruro de amonio.
- Ácido fluorhídrico, 40 % fracción masa.
- Ácido sulfúrico, 50 % fracción masa.
- Gas reductor, hidrógeno o mezcla hidrógeno/nitrógeno.
- Gas inerte a presión, dióxido de carbono o nitrógeno.
- Agua regia. 3 partes en volumen de HCl (30 % - 37 %) por una parte en volumen de HNO₃ (65 % - 70 %).

E.1.2 Equipamiento principal.

- Aparato de reducción. Para mayor referencia ver Apéndice A, de la norma ISO 11490:2015.
- Platinos de platino de 10 ml.
- Equipo de espectroscopia de absorción atómica (AAS) o de espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES), o algún otro equipo para determinar trazas de metal.
- Mufla, capaz de mantener la temperatura a 900 °C.
- Papel filtro libre de cenizas.
- Balanza analítica, con precisión de al menos 0.01 mg.

E.2 Muestreo.

La pieza es dividida de 4 a 8 partes iguales. De cada parte se toma una sección y se colecta hasta tener una muestra representativa homogénea de aproximadamente 1 g.

- Esta muestra representativa homogénea es posteriormente fundida.
- Una vez fundida, se enfría con agua potable.
- Una vez enfriada, se lamina en un laminador.
- La lámina resultante es cortada con pinzas de corte hasta obtener la muestra mínima requerida por el ensayo.

E.3 Procedimiento.

E.3.1 Aplanar la muestra a un espesor menor que 0.5 mm y pesar una muestra para análisis conteniendo entre 150 mg y 200 mg de paladio con una precisión de 0.01 mg. Transferir la muestra a un vaso de precipitados de perfil alto de 800 ml. Agregar 10 ml de ácido nítrico (65%-70%) y calentar a una temperatura en un rango de 70°C- 80°C, por 20 minutos, cubriendo el vaso de precipitados con un vidrio de reloj. Posteriormente, agregar 30 ml de HCl (30%-37%) para completar la disolución, manteniendo el vidrio de reloj sobre el vaso de precipitados.

E.3.2 Si se forman precipitados de cloruro de plata insolubles, es necesario fracturarlos usando una varilla de vidrio para asegurar que todo el metal sea disuelto.

E.3.3 Remover el vidrio de reloj de la superficie del vaso y permitir la evaporación de forma moderada hasta sequedad. Disolver el residuo en 10 ml de HCl (30 %-37 %) y diluir a 100 ml aproximadamente.

E.3.4 Si se forman precipitados, permitir que se sedimenten por 12 h en un lugar oscuro o cubriéndolos de la luz. Filtrar y lavar con ácido nítrico diluido (1.39%). Conservar el precipitado para la determinación de trazas de paladio usando métodos espectroscópicos como AAS o ICP-OES. 7.5.3.5 Agregar 20 ml de HCl (30 %-37 %) a la solución de ácido clorhídrico proveniente de la etapa 3, o bien si se formaron precipitados (etapa 4) agregar estos 20 ml de HCl a la solución filtrada y de los lavados provenientes de la etapa 4. Diluir a 400 ml aproximadamente, enfriar a 15 °C y agregar la solución de dimetilglioxima en alícuotas de 5 ml, considerando la adición de 30 ml de esta solución por cada 100 mg de paladio esperado.

E.3.5 Permitir que sedimente el sistema por una hora. Posteriormente filtrar y lavar con solución de dimetilglioxima (diluida 10 veces con agua destilada, respecto a la solución usada en el paso anterior). Conservar el filtrado y los lavados para la determinación de paladio usando métodos espectroscópicos (AAS o ICP-OES, por ejemplo) para corregir el resultado final.

E.3.6 Transferir los precipitados y el filtro a un crisol de porcelana previamente pesado (peso constante). Cuidadosamente aplane el filtro (para obtener una superficie plana) y posteriormente secar en un horno a una temperatura de 110°C-120°C por 3 h, cubriendo la muestra con una capa, aproximadamente 3 mm de espesor de cloruro de amonio, (para un crisol de 40 mm de diámetro usar 4 g de cloruro de amonio aproximadamente), para prevenir pérdidas de paladio durante la ignición.

E.3.7 Calentar el crisol poco a poco, por alrededor de 40 min: primeramente, para carbonizar el papel y descomponer el complejo de paladio, así como el cloruro de amonio. El cloruro de amonio se descompone a una temperatura de 340°C. Cuando haya cesado la producción de vapores, someter la muestra a ignición a una temperatura de 800°C ± 50°C por 1 h.

E.3.8 Reducción química. El paladio parcialmente oxidado es reducido a estado metálico mediante calentamiento en presencia de un gas reductor (hidrógeno o una mezcla hidrógeno/nitrógeno), permitiendo que se enfríe en una atmósfera de gas inerte. La reducción puede llevarse a cabo utilizando un aparato denominado "Aparato de Reducción de Rose".

E.3.9 Pesar el producto para obtener una masa aproximada de paladio.

E.3.10 Posteriormente transferir la muestra de paladio a un disco de platino. Humedecer la muestra con ácido fluorhídrico (40 % masa) y agregar tres gotas de ácido sulfúrico diluido (50 %). Calentar la solución hasta que comiencen a producirse vapores, enfriar la solución y extraer el residuo con un poco de agua caliente. Filtrar y lavar con agua. Combinar el filtrado y los lavados con aquellos de anteriores filtraciones. Transferir el paladio y el filtro a un crisol, someter a ignición a 700°C y reducir como se describió en la etapa 9. Pesar nuevamente la masa final.

E.3.11 Si se sospecha que el paladio esté contaminado, éste debe disolverse en agua regia. La masa de los elementos determinados por análisis espectroscópicos debe ser restada de la masa final de paladio. O bien, la masa final de muestra obtenida debe ser limpiada repitiendo todo el procedimiento anteriormente descrito desde la etapa 1 a la 11 del presente procedimiento.

E.3.12 Los filtrados y lavados combinados son analizados por paladio mediante métodos instrumentales usualmente AAS o ICP-OES. El exceso de dimetilglioxima es destruido por evaporación a sequedad, tratando el residuo con agua regia. La solución resultante es comparada con soluciones de paladio estándar conteniendo cantidades equivalentes de ácido y buffers espectroscópicos.

E.4 Cálculo de resultados.

• Si la masa final de la muestra contiene solamente paladio, calcular el contenido de paladio WPd en partes por millar (‰) usando la fórmula:

$$W_{Pd} = \frac{m_3 + m_2}{m_1} \times 10^3$$

Donde:

m_1 es la masa, en miligramos de la muestra, etapa 1 del procedimiento.

m_2 es la masa, en miligramos, de paladio en el filtrado, etapa 13.

m_3 es la masa final, en miligramos, etapa 11.

– Si la masa final pesada contiene otros elementos además del paladio, calcular el peso de paladio en partes por millar (‰) usando la fórmula:

$$W_{Pd} = \frac{m_3 + m_2 - m_x}{m_1} \times 10^3$$

Donde:

m_x es la masa total, en miligramos, de otros elementos, etapa 12.

– Si los precipitados de cloruro de plata, insolubles, contienen paladio (etapa 4, el contenido de paladio W_{Pd} , en partes por millar (‰) es corregido por la masa de paladio, usando la fórmula:

$$W_{Pd} = \frac{m_3 + m_2 - m_x + m_y}{m_1} \times 10^3$$

Donde:

m_y es la masa, en miligramos de paladio en el cloruro de plata.

E.5 Repetibilidad.

Los resultados de determinaciones sucesivas no deben variar en más de 5 partes por millar (‰) de paladio. Si la variación es mayor, el ensayo debe repetirse.

Apéndice "F"**(Normativo)****Determinación de platino en joyería: Método gravimétrico después de la precipitación de hexacloroplatinato de diamonio.****F.1 Requerimiento de equipo e insumos principales.****F.1.1 Reactivos grado analítico**

- Ácido clorhídrico (HCl), aproximadamente 30 % a 37% fracción masa.
- Ácido clorhídrico diluido (HCl), 18 % fracción masa.
- Ácido nítrico (HNO₃), aproximadamente 65 % a 69 % fracción masa de HNO₃.
- Solución de cloruro de amonio (NH₄Cl), solución saturada fría.
- Gas reductor, hidrógeno o mezcla hidrógeno/nitrógeno.
- Gas inerte a presión, dióxido de carbono o nitrógeno.
- Agua regia, 3 partes en volumen de HCl (30 %-37%) por una parte en volumen de HNO₃ (65 %-69 %).

F.1.2 Equipamiento principal.

- Aparato de reducción, mostrado en el anexo A de la norma ISO 11210:2014 que consiste en un crisol con tapa con entrada para gases y un mechero de gas.
- Espectrómetro de absorción atómica (AAS) o espectrómetro de emisión óptica con inducción de plasma acoplado (ICP-OES), para determinar trazas de metales.
- Mufla, capaz de alcanzar temperaturas al menos de 1 000 °C.
- Papel filtro libre de cenizas, capaz de retener partículas de 3 µm.
- Balanza analítica, con precisión de 0.01 mg.

F.2 Muestreo.

La pieza es dividida de 4 a 8 partes iguales. De cada parte se toma una sección y se colecta hasta tener una muestra representativa homogénea de aproximadamente 1 g.

- Esta muestra representativa homogénea es posteriormente fundida.
- Una vez fundida, se enfría con agua potable.
- Una vez enfriada, se lamina en un laminador.
- La lámina resultante es cortada con pinzas de corte hasta obtener la muestra mínima requerida por el ensayo.

F.3 Procedimiento.

F.3.1 Caso 1. Aleaciones de joyería de platino con contenido de iridio, rodio, rutenio o tungsteno menores al 5%.

F.3.1.1 Pesar la muestra conteniendo aproximadamente de 250-300 mg de platino, con una precisión de 0.01 mg, y transferirla a un vaso de precipitados de vidrio de 100 ml. Disolver la muestra en 20 ml de agua regia cubriendo el vaso de precipitados con un vidrio de reloj, mientras se calienta moderadamente la solución. Esta etapa también puede ser realizada en un recipiente sellado a presión.

Si existiera algún precipitado insoluble resultado del proceso anterior, éste debe ser filtrado y analizado químicamente para determinar su composición para realizar posibles correcciones finales.

F.3.1.2 Evaporar la solución cinco veces, sin llegar a sequedad y sin exceder la temperatura de 90 °C, agregando cada vez, antes de cada ciclo de evaporación, alícuotas de 2 ml de HCl (30% - 37%). Si se llega a exceder la temperatura de 90 °C, el platino puede ser reducido a Pt(II) o Pt(I), requiriéndose una etapa de reoxidación con 0.1 ml de HNO₃ (65 % - 69%).

F.3.1.3 Después de la última evaporación, disolver la sal de platino húmeda en 1 ml de ácido clorhídrico diluido (18%) y agregar 4 ml de agua destilada. Calentar a una temperatura de 85 ± 5 °C y agregar 40 ml de la solución saturada de cloruro de amonio. El platino entonces es precipitado (color amarillo) como (NH₄)₂[PtCl₆]. La solución con el precipitado (NH₄)₂[PtCl₆] es evaporada casi hasta sequedad, a 85 ± 5 °C, hasta que la producción de vapores de cloruro de hidrógeno haya cesado. Enfriar y agregar agua destilada suficiente (con agitación) para disolver los cristales de cloruro de amonio residuales.

F.3.1.4 Filtrar el precipitado de $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, usando un papel filtro libre de cenizas previamente humectado con la solución de cloruro de amonio. Lavar exhaustivamente el precipitado con la solución de cloruro de amonio. Limpiar el vaso de precipitados y el vidrio de reloj con otro papel filtro. Analizar los filtrados para platino residual por AAS o ICP-OES.

F.3.1.5 El papel filtro que contiene el precipitado es doblado sobre el segundo papel filtro usado para limpiar, colocándolos en un crisol de porcelana y cubiertos con una delgada capa (2 mm) de cloruro de amonio. El crisol se coloca en otro crisol con tapa.

F.3.1.6 Secar los contenidos de los crisoles en un horno programable, iniciando a una temperatura de 50 °C – 70 °C y posteriormente calentar hasta 340 °C, perdiéndose todo el cloruro de amonio en esta etapa. Posteriormente, carbonizar el residuo de $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ junto con el papel filtro a una temperatura de 500 °C – 600 °C. Finalmente, remover la cubierta del crisol y calcinar la muestra en una mufla a una temperatura de 900 °C -1000 °C por un tiempo de 1 h a 3 h. El producto obtenido se le denomina esponja de platino.

F.3.1.7 Pesar la esponja de platino obtenida del proceso.

F.3.1.8 Analizar esta última esponja para determinar la presencia de elementos coprecipitados diferentes al platino: disolver la muestra en agua regia y analizar por AAS o ICP-OES.

En muestras que contengan paladio, iridio, rutenio, rodio o cobre en la esponja de platino, puede tener lugar una absorción considerable de oxígeno provocando la oxidación de la muestra durante la calcinación. Para evitar lo anterior, es necesario llevar a cabo la etapa de calcinación (etapa 6) en una atmósfera con gas inerte, seguido por el enfriamiento de la muestra con atmósfera inerte o reductora.

F.3.2 Caso II. Aleaciones de joyería de platino con composición química mayor al 5 % de iridio, rodio o rutenio, o bien mayor al 0.5 % de oro.

F.3.2.1 En ciertas ocasiones, derivado del procedimiento descrito en el caso 1, el platino puede precipitar como $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ y $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, acompañado de la coprecipitación de iridio, rodio y rutenio. Además, si el oro está presente en la aleación en más de 0.5 %, éste puede coprecipitar como $(\text{NH}_4)_2[\text{AuCl}_3]$ con el cloruro de amonio. El cobre también tiene una tendencia a precipitar en soluciones con alto contenido de cloruro de amonio.

F.3.2.2 La presencia de estas impurezas en la esponja final de platino, puede ser identificada mediante su disolución en agua regia y su análisis por AAS o ICP-OES (etapa 7 y 8 del procedimiento del caso I), para aplicar las correcciones pertinentes en el cálculo del contenido de platino.

F.3.2.3 Si la muestra contiene más de 0.5 % de oro, este debe ser separado de la muestra antes de la precipitación del platino (etapa 3), mediante una precipitación con dióxido de azufre en la solución de ácido clorhídrico. El gas de dióxido de azufre es alimentado a la solución hasta que ya no se produzcan precipitados de oro. Este precipitado es filtrado y pesado.

F.3.2.4 Si la aleación de platino contiene más del 10 % de iridio o rodio, o más del 5% de rutenio, es necesario la disolución de la muestra con agua regia en un recipiente sellado a presión. El rutenio debe ser removido de la solución resultante, justo antes de la precipitación del platino, haciendo pasar cloro por la solución y filtrando el precipitado.

F.4 Cálculo y expresión de resultados.

Si la masa final pesada, esponja, contiene exclusivamente platino, calcular el contenido de platino en la aleación, W_{Pt} , en partes por millar usando la fórmula:

$$W_{Pt} = \frac{m_3 + m_2}{m_1} \times 10^3$$

Donde:

m_1 es la masa, en miligramos de la muestra de aleación.

m_2 es la masa, en miligramos, de platino en el filtrado.

m_3 es la masa final, en miligramos, de la esponja de platino.

Si la masa final pesada contiene otros elementos, calcular el contenido de platino, W_{Pd} , en parte por millar (‰), usando la siguiente fórmula:

$$W_{Pd} = \frac{m_3 + m_2 - m_x}{m_1} \times 10^3$$

Donde:

m_x es la masa total de otros elementos contenidos en la esponja de platino, en miligramos.

F.5 Repetibilidad.

Los resultados de determinaciones duplicadas no deben variar en más de 3 partes por millar (‰) de platino. Si la variación es mayor, el ensayo debe repetirse.

Apéndice "G"**(Normativo)****Determinación del espesor y composición química de recubrimientos en artículos de joyería mediante microscopía electrónica de barrido****G.1 PRINCIPIO**

Un espécimen de prueba del recubrimiento, es cortado, lijado y pulido sobre una sección transversal, para su examinación metalográfica mediante microscopía electrónica de barrido. La medición es realizada sobre una micrografía convencional o sobre una fotografía de la forma de la señal de onda para un barrido simple de la sección transversal del recubrimiento.

Así mismo es necesario la correcta identificación de todos los elementos presentes tanto en forma cualitativa como cuantitativa en el espécimen, expresado en % de fracción en masa, para lo cual se considera el uso de la técnica de espectrometría de energía dispersiva de rayos X, donde se debe utilizar materiales de referencia certificados.

G.2 Instrumentación.**G.2.1 Microscopio electrónico de barrido.**

El microscopio electrónico deberá tener una capacidad de resolución de 50nm o mejor. Comercialmente ya existen equipos disponibles con estas capacidades.

G.2.2 Factores que tienen influencia en los resultados de la medición.

Los siguientes factores pueden tener afectación, en la exactitud de la medición del espesor del recubrimiento.

G.2.3 Superficie rugosa

Si el recubrimiento o el sustrato son rugosos respecto al espesor del recubrimiento, el límite entre las intercaras de la sección transversal puede ser también irregular, de tal modo que limita el poder realizar una medición exacta del espesor promedio en el campo visual.

G.2.4 Inclinación de la sección transversal

Si el plano de la sección transversal no es perpendicular al plano del recubrimiento, la medición del espesor será mayor que el espesor verdadero. Por ejemplo, una inclinación de 10° respecto a la perpendicular contribuirá con 1.5% al error.

G.2.5 Inclinación de la muestra

Cualquier inclinación de la muestra (el plano de la sección transversal), con respecto al haz de electrones del microscopio electrónico de barrido puede resultar en una medición incorrecta.

Nota.- Si la inclinación del espécimen de prueba es diferente de aquel usado para la calibración el resultado puede ser inexacto.

G.2.6 Deformación del recubrimiento

La deformación perjudicial del recubrimiento puede ser causada por la temperatura excesiva o la presión durante el montaje y preparación de la sección transversal de recubrimientos suaves o recubrimientos que pueden fundirse a bajas temperaturas, y por una excesiva abrasión de materiales frágiles durante la preparación de la sección transversal.

G.2.7 Bordes redondeados en el recubrimiento

Si el borde del recubrimiento en la sección transversal está redondeado, tal que el recubrimiento no es completamente plano hasta el final de los bordes, el espesor observado puede diferir del espesor verdadero. El borde redondeado puede ser causado por un montaje, desbaste, pulido o ataque químico inapropiado.

G.2.8 Capa de película metálica

La capa de película metálica del espécimen de prueba sirve para proteger los bordes del recubrimiento durante la preparación de la sección transversal y así prevenir una medición inexacta. Esta capa de película metálica, puede generar que se pierda material del recubrimiento durante la preparación de la superficie, dando lugar a una medición con un valor menor de espesor.

G.2.9 Ataque químico

El ataque químico óptimo producirá claramente una delgada línea oscura en la intercara entre dos metales. Una línea ancha o pobremente definida resultará en una medición inexacta.

G.2.10 Manchas

El pulido incorrecto puede manchar el metal que oscurecerá la frontera real entre los dos metales lo que dará lugar a mediciones inexactas. Esto suele pasar con metales suaves (baja dureza) tales como plomo, indio y oro. Para ayudar a identificar si existe o no una mancha, se tiene que repetir el pulido, el ataque químico, y realizar varias veces las mediciones del espesor. Cualquier variación significativa en las lecturas es un indicador de que posiblemente se esté analizando donde hay una mancha.

G.2.11 Pobre contraste

El contraste visual en un microscopio electrónico de barrido será pobre entre metales con un número atómico cercano. Por ejemplo, recubrimientos de níquel brillante y el níquel semibrillante serán difíciles de discriminar a menos que la frontera común sea expuesta lo suficiente por un apropiado ataque químico y usando la técnica de microscopía electrónica de barrido. Para algunas combinaciones de metales, puede ser de ayuda usar la técnica de discriminación de energía de rayos X (EDEX), o por la obtención de imágenes mediante electrones retrodispersados.

G.2.12 Amplificación

Para un espesor de un recubrimiento dado, los errores de medición tienden a incrementarse con la disminución de la amplificación. Si es práctico, la magnificación deberá seleccionarse de tal modo que el campo de visión este entre 1.5 y 3 veces el espesor del recubrimiento.

La lectura de salida de la amplificación del microscopio electrónico de barrido frecuentemente difiere de la magnificación actual en cerca de un 5% y referido para algunos instrumentos se ha encontrado que varía hasta en un 25% a través del campo de observación. Los errores en la amplificación se minimizan con el uso apropiado de una escala de referencia (material de referencia certificado).

G.2.13 Uniformidad de la amplificación

Debido a que la amplificación puede no ser uniforme sobre el campo completo de observación, pueden ocurrir errores si la calibración y la medición no se realizan sobre la misma porción del campo de observación, de tal modo que estos serán significativos.

La amplificación en un microscopio electrónico de barrido puede derivar con el tiempo. Este efecto es minimizado colocando la escala de referencia (material de referencia certificado), y el espécimen de prueba, una al lado de la otra en el MEB de tal modo que se tenga un tiempo corto de transferencia.

Un cambio en la amplificación ocurre cuando se realizan ajustes de enfoque y otros controles electrónicos del MEB, por ejemplo, la rotación de barrido, controles de voltaje y de contraste.

Tales cambios se pueden prevenir, no usando los controles de enfoque u otros controles electrónicos del MEB después de tomar imágenes de la escala de referencia, excepto para enfocar usando los controles de posición x, y, y z, para llevar la superficie del espécimen a la posición de enfoque del haz de electrones del MEB.

G.3 Preparación de la muestra

Prepare los especímenes de prueba de la siguiente manera:

- a) La sección transversal es perpendicular al plano del recubrimiento.
- b) La superficie es plana y la imagen del espesor completo debe ser simultáneamente enfocado a la amplificación a la cual se realizará la medición.

- c) Se debe remover todo material deformado debido al corte de la sección transversal.
- d) Las fronteras del recubrimiento de la sección transversal deben ser claramente definidas por no más que el contraste por apariencia, o por una delgada línea bien definida.
- e) Si la forma de la señal de onda es medida, el trazo de la señal debe ser plana excepto a través de las dos fronteras del recubrimiento.

G.4 Calibración del instrumento

G.4.1 General

Antes de usar, cada instrumento debe ser calibrado en escala, con un material de referencia certificado, tomando fotografías bajo las mismas condiciones a las cuales será medida la muestra.

Se debe poner la apropiada atención a los factores referentes a la preparación de la muestra y a los límites de incertidumbre. La estabilidad de la calibración deberá verificarse en intervalos de tiempo específicos de manera periódica.

G.4.2 Fotografía

La fotografía de la imagen de la escala de referencia debe realizarse usando como mínimo una relación señal ruido de 2:1 con suficiente contraste de imagen para mediciones posteriores.

G.4.3 Medición

La medición de la distancia debe ser de centro a centro entre líneas en la imagen fotografiada al 0.1mm más cercano.

Realice la medición al menos tres veces en diferentes regiones con una separación de 3mm sobre la fotografía para determinar el promedio en el espaciado.

G.4.4 Cálculo de la amplificación

Calcule la amplificación de la fotografía dividiendo el promedio de las mediciones entre las líneas seleccionadas del material de referencia certificado, por el valor de la distancia certificada entre las líneas como sigue:

$$\gamma = \frac{I_m}{I_c} * 1000 \quad \text{Ec (I.1)}$$

Donde:

γ : es la magnificación

I_m : es la distancia medida, en milímetros sobre la micrografía digital (promedio de mediciones)

I_c : es la distancia certificada, en micrómetros.

Las mediciones a realizar deberán hacerse de tal modo que se realicen sobre la imagen digital, en términos de distancia expresada en pixeles los cuales a su vez permiten la conversión a unidades de milímetros (mm) y micrómetros (μm). Para mayor detalle refiérase a la norma ISO 16700:2016.

G.5 Procedimiento

Cada instrumento debe ser operado de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Debe darse una apropiada atención a la preparación y requerimientos de la muestra.

Obtenga una micrografía del espécimen de prueba bajo las mismas condiciones y configuración instrumental que se usaron para la calibración y haga una apropiada medición de la micrografía de imagen. Mantenga una serie de pasos consistentes en su medición.

G.5.1 Micrografía convencional

Obtenga una micrografía convencional mediante MEB, tanto de la retícula como del espécimen de prueba cuando las fronteras del recubrimiento se definan claramente.

Debe realizarse la medición en las micrografías.

G.5.2 Forma de la señal de onda

Tomar una fotografía de la forma de la señal de onda correspondiente al barrido a través de la sección transversal del recubrimiento y de la escala de referencia (material de referencia certificado), del microscopio electrónico de barrido.

Para medir el recubrimiento, la medición de la distancia horizontal debe realizarse entre los puntos de inflexión de las porciones verticales del barrido correspondientes a las fronteras del recubrimiento. Realice las mediciones al 0.1mm más cercano.

Calcule el espesor a partir de la siguiente ecuación

$$d = \frac{l_m}{\gamma} \times 1000 \quad \text{Ec. (I.2)}$$

Donde:

d es el espesor del recubrimiento, expresado en micrómetros.

l_m es la distancia lineal, expresada en milímetro, sobre la micrografía.

γ es el factor de la magnificación.

G.6 Estimación de la incertidumbre

El instrumento, su calibración y su operación deberán ser tal que la incertidumbre en las mediciones del espesor del recubrimiento sea menor al 10% o 0.1 μ m.

G.7 Expresión de resultados

Los resultados se expresarán en micrómetros al 0.01 μ m más cercano, pero con tres dígitos si es mayor que 1 μ m.

G.8 Composición química mediante microanálisis por espectrometría de discriminación de energía de rayos X (EDEX)

La correcta identificación de todos los elementos presentes en el espécimen es una parte necesaria del análisis cuantitativo. Este enfoque, es aplicable al análisis cuantitativo de rutina, de fracciones en masa de hasta el 1%, utilizando materiales de referencia certificados. Puede usarse con confianza para elementos con número atómico $Z > 10$. En el análisis cuantitativo en puntos o áreas específicas de una muestra, utilizando espectrometría de dispersión de energía (EDEX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) o a una microsonda electrónica de barrido (MSEB), se requiere de una expresión de cantidad de sustancia, es decir en términos de porcentaje (fracción de masa), ya que las cantidades grandes/pequeñas o mayores/menores se consideran cuantitativas.

Teniendo el suficiente cuidado, las fracciones en masa tan bajas como 0,1% se pueden medir cuando no hay superposición de picos y la línea característica relevante está fuertemente excitada que se aplica principalmente a los análisis cuantitativos en una superficie plana de muestra pulida. Los procedimientos básicos también son aplicables al análisis de muestras que no tienen una superficie pulida, pero se introducirán componentes de incertidumbre adicionales.

G.9 Preparación de la muestra.

La preparación de la muestra involucra el mismo procedimiento considerado para medir el espesor del recubrimiento.

Adicionalmente el espécimen deberá cumplir con los siguientes requisitos:

Debe tener una buena conductividad eléctrica para evitar la formación de carga estática por la irradiación del haz de electrones. El espécimen debe estar conectado a tierra incluso si se prepara un montaje con resina conductora.

El espécimen preparado deberá ser posicionado en la platina del microscopio de tal forma, que, para la mayoría del trabajo, la superficie de la muestra permanezca normal al haz de electrones incidente.

Los materiales de referencia certificados deberán cumplir con los requerimientos de la norma ISO 14595:2014.

a) heterogeneidad: no deberá ser mayor del 1%

b) estabilidad general: resistencia del espécimen a los cambios químicos y físicos durante periodos largos de almacenaje bajo condiciones de temperatura y presiones normales.

c) estabilidad bajo análisis: resistencia de los materiales a cambios en la composición química durante el bombardeo de electrones, por ejemplo, resistencia a cambios en la intensidad de corriente, voltaje, características físicas relevantes de la energía de los rayos X observados, durante el tiempo en que el espécimen es expuesto al haz de electrones.

d) incertidumbre: el material de referencia certificado seleccionado deberá tener una incertidumbre tal que el equipo que se use para realizar las mediciones, tenga la capacidad o el alcance de medición de ese valor de referencia.

Adicionalmente deberán prepararse en forma similar que el espécimen, es decir el pulido, recubrimiento conductor si fuera necesario y posicionado en la misma orientación relativa al haz de electrones.

G.10 Precauciones preliminares

Con un nivel de vacío adecuado y haz de electrones, deberá realizarse una revisión preliminar para asegurar la estabilidad del haz (mejor que 1% en la variación expresado en cuentas, usando para ello un material de referencia o midiendo el haz de corriente usando una copa de Faraday), y la estabilidad del desempeño del detector deberá realizarse previamente a la calibración y procedimientos de análisis. La estabilidad del detector deberá monitorearse por la medición de la resolución del detector y calibración de energía (ISO 15632:2012).

La escala de energía del detector debe verificarse usando las posiciones de línea de dos picos, uno a baja energía por ejemplo el aluminio (Al α en 1.486 keV), y el otro a una alta energía por ejemplo el cobre (Cu α , a 8.040 keV). Ya existen materiales de referencia individuales para este propósito. Alternativamente los picos α de dos elementos tales como Al y Cu presentes en el mismo material de referencia pueden colectarse en el mismo espectro obtenido.

G.11 Procedimiento de análisis.

El filamento debe saturarse el tiempo suficiente que permita alcanzar una adecuada estabilidad, por ejemplo, mejor que el 1% arriba de la duración anticipada del análisis. Debe seleccionarse un voltaje de aceleración, típicamente entre 10 kV y 25 kV que cumpla con uno o más de los siguientes criterios.

a) Para una eficiente excitación y buena intensidad de pico, es deseable un sobrevoltaje de al menos 1.8. Así, cuando utilice líneas de alta energía del orden de 8 keV a 10 keV, se recomienda un voltaje de aceleración de al menos 20 Kv.

b) Para análisis de baja energía por ejemplo de 1 keV a 3 keV, lo deseable es minimizar la magnitud de la corrección de absorción y los posibles errores que surjan del mismo, debido a los bajos voltajes de operación usados para el haz de electrones.

c) Para exactitud de análisis, es esencial que el volumen analizado, esté completamente contenido dentro de la característica bajo examen durante el periodo de análisis, tales características pueden ser materiales con recubrimientos, pequeñas inclusiones, áreas cercanas a una intercara. Los métodos para estimar la influencia del voltaje de aceleración en el análisis de área y análisis de profundidad son dados en la norma ISO 14594:2014, tal que permite seleccionar el voltaje de aceleración más adecuado.

G.12 Método para estimar el área de análisis ISO 14594:2014.

Existen una variedad de métodos que aproximan el área de análisis donde los electrones tendrán la suficiente energía para excitar las líneas de rayos X de interés. Estos métodos pueden ser usados como para estimar el área de análisis, para tal caso a continuación se debe usar el método basado en el modelo de difusión para la penetración de electrones. Para mayor detalle sobre otros métodos consultar la norma ISO 14594:2014.

$$A = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \text{Ec (I.3)}$$

Donde d es el diámetro de análisis de área calculado o estimado experimentalmente.

Calcule el análisis de área después de determinar el diámetro del análisis de área aplicando la ecuación 1.4, y de la ecuación I.6 con una constante igual a 0.025.

$$d = D_{\epsilon} + \frac{2.2\gamma}{1+\gamma} x Z_m \quad \text{Ec (I.4)}$$

Donde:

$$\gamma = 0.187Z^{2/3} \quad \text{Ec (I.5)}$$

$$Z_m = 0.025(E_i^{1.7} - E_k^{1.7})x \frac{m_a}{\rho Z} \quad \text{Ec (I.6)}$$

- d es el diámetro de análisis de área en micrómetros.
- D_e es el diámetro del haz de electrones primario, en micrómetros.
- Z_m es la profundidad de generación de rayos X, en micrómetros.
- Z es número atómico promedio de un punto bombardeado.
- E_i es la energía de los electrones incidentes, en kilo-electron volts.
- E_k es la energía de excitación crítica, en kilo-electron volts.
- m_a es la masa atómica promedio del punto bombardeado.
- ρ es la densidad de masa de un punto bombardeado, en gramos por centímetro.

EL haz de corriente debe fijarse a un valor lo suficientemente grande como para permitir una adecuada velocidad de conteo para el espectro completo del espécimen, pero no tan grande como para introducir distorsión o suma de picos en el espectro de materiales de elementos puros.

Al analizar los materiales de referencia, estos deben ser posicionados en relación al haz de electrones, exactamente en la misma forma que el espécimen. Los espectros deben ser colectados del espécimen y de los materiales de referencia usando las mismas condiciones de análisis, con al menos un material de referencia siendo analizado al comienzo y al final de cada prueba, con la finalidad de confirmar la estabilidad del haz y de los parámetros del sistema, por ejemplo, línea base, ganancia de deriva, resolución y haz de corriente.

G.13 Reducción de datos

La información contenida en los espectros del espécimen consiste de picos provenientes de los rayos X característicos de los elementos presentes en el volumen analizado del espécimen. Aunque la intensidad de los picos es relacionada a la cantidad de elementos presentes en el espécimen, la intensidad relativa de los picos de varios elementos no debe tomarse como la representación relativa de las concentraciones de los elementos.

G.14 Identificación de los picos

La identificación de los picos en un espectro debe determinarse, teniendo en cuenta la posibilidad de que se dé el solapamiento de picos.

El fabricante del equipo puede proporcionar el software para la identificación automática de picos, y en algunos casos el software puede tratar con el solapamiento de picos.

Alternativamente se puede llevar a cabo la identificación de picos de manera manual de una manera sistemática comenzando con el pico más intenso. El operador debe confirmar la identificación de todos los elementos con referencia a datos de intensidad de picos publicados, relacionado a las energías e intensidades relativas de las líneas dentro de las cuales se observan las series K, L o M. Una intensidad de pico incorrecto o irregularidad en la forma del pico, puede indicar la presencia de un elemento que interfiere y debe ser investigado. Todos los picos observados en el espectro deben tomarse en cuenta, incluyendo la posible apariencia de los picos de escape de la suma de picos que pueda ocurrir cuando se usan altas velocidades de conteo.

G.15 Uso de materiales de referencia.

Para microanálisis cuantitativos por rayos X, los materiales de referencia deberán ser certificados. Sin embargo, pueden usarse materiales de referencia con composición cercana a la del espécimen, de dos formas:

- a) puede incluirse un espécimen de dicho material para cada conjunto de análisis para verificar que los resultados obtenidos son satisfactorios y proveer información sobre la incertidumbre asociada con el análisis.
- b) puede ser aceptable una comparación directa entre la intensidad de los picos observados en el espécimen y el material de referencia para obtener un estimado de la composición del espécimen. Esto puede ser una aproximación óptima si no se encuentran disponibles los materiales de referencia elementales adecuados.

Deben ser las mismas condiciones de operación bajo las cuales el espécimen y el material de referencia son analizados.

G.16 Incertidumbre

El instrumento, su calibración y su operación deberán ser tal que la incertidumbre en las mediciones de la composición química sea menor al 5%.

Apéndice "H"**(Normativo)****Determinación de espesores y composición química de recubrimientos por fluorescencia de Rayos X en piezas de joyería****H.1 Principio**

En la fluorescencia de Rayos X se utilizan rayos X para radiar la superficie de la muestra y como respuesta se emiten radiaciones secundarias de la interacción de los rayos X con el recubrimiento y el sustrato. Estas radiaciones secundarias o de fluorescencia, son las que se miden en este método.

Las emisiones medidas son específicas para cada metal, por lo que las composiciones de aleación pueden ser determinadas haciendo uso de estándares y una calibración adecuada del equipo. Con este método también pueden ser medidos los recubrimientos intermedios existentes en un sistema multicapas.

H.2 Requerimientos de Equipamiento e Insumos Principales

H.2.1 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de dispersión de energía o longitud de onda, de preferencia diseñado específicamente para la determinación de espesores de recubrimiento y composición química en artículos de joyería, preferentemente con tamaños de spot de análisis de 10 mm o menores. Los principales componentes de este tipo de equipo son descritos en la norma ISO 3497:2000.

H.2.2 Materiales de referencia certificados para calibración analítica del equipo.

a) Evaluación dimensional del recubrimiento. Se requieren materiales de referencia certificados de diferentes espesores, con la composición química definida tanto del recubrimiento como del material base. La composición química de las aleaciones del recubrimiento y el sustrato de los materiales de referencia certificados deben ser similares a aquellas de los especímenes a analizar. Para la evaluación del espesor, los materiales de referencia certificados a utilizar para la calibración deben incluir un patrón del material con espesor igual o mayor que el espesor de saturación, un patrón del sustrato sin recubrimiento, así como patrones de espesores preferentemente similares a los espesores de los especímenes a analizar, evitando el uso de extrapolación en todo caso.

b) Evaluación de la composición química. Para realizar la calibración analítica, se requieren materiales de referencia con diferentes composiciones químicas certificadas (en milésimas o Kilates) de la aleación de interés, que cubran completamente el intervalo de composición química de los especímenes a analizar. Además, es necesario contar con un material de referencia certificado de composición química similar a la del sustrato utilizado en las piezas recubiertas. Para el análisis químico por FRX, los materiales de referencia deben poseer un espesor de recubrimiento certificado o bien, puede tratarse de materiales de referencia de las aleaciones de interés, con composiciones químicas certificadas.

Los materiales de referencia certificados empleados para la determinación de la composición química por FRX, aseguran por sí mismos, ser homogéneos, microestructural y químicamente, de la misma naturaleza de las aleaciones a analizar. Para el caso de materiales de referencia certificados con recubrimiento, las aleaciones del recubrimiento y del sustrato deben ser muy similares químicamente a aquellas de los especímenes a analizar. Para el caso del análisis químico de metales preciosos, los materiales de referencia certificados en su composición química deben incluir un patrón de sustrato sin recubrimiento, de composición química similar a la utilizada en los especímenes de análisis, un patrón de composición química de la aleación del metal precioso mayor a la máxima concentración del espécimen a analizar, así como patrones de composiciones químicas intermedias de la aleación del metal precioso, preferentemente similares a las composiciones de los especímenes a analizar. La extrapolación de valores, a partir de la curva de calibración, no es correcta y debe evitarse.

El material de referencia solo puede utilizarse si proporciona una tasa de conteo normalizada entre 0,05 y 0,9.

c) Los requisitos principales de los materiales de referencia son:

- Los materiales de referencia utilizados deben estar certificados en espesor y/o masa por unidad de área, además certificados en densidad y composición química. Para el caso de la densidad, el certificado del material de referencia debe reportar el valor de la densidad determinado del material de recubrimiento, o bien el valor de la densidad supuesto para este material del recubrimiento. Cualquier diferencia de densidad debe ser compensada en la medición final como se especifica en la sección H.5.2. Deben poseer trazabilidad a estándares nacionales y/o internacionales.

- Recubrimiento uniforme en masa por unidad de área o espesor, así como en composición química. El recubrimiento, en cualquier zona de análisis no debe presentar una incertidumbre expandida del valor especificado del espesor mayor a $\pm 5\%$. Para la composición química el criterio de incertidumbre expandida del material de referencia no debe ser mayor a $\pm 5\%$ y aplica tanto al recubrimiento como al material base o sustrato. Los materiales de referencia certificados, sustrato y recubrimiento, deben tener los mismos materiales que el espécimen a analizar, aunque bajo ciertas condiciones de medición pueden existir excepciones*.
- Para los materiales de referencia especificados en unidades de espesor, estos serán utilizados para recubrimientos de la misma composición química o similar.
- Preferentemente, se recomienda que los materiales de referencia certificados a utilizar en la caracterización de artículos de joyería, puedan provenir de un proceso de manufactura similar que el de las piezas de análisis, para disminuir los efectos de variables tales como rugosidad, densidad, porosidad, etc.

* Es posible hacer excepciones, para el caso en el que esté demostrado, por estudios de validación, que el cambio en las condiciones de los materiales utilizados no afecta los resultados para el sistema de medición usado.

H.3 Procedimiento

H.3.1 La operación general del equipo, por ejemplo, encendido, apagado, etc., debe llevarse a cabo de acuerdo a lo especificado por el manual del fabricante.

H.3.2 Calibración del instrumento. La calibración debe llevarse a cabo siguiendo las instrucciones del fabricante, usando materiales de referencia certificados que cumplan las especificaciones descritas en la presente Norma Oficial Mexicana. La calibración debe llevarse a cabo para cada uno de los diferentes sistemas en particular a analizar, ya sea para la determinación del espesor como de la composición química.

H.3.2.1 Método de medición de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

- Medición del espesor. La medición del espesor por FRX implica la selección de una banda de energías características del material del recubrimiento o del sustrato. En el método de emisión, se mide la intensidad de la radiación característica del recubrimiento, incrementando la intensidad con el aumento del espesor hasta el espesor de saturación. En el método de absorción, la intensidad que se mide es la correspondiente a la radiación característica del sustrato, disminuyendo la intensidad con el incremento del espesor del recubrimiento. En el método proporcional es posible combinar la absorción y la emisión de rayos X cuando los espesores se expresan como el cociente entre intensidades del material de sustrato o base y del recubrimiento. En este método, las mediciones son independientes de la distancia entre el detector y la muestra. Para propósitos del presente documento, solo debe usarse cuando no sea posible enfocar la muestra. En todos los casos el uso de materiales de referencia certificados tanto en espesor como composición química es obligatorio.
- Método de medición de la composición química. Para el caso de la medición de la composición química del recubrimiento, el método recomendable es el de emisión, para lo cual resulta indispensable conocer con precisión la composición química del sustrato o material base, principalmente para aquellos casos donde exista una penetración de los Rayos X a través del recubrimiento en la pieza, de tal forma que también se detecten lecturas instrumentales del sustrato. La determinación de la composición química se basa en la medición de la intensidad de las señales instrumentales correspondientes a los elementos químicos presentes en el recubrimiento asociándose con la curva de calibración definida para el sistema particular.

H.3.2.2 La calibración debe llevarse a cabo utilizando materiales de referencia certificados que cubran completamente el rango del espesor de la muestra a medir, así como la composición química, evitando el uso de la extrapolación y seleccionando los parámetros óptimos de medición, como el tiempo de medición, de tal forma que la incertidumbre de la medición sea lo mínima posible.

La calibración del instrumento deber ser revisada periódicamente, o antes de realizar una serie de mediciones, mediante la medición del espesor o la masa por unidad de área, y la composición química, de los materiales de referencia certificados. En el caso de existir un cambio en el espesor o la composición medida, lo suficientemente grande para impedir el cumplimiento de los requerimientos de incertidumbre especificados en esta norma, recalibrar el instrumento.

H.3.3. Muestreo.

De acuerdo a las características actuales de los equipos de fluorescencia de Rayos X, con tamaños de spots de análisis de 1 mm o menores es posible medir las piezas directamente sin mayor preparación, siempre y cuando se conozca la composición química elemental del material base, así como la pieza dimensionalmente se ajuste a las restricciones del equipo para llevar a cabo la medición. En caso contrario, para equipos con tamaños de spots mayores a 1 mm, donde la superficie de la muestra a ser medida no sea perpendicular a la base del equipo de fluorescencia de Rayos X o se presenten curvaturas contra el detector, es necesario implementar operaciones de corte en forma de cizallado realizado con pinzas de corte o con una cizalla.

H.3.3.1 Preparación de la muestra.

En todos los casos antes de medir la pieza en el equipo de fluorescencia de Rayos X es necesario limpiarla con alcohol isopropílico. Para aquellas piezas en las que sea necesario realizar cortes, estos deberán realizarse en forma de cizallado con pinzas de corte o con una cizalla. El cizallado suele ser en frío dejando climatizar la muestra en el laboratorio a 20 +/-2 ° C durante al menos 2 horas. El objetivo del corte es obtener una sección rectangular de la muestra lo más cercano a las dimensiones del área de exposición del equipo. En los casos donde sea necesario llevar a cabo estas operaciones de cizallado, deben obtenerse por lo menos dos muestras de diferentes regiones del espécimen para su posterior análisis en el equipo de fluorescencia de Rayos X.

H.3.4 Medición.

La primera etapa para la medición de especímenes es la definición de la propiedad a determinar, en este caso el espesor del recubrimiento o la composición química del mismo, ya que las rutinas de calibración, previamente realizadas, a utilizar para el post-procesamiento son diferentes.

H.3.4.1 Análisis Preliminar.

El análisis preliminar consiste en realizar un análisis químico semi-cuantitativo al espécimen de análisis por fluorescencia de Rayos X, para determinar los elementos presentes en la pieza de análisis y por lo tanto considerar las curvas de calibración a utilizar en el post-procesamiento de las señales adquiridas.

H.3.4.2 Colimador o apertura.

Para superficies planas, perpendiculares a la zona de análisis del equipo, seleccionar la apertura o colimador máximo disponible. En el caso de superficies curvas, donde la perpendicularidad de la superficie de la muestra respecto a la zona de análisis del equipo esté comprometida, seleccionar la apertura o colimador mínimo disponible, siendo lo recomendable tamaños de spots de 1 mm o menores, de tal forma, que la medición de la superficie curva pueda validarse como una medición de una superficie plana. Comprobar que la distancia entre el colimador y el espécimen de análisis permanece constante durante el análisis.

H.3.4.3 Tiempo de medición.

La incertidumbre final de la medición depende del tiempo de medición, por lo que es necesario seleccionar un tiempo suficientemente largo para producir una incertidumbre de medición aceptablemente pequeña (repetibilidad).

H.3.4.4 Número de Mediciones.

Dado que la incertidumbre de la medición es determinada parcialmente por el número de mediciones realizadas, un incremento en el número de mediciones reducirá la incertidumbre de la medición. Para efectos de la presente norma se deben de realizar por lo menos 5 mediciones en zonas diferentes de la muestra bajo estudio, cubriendo la pieza, en la medida de lo posible, tanto en forma longitudinal como transversal. Cada medición debe realizarse por lo menos por triplicado.

H.3.4.5 Expresión de resultados.

La conversión de los valores de intensidad (conteos) a unidades de espesor o masa por unidad de área es realizada automáticamente en muchos de los dispositivos comerciales disponibles, en base a la curva de calibración realizada previamente. Los resultados estarán expresados para espesor en micrómetros (μm), y los resultados de masa por unidad de área en miligramos por centímetro cuadrado. Para el caso de la composición química los resultados pueden estar expresados en partes por millar, porcentaje o bien quilates, este último principalmente en el caso del oro.

H.4 Consideraciones generales.

H.4.1 Densidad del recubrimiento.

El recubrimiento de los materiales de referencia certificados debe tener las mismas propiedades de emisión o absorción de rayos X que el material del recubrimiento a analizar. Las propiedades de absorción o emisión de los materiales del recubrimiento están relacionadas principalmente a la composición química y densidad del mismo.

H.4.2 Geometría.

Para el caso de curvatura en la región del recubrimiento a medir, es esencial tomar en cuenta los siguientes puntos:

- Seleccionar una apertura del colimador apropiada, para minimizar los efectos de la curvatura de la superficie, mediante el uso de una apertura más pequeña comparada con el radio de la curvatura de la superficie bajo análisis. Para este efecto se recomiendan tamaños de spot de análisis de 1 mm o menores.
- Calibrar el sistema utilizando materiales de referencia certificados que tengan la misma curvatura que el espécimen de análisis.

H.5 Incertidumbre de la medición.

H.5.1 La calibración y operación del instrumento, deben llevarse a cabo de tal forma que la incertidumbre de la medición sea menor que el 10% relativo, para el caso del espesor. Para el caso de la composición química, la incertidumbre de la medición debe ser menor al 10%. La incertidumbre de la medición depende de diversos factores como la naturaleza de los materiales de referencia certificados utilizados, la precisión de la curva de calibración, la repetibilidad de las mediciones, el tiempo de medición, el número de mediciones realizadas tanto para la calibración como para la medición de las muestras, así como el tamaño de la apertura o colimador seleccionado. Se recomienda seleccionar el mayor tamaño de colimador/apertura posible, para maximizar las señales del equipo, tomando en cuenta la geometría de la pieza.

H.5.2 Algunos de los factores que afectan los resultados de la medición son: los materiales de referencia utilizados, el rango de espesor del material, el tamaño del área de medición, la composición del recubrimiento (inclusiones, metales aleantes, porosidad, etc.), la densidad del recubrimiento, curvatura de la muestra, limpieza de la superficie, entre otras. Todos los factores que afectan la medición del recubrimiento por espectrometría de fluorescencia de rayos X son listados y descritos en la norma ISO 3497:2000.

Particularmente, para los casos en los que la densidad del material de recubrimiento del material de referencia certificado difiera de la densidad del material del recubrimiento del espécimen analizado, aplicar la siguiente corrección:

$$d = d_m \times \frac{\rho_{MRC}}{\rho_{recub}}$$

Donde:

d = espesor lineal corregido del recubrimiento, en micrómetros.

d_m = espesor lineal del recubrimiento leído en el equipo de FRX, en micrómetros.

ρ_{MRC} = densidad del recubrimiento del material de referencia certificado, en gramos por centímetro cúbico.

ρ_{recub} = densidad del material de recubrimiento del espécimen de análisis, en gramos por centímetro cúbico.

Apéndice “I”**(Normativo)****Determinación de paladio y platino en joyería de aleaciones de paladio y aleaciones de platino.
Método de ICP-OES usando itrio como elemento de referencia interno.****I.1 Principios**

La siguiente metodología se refiere a la determinación de paladio y platino en aleaciones de joyería de paladio, así como aleaciones de joyería de platino, a través de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.

Preferentemente el contenido de paladio y platino en las aleaciones debe estar entre 500‰ y 950‰ (partes por mil) de paladio y platino.

Para mayor detalle, se recomienda consultar las metodologías y conceptos descritos en las siguientes normativas:

- a) ISO 11495:2014 Jewellery – Determination of palladium in palladium jewellery alloys – ICP-OES method using yttrium as internal standard element.
- b) ISO 11494:2014 Jewellery – Determination of platinum in platinum jewellery alloys – ICP-OES method using yttrium as internal standard element.

I.2 Requerimiento de equipamiento e insumos principales**I.2.1 Reactivos**

Todos los reactivos deben ser de grado analítico y agua destilada o agua de pureza equivalente. Todos los reactivos deben ser libres de paladio y platino.

1. Ácido clorhídrico, aproximadamente de 30% a 37% de fracción masa de HCl.
2. Ácido nítrico, aproximadamente de 65 a 70% de fracción masa de HNO₃
3. Paladio puro. Platino puro.
Pureza de paladio y platino de 999,9‰ en masa. Si se usa un porcentaje en masa más bajo (999,5‰) será necesario aplicar las correcciones correspondientes.
4. Estándar interno. Cloruro de itrio (YCl₃-6H₂O) u óxido de itrio (Y₂O₃) de grado analítico.
5. Cobre puro. (El contenido debe ser de 999,9‰ y libre de paladio y/o platino). Solo en caso de contenidos mayores al 5% de rutenio, iridio o tungsteno.
6. Ácido ortofosfórico (H₃PO₄), 85% en fracción masa. Solo en caso de presencia de tungsteno.
7. Agua regia en una proporción de 3:1 de ácido clorhídrico y ácido nítrico.

I.2.2 Equipamiento

- Material de laboratorio de uso cotidiano.
- ICP-OES, con capacidad de realizar mediciones simultáneas de la línea de emisión de paladio o platino y la línea de emisión del estándar interno de itrio con una resolución óptica de al menos 0.02 nm.
- Balanza analítica. Con una precisión de 0.01 mg.

I.2.3 Muestreo

La pieza es dividida de 4 a 8 partes iguales. De cada parte se toma una sección y se colecta hasta tener una muestra representativa homogénea de aproximadamente 1 g.

- Esta muestra representativa homogénea es posteriormente fundida.
- Una vez fundida, se enfría con agua potable.
- Una vez enfriada, se lamina en un laminador.
- La lámina resultante es cortada con pinzas de corte hasta obtener la muestra mínima requerida por el ensayo.

I.2.4 Procedimiento**I.2.4.1. Solución de estándar interno.**

Disolver aproximadamente 680 mg de YCl₃-6H₂O en 200 ml de agua, posteriormente aforar hasta 1000 ml con agua.

1.2.4.2 Soluciones de calibración.

1.2.4.3 Solución de stock. Pesar aproximadamente 100 mg de paladio o platino, según sea el caso, con una precisión de 0.01 mg dentro de un matraz volumétrico de 100 ml llevado a tara previamente, y agregar 40 ml de agua regia. Calentar moderadamente hasta completar la disolución de la muestra. Esperar a que enfríe la solución y aforar a 100 ml con agua mezclando vigorosamente. Pesar esta solución de stock.

1.2.4.3.1 Para el caso del platino pesar aproximadamente 4.5 g, 5.5 g, 6.5 g, 7.5 g, 8.25 g, 8.5 g, 8.75 g, 9.25 g, 9.5 g y 9.75 g de la solución de stock de platino preparada anteriormente (etapa 3.2.1) con una precisión de 0.001 g, en matraces volumétricos de 100 ml. *

1.2.4.3.2 Para el caso de paladio, pesar aproximadamente 4.5 g, 5.5 g, 6.5 g, 7.5, 8.5 g, 9.5 g y 9.8 g de la solución de stock de paladio preparada anteriormente, (etapa 3.2.1) con una precisión de 0.001 g, en matraces volumétricos de 100 ml. *

1.2.4.3.3 Agregar 10 g de la solución de estándar interno con una precisión de 0.001 g. Agregar 10 ml de HCl y aforar a 100 ml con agua. Mezclar vigorosamente.

En presencia de ciertos elementos, como plata, puede ser necesario aumentar la concentración de HCl a un máximo de 50 ml. La concentración de ácido en las soluciones de calibración y muestras deberá ser consistente.

NOTA No todos los estándares serán necesarios, esto dependerá del rango del contenido de paladio o platino en las muestras,

1.2.4.4 Soluciones de las muestras de análisis.

1.2.4.4.1 Pesar aproximadamente 100 mg de muestra con una precisión de 0.01 mg. Disolver y realizar el procedimiento descrito para la solución de stock (apartado 3.2.1). Pesar esta solución. Esta solución se denomina como solución stock de la muestra.

1.2.4.4.2 Pesar 10 g de esta solución preparada anteriormente (3.3.1) con una precisión de 0.001 g en un matraz volumétrico de 100 ml y agregar 10 g de solución estándar interna con una precisión de 0.001 g. Agregar 10 ml de HCl y aforar a 100 ml. Mezclar vigorosamente.

En presencia de ciertos elementos, por ejemplo, plata, puede ser necesario incrementar la concentración de HCl a un máximo de 50 ml. La concentración de ácido en las soluciones calibrantes y de la muestra deberá ser consistente.

Si la aleación de análisis contiene más del 5% de rutenio, iridio o tungsteno, se puede requerir disolución ácida a presión, o bien una etapa de aleación usando cobre puro (libre de platino) en una proporción de 10 veces.

En presencia de tungsteno, además se deben de agregar 200 µl de ácido ortofosfórico, ajustando también las soluciones de calibración para coincidir con la matriz.

1.2.5 Mediciones

El procesamiento de datos del ICP-OES es usado para establecer un programa de medición en el que las intensidades de las líneas de emisión recomendadas de Pd (340.45 nm) y Pt (265.95 nm, 214.42 nm, 299.80 nm o 306.47 nm) y del elemento de referencia interno, en este caso Itrio (371.03 nm) puedan ser determinadas simultáneamente. Preparar el instrumento de acuerdo con las instrucciones del proveedor y seleccione las correcciones apropiadas para la posición de blanco. Una antorcha limpia, cámara de pulverización y tubos de captación de muestra deben ser usados y el plasma debe ser estabilizado antes de su uso en base a las recomendaciones del proveedor del equipo.

Cada solución de referencia y solución de la muestra deberán tener un tiempo mínimo de estabilización de 30 s, seguido por tiempos de integración y el número de integraciones requeridas para obtener una máxima desviación estándar de 0.2%. La determinación precisa de la masa de platino o paladio en la solución de la muestra resulta de la medición empleando el método de calibración lineal de dos puntos (bracketing), en el cual dos soluciones de calibración acotan lo más posible el valor aproximado del analito en la solución de la muestra.

Para el caso del platino, donde se tienen cuatro líneas de emisión posibles (265.95 nm, 214.42 nm, 299.80 nm o 306.47 nm), deben seleccionarse solo aquellas líneas que no presenten interferencias. La línea de emisión de 265.95 nm puede ser interferida por rutenio, rodio y cromo; las líneas de emisión de 299.80 nm y 306.47 nm puede presentar interferencias por iridio y cromo.

1.3 Cálculos y expresión de resultados

1.3.1 La metodología presentada para el cálculo y expresión de resultados se basa únicamente en el procedimiento descrito en el presente apéndice. Para la determinación usando procedimientos alternos, revisar las normas ISO correspondientes.

1.3.2 El método de referencia interno se basa en la relación lineal entre el cociente de intensidades (I_P/I_Y) y el cociente de las concentraciones (C_P/C_Y) o, mejor, la relación de masas (m_P/m_Y). El subíndice "P" en estas relaciones se refiere al metal de interés ya sea platino o paladio y el subíndice "Y" al Itrio.

Al usar la misma masa de Itrio (solución interna de referencia) para preparar todas las soluciones, no es necesario tener un volumen exacto de las soluciones de medición. La exactitud de los 100 ml del matraz volumétrico se considera como satisfactoria

En general, el procesamiento de unidades de los datos provee los cocientes de cada medición registrada de las intensidades del paladio, platino e itrio.

El valor principal, \bar{Q} , de los cocientes de las cinco intensidades (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5) pertenecientes a cada solución, se calcula usando la siguiente fórmula:

$$\bar{Q} = \frac{1}{5} \left(\sum_{n=1}^5 \frac{I_P}{I_Y} \right) \quad (1)$$

Donde el subíndice "P" se refiere al metal en este caso platino o paladio, y el subíndice "Y" al Itrio. La media de este valor deberá tener una desviación estándar relativa no mayor a 0.2%.

1.3.3 En vista de las desviaciones de la masa nominal, m_{IS} , expresada en gramos, de la solución de referencia interna ($m_{IS} = 10.000 \text{ g}$), utilizada en la preparación de soluciones, cada cociente de intensidad perteneciente a cada solución medida deberá ser corregido por la masa real correspondiente de la solución de referencia interna $W_{IS,n}$, usada para preparar la solución de medición, expresada en gramos. El cociente corregido, Q_C , es calculado usando la siguiente fórmula:

$$Q_C = Q \cdot \frac{W_{IS,n}}{m_{IS}} \quad (2)$$

Para la determinación del contenido de paladio o platino en la muestra usando el cociente corregido de intensidad, se requiere la masa exacta de paladio o platino en las soluciones de calibración $m_{P,Cs,n}$ (expresadas en miligramos). Estas masas deben ser calculadas individualmente para cada solución de calibración o punto de calibración usando la fórmula:

$$m_{Pd,Cs,n} = \frac{W_{P,SS}}{m_{SS,P}} \cdot W_{SS,P,n} \quad (3)$$

Donde:

$W_{P,SS}$ es la masa de paladio o platino usada para preparar la solución stock de paladio o platino, en miligramos;

$m_{SS,P}$ es la masa de la solución stock preparada de paladio o platino, en gramos;

$W_{SS,P,n}$ es la masa de la solución stock de paladio o platino usada para preparar la solución de calibración, n, en gramos

Los dos puntos de calibración cercanos al contenido esperado de la muestra de paladio o platino, que corresponde a valores bajos de masa, a , y valores altos de masa, b , son usados para determinar la masa de paladio o platino en la solución de la muestra usando la siguiente fórmula:

$$m_P = a + \frac{(b-a) \cdot (Q_{Cs} - Q_{Ca})}{(Q_{Cb} - Q_{Ca})} \quad (4)$$

Donde:

a es la masa de paladio o platino en la solución de calibración usada como "bajo-referencia", de acuerdo a la fórmula (3), expresada en miligramos;

b es la masa de paladio o platino en la solución de calibración usada como "alto-referencia", de acuerdo con la fórmula (3), expresado en miligramos;

Q_{Ca} es la proporción de intensidad corregida I_P/I_Y de "bajo-referencia";

Q_{Cb} es la proporción de intensidad corregida I_P/I_Y de "alto-referencia";

Q_{Cs} es la proporción de intensidad corregida I_P/I_Y de la solución de medición de la muestra.

La masa final de paladio o platino de la solución de la muestra corresponde al valor principal de cinco ciclos de mediciones, m_p , y es calculado usando la siguiente fórmula:

$$\bar{m}_p = \frac{1}{5} (\sum_{n=1}^5 m_p) \quad (5)$$

La desviación estándar relativa no deberá exceder 0.3%.

Una vez que se ha determinado \bar{m}_p a partir de las cinco mediciones de la solución de la muestra, el contenido de paladio en la muestra, X_p , en partes por millar, es calculado usando la fórmula:

$$X_p = \frac{\bar{m}_p \cdot m_{SS, Sa}}{W_{Sa} \cdot W_{SS, Sa}} \cdot 1000 \quad (6)$$

Donde:

W_{Sa} es la masa de la muestra usada para preparar la solución de stock de la muestra, en miligramos;

$m_{SS, Sa}$ es la masa de la solución de stock de la muestra preparada, en gramos;

$W_{SS, Sa}$ es la masa de la solución de stock de la muestra usada para preparar la solución de medición de la muestra, en gramos.

1.4 Repetibilidad

El duplicado de las determinaciones para el platino o paladio debe dar resultados con una diferencia menor a 3%. Si la diferencia es mayor a este valor, el ensayo debe ser repetido.

1.5 Reporte de resultados

Con referencia a este método, el reporte de resultados debe contener al menos la siguiente información:

- Identificación de la muestra incluyendo la fuente, fecha de recepción y forma de la muestra;
- Procedimiento de muestreo;
- Referencias de los métodos usados;
- Contenido de paladio o platino en la muestra, en partes por mil (% de masa), valores simples y su media.
- Si es relevante, especificar cualquier variación del método especificado;
- Líneas de paladio, platino y de la referencia interna;
- Cualquier característica inusual durante la determinación;
- Fecha del análisis;
- Identificación del laboratorio;
- Firma del técnico y jefe del laboratorio.

11. Bibliografía

- Ley Federal sobre Metrología y Normalización, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de julio de 1992 y sus reformas.
- Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 14 de enero de 1999 y sus reformas.
- NMX-Z-012/2-1987 Muestreo para la inspección por atributos-Parte 2: Métodos de muestreo, tablas y gráficas, publicada su declaratoria de vigencia en el Diario Oficial de la Federación el 28 de octubre de 1987.
- THE PRECIOUS METALS BOOK-CIBJO/PRECIOUS METALS-CIBJO/Precious Metals Commission PRECIOUS METALS COMMISSION 2010-1.
- GUIDE TO THE PRECIOUS METALS MARKING ACT AND REGULATIONS. Competition Bureau Canada. ISBN 0-662-49351-6. Fecha de publicación: 2006-07-04."

Ciudad de México, a 6 de julio de 2020.- El Director General de Normas y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de la Secretaría de Economía, **Alfonso Guati Rojo Sánchez**.- Rúbrica.

