

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



COMPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE TÉCNICAS
ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE
PROMEDIO EN MINERALES DE HIERRO, PULVERES,
PIERRO ESPONJA Y ACERO

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD QUÍMICA ANALÍTICA

POR

Q.I. ALMA HORTENSIA VILLARREAL MORALES

Monterrey, N. L., Julio de 1985

UN
OD 181
P1
15
2.2



1080074496

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



COMPARACION Y EVALUACION DE TECNICAS
ANALITICAS PARA LA DETERMINACION DE
FOSFORO EN MINERALES DE HIERRO PEI LETS
FIERRO ESPONJA Y ACERO

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD QUIMICA ANALITICA

POR

Q.I. ALMA HORTENSIA VILLARREAL MORALES

Monterrey N. L., Julio de 1985

TM
QD181
-P2
V5
EJ.2



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON.
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES.

Sr. Coordinador de la Maestría en ciencias,
la tesis elaborada por la:

Q.I. ALMA HORTENSIA VILLARREAL MORALES.

Intitulada.

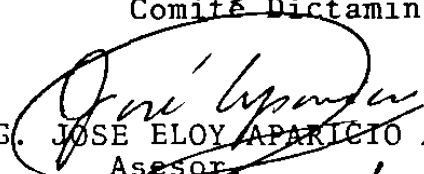
"Comparación y evaluación de técnicas analíticas
para la determinación de fósforo en minerales de
hierro, pellets, fierro esponja y acero".

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar
el grado académico de:

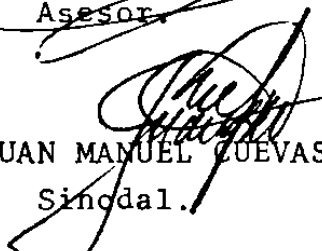
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD QUIMICA ANALITICA.

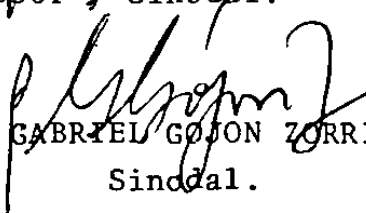
En virtud de haber cumplido integralmente con el re-
glamento de tesis vigente y a la vez solicitamos de
usted la aprobación final.


Comité Dictaminador de Tesis:


ING. JOSÉ ELOY APARICIO A.
Asesor.


M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE S.
Asesor y Sinodal.


M.C. JUAN MANUEL CUEVAS MTZ.
Sinodal.


DR. GABRIEL GOJON ZORRILLA.
Sinodal.


Q.I. YOLANDA M. GARCIA DE ROMERO.
Coordinador de la Maestría.

Agradezco a Dios, Nuestro Señor, por haberme dado el ser, motivandome cada día por el interés de adquirir nuevos conocimientos. Puego que me ilumines para emplearlos en la forma más correcta, en el transcurso de mi vida.

A mis Padres:

JOSE Y HORTENSIA.

Que con un amor infinito, les doy las gracias por haber tenido el esfuerzo tenaz por ayudarme a lograr mi superación. apoyandome a seguir adelante en las diferentes etapas que paso.

Manifiesto un reconocimiento muy sincero de gratitud, hacia todos mis familiares, amigos, compa^uñeros y maestros, que de cierta manera han participado en mi formación profesional, y muy especialmente a la M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE SALINAS, por haberme brindado el asesoramiento en el trabajo presente.

Deseo agradecer al ING. JOSE ELOY APARICIO A., quien desinteresadamente me apoyo en todo momento, sin escatimar los recursos necesarios, para la reali^zación de este estudio, facilitandome a la vez la asesoría técnica, la cual es el soporte de dicha investigación llevada a cabo.

COMPARACION Y EVALUACION DE TECNICAS ANALITICAS
PARA LA DETERMINACION DE FOSFORO EN MINERALES
DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

C O N T E N I D O .

	Pág.
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	8
PARTE EXPERIMENTAL.	
A.- SELECCION DE LOS METODOS A EVALUAR	9
B.- FACTORES A CONSIDERAR EN LA EVALUACION	10
C.- DESCRIPCION GENERAL DE LOS METODOS.	
1.- Determinación gravimétrica del fósforo como piro- fosfato de magnesio en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	12
2.- Determinación titrimétrica del fósforo como fosfa <u>t</u> to en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	12
3.- Método espectrofotométrico de azul de molibdeno para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	13
4.- Método espectrofotométrico del fosfovanadatomolib dato de amonio para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	13
5.- Determinación del fósforo mediante el método in- directo utilizando la técnica de espectrofotome-	

tría de absorción atómica para minerales de hie <u>rro</u> , pellets, fierro esponja y acero.	14
---	----

D.- DESARROLLO DE LA INVESTIGACION.

1.- Determinación gravimétrica del fósforo como pirofosfato de magnesio en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero	15
2.- Determinación titrimétrica del fósforo como fosfomolibdato en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	18
3.- Método espectrofotométrico de azul de molibdeno para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	21
4.- Método espectrofotométrico del fosfovanadatomo-libdato de amonio para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	28
5.- Determinación del fósforo mediante el método indirecto utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica para minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	33

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

- RESULTADOS COMPARATIVOS DEL ANALISIS INDIVIDUAL OBTENIDOS EN LA EVALUACION DE LOS METODOS	39
- ANALISIS DE VARIANZA.	40
- DISCUSION DE LOS RESULTADOS	43
- CONCLUSIONES.	43

APENDICE.

I.- FORMULARIO PARA LA EVALUACION DE LOS METODOS ANALIZADOS.	45
II.- DESCRIPCION DETALLADA DE LOS METODOS.	
1.- Determinación gravimétrica del fósforo como pirofosfato de magnesio en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero	47
2.- Determinación titrimétrica del fósforo como fosfomolibdato en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	52
3.- Método espectrofotométrico de azul de molibdeno para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero	56
4.- Método espectrofotométrico del fosfovanadatomolibdato de amonio para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.	62
5.- Determinación del fósforo mediante el método indirecto utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica para minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero	66
III.- COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS	69
IV.- FORMULARIO PARA LA LEY DE LAMBERT-BEER	70
V.- FORMULARIO PARA EL AJUSTE DE CURVA POR EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.	72
VI.- FORMULARIO PARA EL CALCULO DEL ANALISIS DE VARIANZA.	73

VII.- TABLAS ESTADISTICAS.

- Valores de "t" para varios niveles de probabilidad para el cálculo de Límite de Confianza.	75
- Carta de conversión de valores de Transmitancia a Absorbancia.	76
- Valores de " $F_{0.05}$ " para el cálculo del análisis de Varianza	78
BIBLIOGRAFIA.	79

LISTA DE GRAFICAS.

GRAFICA

1.- Espectro del complejo de azul de molibdeno usando el Std. JSS 800-3 con un $\%P=0.042$ (del método 3).	24
2.- Concentracion de P vs Absorbancia (del método 3).	26
3.- Espectro del complejo de azul de molibdeno usando el Std. JSS 800-3 con un $\%P=0.042$ (del método 4).	30
4.- Concentración de P vs Absorbancia (del método 4).	32
5.- Concentración de P vs Absorbancia (del método 5).	36

LISTA DE TABLAS.

TABLA

1.- Intervalo de concentraciones de P a diferentes λ (del método.3)	25
2.- Análisis de diferentes muestras a $\lambda=670$ nm. donde se muestran las absorbancias que se obtuvieron (del método 3).	26
3.- Análisis de diferentes muestras a $\lambda=425$ nm. mostrandose las absorbancias que se obtuvieron (del método 4)	31
4.- Análisis de diferentes muestras mostrandose las absorbancias que se obtuvieron (del método 5)	35
5.- Resultados comparativos del análisis individual obtenidos en la evaluación de los métodos.	39
6.- Resultados obtenidos del análisis de varianza (para minerales de hierro).	41
7.- Resultados obtenidos del análisis de varianza (para fierro esponja).	42
8.- Resultados obtenidos del análisis de varianza (para acero).	43
9.- Especificación del peso de la muestra de acuerdo al contenido de P presente.	48
10.- Especificación del peso de la muestra de acuerdo al contenido de P presente (para el metodo 4).	63

A B R E V I A T U R A S .

Al	Aluminio.
As	Arsénico.
ASTM	Sociedad Americana de Pruebas de Materiales.
Bi	Bismuto.
C	Carbono.
°C	Grados Centígrados.
Ca	Calcio.
Calen.	Calentamiento.
Cant.	Cantidad.
cm.	Centímetro.
Co	Cobalto.
conc.	Concentrado.
Cr	Cromo.
Cu	Cobre.
Fe	Hierro.
F.E.	Hierro Esponja.
gr.	Gramo.
grs.	Gramos.
H	Hidrógeno.
Hr.	Hora.
Hrs.	Horas.
Ir	Iridio.
K	Potasio.
Kg.	Kilogramo.
Lt.	Litro.
mA.	Miliamperes ó miliamperios.
Mg	Magnesio.
Min.	Mineral.
Mín.	Mínuto.
mls.	Mililitros.
Mn	Manganeso.
M.N.	Moneda Nacional.
Mo	Molibdeno.

mtra.	Muestra.
N	Nitrógeno.
N	Normal.
N°	Número.
n	Número.
Na	Sodio.
Nb	Niobio.
Ni	Niquel.
nm.	Nanómetro.
O	Oxígeno.
Os	Osmio.
P	Fósforo.
Pág.	Página.
Pb	Plomo.
Pd	Paladio.
Pt	Platino.
Q.P.	Químicamente Puro.
react.	Reactivo.
Ref.	Referencia.
Rh	Rodio.
Ru	Rutenio.
S	Azufre.
Sb	Antimonio.
Si	Silicio.
Sn	Estaño.
Std.	Estándar.
t	Tiempo.
Ti	Titanio.
Unit.	Unitario.
V	Vanadio.
vs	Contra.
W	Tungsteno.
\bar{X}	Media.
Zn	Zinc.
Zr	Zirconio.
λ	Longitud de Onda.
%	Por ciento.

I N T R O D U C C I O N .

Aunque la química analítica constituye una rama ya antigua de la química, ha tenido lugar un desarrollo rapidísimo de nuevos métodos de análisis a partir de la tercera o cuarta década del Siglo actual. Este desarrollo ha sido motivado en gran parte por las necesidades inherentes a la rápida expansión de la economía industrial, también al desarrollo intenso de programas de investigación en diversos campos, debido al gran incremento de la producción industrial, que ha traído como consecuencia un aumento en el número y variedad de los productos manufacturados y la necesidad de un cuidadoso control en la fabricación de los mismos mediante métodos capaces de proporcionar resultados rápidos y seguros.

Muchas industrias que hace unos años podían trabajar sin el análisis de las materias primas o de los productos intermedios o finales, no podrían hoy hacerlo sin sacrificar calidad y uniformidad.

Hoy en día, los problemas ordinarios propios de la ingeniería, metalurgia, agricultura, medicina, bioquímica, etc. requieren un número de análisis muy superior al que precisaban hace unos años. Actualmente se requiere determinar con gran frecuencia la presencia de vestigios.

Las propiedades de nuestros metales más corrientes, aluminio, hierro, cobre, cinc, plomo, etc., varían muy notablemente con la presencia de otros elementos intencionalmente añadidos o presentes como impurezas, siendo por ello de vital importancia el conocimiento exacto de la composición de los mismos. No hay ningún material relacionado con la vida moderna en cuya obtención la química analítica no tome parte.

En nuestro caso en particular analizaremos al fósforo que es un elemento que se considera como impureza en el mineral de hierro, pellets, fierro esponja y en consecuencia en la fabricación de acero, en general proporcionándole ciertas propiedades que en un momento dado pueden perjudicarlo.

A continuación mencionaremos aspectos generales tanto del fósforo, como del mineral de hierro, pellets, fierro esponja y acero, y después cómo se puede seleccionar un método de análisis que presente las mejores perspectivas para su control.

El fósforo fué descubierto accidentalmente en 1669, por el alquimista alemán Hennig Brand, de Hamburgo, en la época en que los alquimistas se dedicaban a buscar la piedra filosofal. El fósforo pertenece a la familia del nitrógeno o sea a los elementos del Grupo V B. (N, P, As, Sb, Bi), su símbolo es P, tiene un número atómico de 15 y su masa atómica es de 30.975, el estado físico en que se encuentra es sólido, tiene un peso específico de 1.83 para el fósforo blanco y para el fósforo rojo de 2.20, su temperatura de fusión es para el blanco de 44°C y para el rojo de 590°C y la temperatura de ebullición para el blanco es de 280°C, y es considerado como un elemento no-metálico, (ver Ref: 5).

Debido a su gran actividad química no se encuentra libre en la naturaleza, pero se presenta abundantemente distribuido en forma de fosfatos. Sus principales minerales son la fosforita, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, y los apatitos, $\text{F}_2\text{Ca} \cdot 3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ y $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. El fosfato cálcico de origen fósil constituye gran parte de los depósitos de rocas fosfáticas.

El fósforo se emplea para elaborar aleaciones especiales, como el bronce fosforado, así como raticidas, fuegos artificiales y compuestos de fósforo. Combinado con el azufre sirve para fabricar fósforos (cerillos). El ácido fosforico se obtiene ahora directamente del elemento y se usa en medicina, en abonos

y en la industria química.

El fierro es uno de los siete metales conocidos desde los tiempos más remotos, constituye el 5.06% de la litosfera y el 39.76% de toda la tierra al estar formado el núcleo de ésta por una aleación de hierroniquel; es la base de la inmensa mayoría de los materiales metálicos utilizados por el hombre. Pertenece al Grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), su símbolo es Fe, número atómico 26, con un peso atómico de 55.85; metal gris plateado y magnético, punto de fusión de 1535°C, punto de ebullición de 2800°C, densidad a 20°C de 7.868 gr/cm³, presenta estados de oxidación de +2 y +3, puede ser templado o sea endurecido por calentamiento y enfriamiento rápido (ver Ref:5 y 19).

Se encuentra formando:

- 1.- Oxidos: Hematita Fe_2O_3 , limonita $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, magnetita Fe_3O_4
- 2.- Carbonatos: Siderita $FeCO_3$
- 3.- Sulfuros: Pirita FeS_2
- 4.- Cromita $FeCrO_4$

El hierro se encuentra en muchos otros minerales.

En los minerales de hierro, los análisis más frecuentes son de fierro, fósforo, sílice y manganeso. Hay otros constituyentes que están generalmente presentes, pero no siempre son determinados, entre ellos están: la alúmina, óxido de calcio, óxido de magnesio, y el azufre. Algunos minerales también pueden contener titanio, níquel, sodio, potasio, cromo, vanadio y materia orgánica, y todos contienen algo de agua combinada.

Las aplicaciones más comunes de los minerales de hierro son: En la producción de acero, en la fabricación de fundición y hierro forjado, imanes, colorantes, abrasivos, etc.. Se hace mención del mineral de hierro, debido a que como dijimos es uno de nuestros tipos de muestra a tratar en la cuál nuestro objetivo sería conocer el contenido de fósforo presente.

Al mineral por lo general se le da un tratamiento para concentrarlo, y de esa manera disminuir la cantidad de impurezas que contiene y como consecuencia la cantidad de escoria producida en el proceso de fabricación del acero. Así se facilita el proceso ya que se reduce en alto grado el costo al disminuir el tiempo requerido y el consumo de energía, e incrementarse la recuperación, calidad del producto, etc..

El proceso de beneficiar al mineral para subir la "Ley de fierro" se basa en varios métodos mecánicos, entre ellos los más importantes serían los de concentración magnética, debido a que los minerales de fierro conocidos como magnetita y hematita tienen la propiedad de ser magnéticos y por lo tanto pueden ser retenidos mediante imanes y de esa manera, los constituyentes de dicho mineral que no posean esa propiedad serían descartados. Ejemplos de algunos de los constituyentes que pueden ser eliminados en este proceso, serían: La sílice, alúmina, óxido de calcio; óxido de magnesio, sodio, potasio, materia orgánica, fósforo, azufre, etc.. Así puede lograrse un concentrado final que reúna el contenido de fierro requerido por los procesos subsecuentes de reducción y aceración.

Una vez concentrado el mineral se procede a la aglomeración de las partículas formándose así pequeñas esferas o pellets, los cuales se endurecen usando para ello un horno donde los pellets son sujetos a temperaturas que van de los 350°C hasta 1300 °C, después el mineral es sometido al proceso de alto horno ó al de reducción directa, en nuestro caso será al proceso de reducción directa que consiste en eliminar el oxígeno contenido en el mineral de hierro, mediante el paso, a través de él, de un gas reductor obtenido a partir de gas natural y de vapor de agua.

La composición del gas reformado es aproximadamente la siguiente: 72 a 74% de hidrógeno, 4% de metano, de 12 a 13% de dióxido de carbono, de 10 a 11 % de monóxido de carbono, vestigios de

óxigeno y de nitrógeno.

El gas reductor con alto contenido de hidrógeno, al entrar en contacto con el mineral, reacciona convirtiéndolo en hierro metálico.

El producto de la reacción es el hierro esponja y recibe ese nombre debido a la apariencia física. Está constituido principalmente por hierro libre, carburo de hierro, monóxido de hierro, ganga, fósforo; azufre y vestigios de carbón libre.

Las características de calidad a medir en el hierro esponja son las siguientes:

- a).- Metalización = $\% \text{ Fe metálico} / \% \text{ Fe total}$.
- b).- Carbón = $\% \text{ Carbón total del Fe esponja bruto}$.

El acero en nuestros días, por su abundancia, durabilidad versatilidad y bajo costo, es el material metálico más útil al hombre ya que se usa en la fabricación de edificios, puentes, ferrocarriles, automoviles, herramientas, maquinaria, etc., es una aleación de hierro, carbono y pequeñas cantidades de otros elementos, pudiendo entrar hasta 25 ó más elementos químicos en su constitución y obteniéndose aceros de diversas propiedades físicas.

El acero sería otro tipo de muestra en la que necesitamos analizar el fósforo. En su fabricación se tiene como materia prima al mineral de hierro concentrado y reducido (hierro esponja), la chatarra, la caliza, coque, aire caliente, etc.. En aceros especiales se agregaría, además de estos, los elementos que les proporcionen las propiedades deseadas.

El proceso de fusión se lleva a cabo por medio de arco eléctrico, producido por electrodos controlados automáticamente y directamente conectados a los transformadores de potencia de los

hornos; la demanda de energía es controlada. Al finalizar el proceso de fusión se inicia el de refinamiento, en el cual se logran las características de calidad que requiere el producto de acuerdo a su uso.

La razón de usar fierro esponja y chatarra en vez de minerales de hierro como óxidos, es que el proceso de arco eléctrico requiere materia prima metálica para que se forme un arco eléctrico, entre ella y los electrodos lo bastante fuerte para que con el calor generado de él logre fundir la materia prima, al usar mineral de óxido de fierro, no se produciría ó en su defecto requeriría de mayor tiempo para producir el acero.

Durante el refinamiento de los lingotes de acero y chatarra para hacer acero, un número de elementos además del fierro son retenidos en el producto final. Todos los elementos encontrados en el acero que no han sido añadidos intencionalmente son considerados como elementos residuales. Las impurezas sobrantes pueden ser esenciales para el propio funcionamiento del acero ó pueden ser perjudiciales para algunas propiedades deseadas.

Los minerales de fierro que son usados son de alta pureza lo que contribuye a un pequeño número de elementos residuales. La chatarra es un gran contribuyente de elementos residuales para el acero. No hay un método satisfactorio para clasificar la chatarra.

Muchos elementos son completamente o parcialmente removidos por las reacciones de oxidación usadas para refinar el acero. A continuación se muestra esa clasificación:

Completamente recuperables: Cu, Ni, Co, Sb, As, W, Mo, Sn.

Parcialmente eliminados: S, P, Mn, Cr, C, H, N.

Completamente eliminados: Pb, Zn, V, Si, Ti, Al, Zr, Mg, Ca.

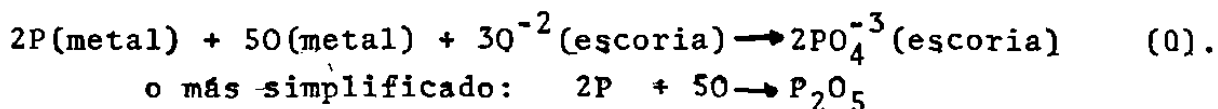
Como vemos solamente 15 elementos son residuos importantes en el acero. Para nuestro caso en particular nos referiremos exclusivamente a la presencia del fósforo.

Algunas de las características que el fósforo da al acero serían las siguientes:

- Puede evitar la corrosión.
- Puede incrementar el endurecimiento, haciendolo más que bradizo.
- Puede provocar segregación (impureza generalmente no distribuida uniformemente en el metal) que no es deseable para el material.

Del tipo de acero que se quiera fabricar dependerá en cierta forma el contenido de fósforo, el cual debe ser controlado en el refinamiento para de esa manera obtener aceros de alta calidad.

La reacción de oxidación para la desfosforación en el proceso de refinamiento es la siguiente:



Con esta información que se ha proporcionado, se ve que es muy importante conocer la composición química de los elementos que constituyen las muestras.

Cada uno de los elementos se analiza por separado, usando para ello métodos de análisis adecuados.

Este trabajo consiste básicamente en el análisis de minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero, para determinar en ellos la presencia del fósforo que existe como impureza, el cual debe ser controlado. Este elemento puede ser determinado mediante varios métodos de los cuales se considerarán solamente 5, por presentar ciertas características que se detallarán en la parte experimental de este trabajo. Dicho método se evaluarán con el fin de determinar cuantitativamente las ventajas tanto técnicas como económicas que representa la selección de un método óptimo para la valoración del fósforo en los tipos de muestras arriba mencionados.

O B J E T I V O S .

OBJETIVO GENERAL:

Investigar si alguno de los 5 métodos seleccionados para la determinación del contenido de fósforo presente en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero es el óptimo para recomendar su adopción en los laboratorios que requieren analizar este tipo de muestras.

OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- 1.- Evaluar la EXACTITUD de cada uno de los métodos aplicados al análisis del contenido de fósforo en muestras de hierro.
- 2.- Analizar la PRECISION de cada uno de los 5 métodos para la determinación de fósforo en muestras de hierro.
- 3.- Determinar el COSTO de cada uno de los 5 métodos a estudiar.
- 4.- Cuantificar el TIEMPO DE ANALISIS involucrado en cada uno de los 5 métodos a estudiar.

P A R T E E X P E R I M E N T A L .

A.- SELECCION DE LOS METODOS A EVALUAR.

Como existe una enorme variedad de técnicas que pueden usarse en la actualidad para la determinación del contenido de fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero, fué necesaria una revisión bibliográfica exhaustiva, donde los métodos se seleccionaran tomando en cuenta la finalidad perseguida. Este proceso de elección resultó simplificado, en gran parte porque se hizo uso razonable de los datos tabulados de que hoy se dispone. Al considerar una técnica particular se tuvo que tener en cuenta muchos aspectos a la vez; por ejemplo: el procedimiento más adecuado para la preparación de la muestra, los métodos más apropiados para superar los problemas de interferencias y evitar las causas posibles de error en la etapa de evaluación, etc..

En este estudio se analizan individualmente 5 métodos que después de un examen detallado, fueron seleccionados por presentar ciertas características tales como:

- Que los métodos utilizados abarcaran técnicas analíticas tanto no-instrumentales como instrumentales y que con la comparación entre ellos, vieramos las ventajas que representa el que se recomienda con respecto a los demás.
- Que se puedan utilizar en la mayoría de los laboratorios por su facilidad de aplicación.

- Que el tipo de muestras a las cuales nos estamos refiriendo puedan ser analizadas con los métodos seleccionados aunque su contenido de fósforo es muy bajo.
- Que superen los problemas de las interferencias evitando así las causas posibles de error en la etapa de evaluación.

Las técnicas analíticas seleccionadas para la evaluación son las siguientes:

- 1.- Determinación gravimétrica del fósforo como pirofosfato de magnesio en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.
- 2.- Determinación titrimétrica del fósforo como fosfomolibdato en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.
- 3.- Método espectrofotométrico de azul de molibdeno para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.
- 4.- Método espectrofotométrico del fosfovanadatomolibdato de amonio para la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.
- 5.- Determinación del fósforo mediante el método indirecto utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica para minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero.

B.- FACTORES A CONSIDERAR EN LA EVALUACION.

EXACTITUD:

Es la corrección de una medida o las concordancias de las medidas con el valor de la cantidad medida. Mientras más se

acerca un resultado a su valor verdadero, más exacto es dicho resultado. Calculamos la desviación poblacional con objeto de tener una medida de la dispersión de los datos entre sí en todos los métodos analizados en este trabajo. Las fórmulas utilizadas para dicho cálculo vienen detalladas en el Apéndice I.

PRECISION:

Es la reproducibilidad de una medida, es decir, la concordancia de varias medidas de la misma sustancia. Mientras más cercanos son los datos entre sí, más precisos son, independientemente de su exactitud; con objeto de tener una medida de la dispersión de los datos calculamos la desviación estándar muestral. Las fórmulas utilizadas para dicho cálculo vienen detalladas en el Apéndice I.

TIEMPO DE ANALISIS:

Es una medida indirecta del costo por mano de obra que ocasiona el procesamiento de cada muestra. El tiempo total del análisis se puede dividir en tiempo fijo (independiente del número de muestras) y tiempo variable (dependiendo del número de muestras que se analizan). La fórmula del cálculo viene en el Apéndice I.

COSTO DEL ANALISIS:

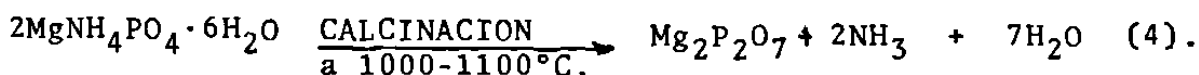
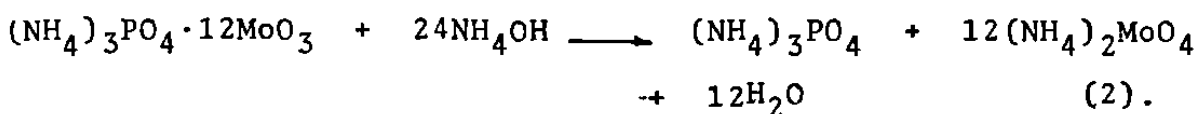
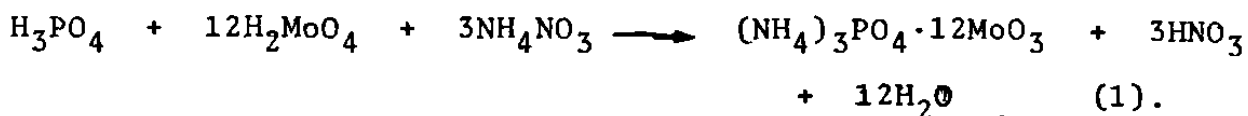
Aquí solamente se analizará el costo de análisis por concepto de reactivos químicos, eliminando los demás costos que repercuten también en la ejecución de los métodos a usar. Estos costos fueron tabulados según los precios del mercado en el mes de Mayo de 1985, los cuales se verán afectados conforme transcurra el tiempo. Este estudio nos da una visión de que tan económico puede ser un método con respecto a otros.

C.- DESCRIPCION GENERAL DE LOS METODOS.

En seguida se da el fundamento en que están basados cada uno de los métodos probados experimentalmente, y la descripción detallada de ellos aparece en el Apéndice II.

1.- DETERMINACION GRAVIMETRICA DEL FOSFORO COMO PIROFOSFATO DE MAGNESIO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

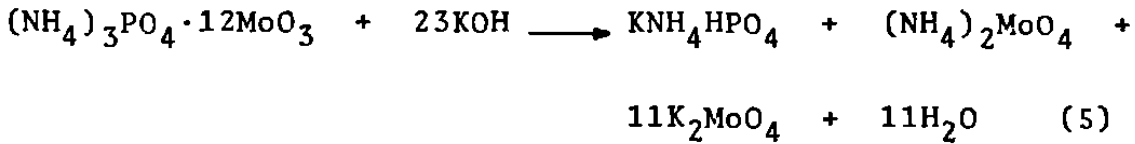
Para el análisis de materiales de hierro, el fósforo es oxidado a ácido ortofósforico, H_3PO_4 ; después se precipita como $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, a 40 - 50°C, con un gran exceso de solución de molibdato de amonio en presencia de ácido nítrico; después el precipitado se disuelve en amoníaco; precipitándose a continuación el ión fosfato como fosfato amónico magnésico y calcinándolo a pirofosfato. Las reacciones que intervienen son las siguientes: (ver Ref.: 37 y 42).



2.- DETERMINACION TITRIMETRICA DEL FOSFORO COMO FOSFOMOLIBDATO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

Sucede exactamente lo mismo que en el método 1, hasta donde es lavado el precipitado con nitrato de potasio. Después se hace reaccionar con hidróxido de potasio, para dar fosfato dibásico de potasio soluble. El hidróxido de potasio se agrega en exceso para ser titulado con una solución estándar de ácido sulfúrico. Las reacciones que intervienen son las siguientes:

La reacción (1) del método 1.



3.- METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE AZUL DE MOLIBDENO PARA LA DETERMINACION DEL FOSFORO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

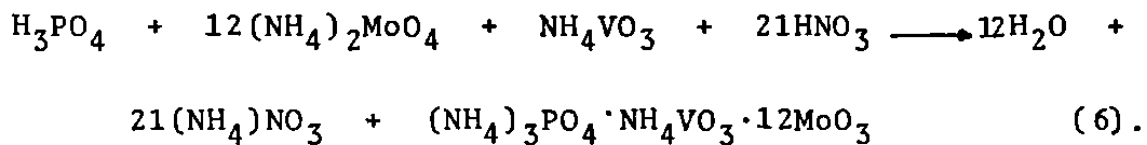
El método se basa en la medición fotométrica de la absorbancia de la muestra analizada, que es comparada contra la de un estándar de concentración conocida. La muestra desarrolla un color azul estable debido a la formación de un complejo coloreado de fósforo, cuya concentración puede determinarse utilizando la "Ley de Lambert-Beer" (la concentración de una especie absorbente es directamente proporcional a la cantidad de luz que absorbe).

La muestra se disuelve por medio de ácidos, provocando la oxidación del fósforo a ácido ortofósforico el fierro es reducido por el sulfito de sodio. Al añadirle solución de molibdato de amonio, el fósforo es transformado a heteropolifosfomolibdato, que después es reducido con el sulfato de hidrazina a heteropolimolibdeno azul, produciendo un producto fuertemente coloreado de composición indefinida hasta el momento, su estado de oxidación del molibdeno esta entre los valores de 6 y 5 (ver Ref.: 37), la absorbancia del complejo coloreado es medido a una longitud de onda preferencial de 670 nm, el color desarrollado es estable únicamente por 2 hrs., después de ese tiempo el color va decreciendo.

4.- METODO ESPECTROFOTOMETRICO DEL FOSFOVANADATOMOLIBDATO DE AMONIO PARA LA DETERMINACION DEL FOSFORO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

El método se basa en la medición fotométrica al igual que el método 3. La muestra desarrolla un color amarillo estable debido al complejo coloreado de fósforo. cuya concentración también se determina usando la "Ley de Lambert-Beer".

La muestra se disuelve en medio ácido, provocando la oxidación del fósforo a ácido ortofósforico el fierro es reducido por la adición del sulfito de sodio. El ácido ortofósforico se acompleja por la adición de la mezcla de vanadato de amonio-molibdato de amonio, formándose el complejo amarillo del fosfovanadatolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$; el cual es extraído con alcohol isoamílico y la absorbancia es medida a 425 nm. el color es estable únicamente por 30 min. La reacción que interviene es la siguiente:



5.- DETERMINACION DEL FOSFORO MEDIANTE EL METODO INDIRECTO UTILIZANDO LA TECNICA DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA PARA MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

Es un procedimiento indirecto debido a que lo que se va a leer en el aparato de absorción atómica es la absorción del Molibdeno y no del fósforo, a una longitud de onda de 313.3 nm..

Sucede exactamente lo mismo que en el método 1, hasta donde es lavado el precipitado con nitrato de potasio. Después el precipitado es disuelto con amoníaco, y leído en las condiciones del molibdeno. La reacción que interviene es la (1) del método 1.

D.- DESARROLLO DE LA INVESTIGACION.

Para llevar a cabo el estudio comparativo se analizaron varias muestras, entre ellas tenemos a la muestra (A) de mineral de hierro y a la (B) de fierro esponja con 10 réplicas, a los estándares de mineral de hierro, con 3 réplicas solamente, y al estándar de acero, con número variable de réplicas debido a que no se contaba con la cantidad suficiente de muestra.

Se usarón muestras y estándares certificados cuya composición química se especifica en el Apéndice III.

Con los datos obtenidos en cada método y tomando como base a los factores considerados en el punto B de este capítulo, se evalúa cada método de la siguiente manera:

1.- DETERMINACION GRAVIMETRICA DEL POSFORO COMO PIROFOSFATO DE MAGNESIO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

PRECISION Y EXACTITUD DEL METODO.

a).- Resultados experimentales:

Réplicas.	Min Fe (A) %P=0.080	F. E. (B) %P=0.085	Acero (C/4) %P=0.078	Min 800-3 %P=0.042
1	0.077	0.082	0.077	0.038
2	0.079	0.088	0.084	0.043
3	0.071	0.088	0.082	0.049
4	0.085	0.077	0.079	
5	0.078	0.084	0.083	
6	0.070	0.077		
7	0.084	0.080		
8	0.072	0.082		
9	0.079	0.085		
10	0.081	0.079		

b).- Procesamiento matemático de datos:

Se calculan las desviaciones estándar, según las fórmulas especificadas en el Apéndice I.

Muestra	$\bar{X}_{muestral}$	Precisión		Exactitud	
		$\sigma_{muestral}$	$\bar{X}_{poblac.}$	$\sigma_{poblac.}$	
Min Fe (A)	0.078	0.0052	0.080	0.0058	
F. E. (B)	0.082	0.0041	0.085	0.0050	
Acero (C/4)	0.081	0.0029	0.078	0.0044	

... ~~Comparando las desviaciones estándar para las 3 muestras,~~ se observa que todos sus análisis son igualmente exactos y precisos.

TIEMPO DE ANALISIS

Concepto.	Tiempo Fijo (Mín.)	Tiempo Variable (Mín.)*
Pesada de muestra.		6.0
Disol. de la mtra.	30.0	
Adición de react.		7.0
Agitación.		18.0
Filtración.		27.0
Calen. a 40-50°C.	15.0	
Enfriamiento y reposo.	105.0	
Calen. a 1100°C.	<u>60.0</u>	
TOTAL	210.0	<u>58.0</u>

(*) El tiempo variable fué tomado para una muestra.

De estos datos podemos calcular el tiempo total de análisis para " n " muestras según:

$$t = \frac{210.0 + 58.0 \times n}{60.0} \quad \text{para } n=1$$

$$t = 4.47 \text{ Hrs.}$$

COSTO DEL ANALISIS POR CONCEPTO DE REACTIVOS QUIMICOS.

Reactivo.	Cant./Muestra	Precio Unit.	Costo Parcial.
Acido Clorhídrico	0.035 Lt.	\$ 2720/3.4 Lt.	\$ 28.00

Reactivo.	Cant./Muestra	Precio Unit.	Costo Parcial.
Acido Nítrico	0.041 Lt.	\$ 3000/3.4 Lt.	\$ 36.18
Permanganato de Potasio	0.200 Gr.	2732/0.5 Kg.	10.93
Azúcar	0.100 Gr.	901/0.5 Kg.	0.18
Hidróxido de Amonio	0.100 Lt.	2231/3.4 Lt.	65.62
Acido Molídico	3.000 Gr.	11509/0.5 Kg.	69.05
Nitrato de Potasio	1.250 Gr.	1062/0.5 Kg.	2.67
Fenolftaleína.	0.010 Gr.	2830/0.1 Kg.	0.28
Alcohol Etilico	0.002 Lt.	4666/3.4 Lt.	2.74
Cloruro de Magnesio	1.250 Gr.	1547/0.5 Kg.	3.87
Cloruro de Amonio	3.500 Gr.	612/0.5 Kg.	4.28
Agua Destilada.	0.350 Lt.	15.5/1.0 Lt.	5.43
COSTO TOTAL POR MUESTRA ANALIZADA			\$229.23

Estos costos fueron tabulados según los precios del mercado en el Mes de Mayo de 1985. (Se verán afectados conforme transcurrir el tiempo).

DISCUSION DEL METODO:

A partir de los resultados de la evaluación se deduce lo siguiente:

- La precisión y la exactitud que mostraron los análisis de las muestras son aceptables.
- El tiempo requerido para el análisis es considerablemente alto, de (4.47 Hrs.), para una muestra.
- Es posible eliminar la totalidad de las interferencias que puedan presentarse, debido a las 2 precipitaciones.
- El pH es un factor muy importante a controlar, debido a que el medio debe de ser básico para que se realice en las precipitaciones. (Ver Ref.: 14).

- El peso de la muestra requerido para el análisis dependerá del contenido de fósforo presente.
- La pesada final debe ser lo más exacta posible, debido a que como el contenido de fósforo presente es relativamente bajo, cualquier error alterará mucho el resultado del análisis.

CONCLUSIONES:

- Es muy largo el tiempo de análisis requerido (4.47 Hrs).
- Hay que controlar varios factores tales como:
 - La agitación para la formación del complejo.
 - La temperatura de 40-50°C.
 - El tiempo de reposo.
 - El pH.
 - Las filtraciones y las lavadas.
 - La pesada final de la muestra; cualquier variación repercute mucho en el resultado.

2.- DETERMINACION TITRIMETRICA DEL FOSFORO COMO FOSFOMOLIB DATO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

PRECISION Y EXACTITUD DEL METODO:

a).- Resultados experimentales:

Répli cas.	Min Fe (A) %P=0.080	F.E. (B) %P=0.085	Acero (C/4) %P=0.078	Min 851-3 %P=0.066	Min 631-1 %P=0.114	Min 301-1 %P=0.350
1	0.078	0.082	0.077	0.065	0.108	0.347
2	0.080	0.081	0.082	0.067	0.112	0.343
3	0.078	0.090	0.083	0.065	0.112	0.351

Répli cas.	Min Fe (A) %P=0.080	F.E. (B) %P=0.085	Acero (C/4) %P=0.078	Min 851-3 %P=0.066	Min 631-1 %P=0.114	Min 301-1 %P=0.350
4	0.076	0.085	0.089			
5	0.074	0.084	0.079			
6	0.072	0.085				
7	0.080	0.082				
8	0.069	0.088				
9	0.069	0.079				
10	0.092	0.088				

b).- Procesamiento matemático de datos:

~ ~ Se calculan las desviaciones estándar, según las fórmulas especificadas en el Apéndice I.

Muestra	\bar{X} muestral	Precision σ muestral	\bar{X} poblac.	Exactitud σ poblac.
Min Fe (A)	0.077	0.0067	0.080	0.0075
F. E. (B)	0.084	0.0035	0.085	0.0036
Acero (C/4)	0.082	0.0046	0.078	0.0064

Comparando las desviaciones estándar, se observa que son precisas y exactas las determinaciones.

TIEMPO DE ANALISIS.

Concepto.	Tiempo Fijo (Mín.)	Tiempo Variable (Mín.)*
Pesada de muestra.		2.0
Disol. de la mtra.	28.0	
Adición de react.		6.0
Agitación.		16.0
Filtración.		25.0
Calen. a 40-50°C.	15.0	
Enfriamiento y reposo.	35.0	

Concepto.	Tiempo Fijo (Mín.)	Tiempo Variable (Mín.)*
Titulación de la mtra.		2.0
TOTAL	78.0	51.0

(*) El tiempo variable fué tomado para una muestra.

Con estos datos podemos calcular el tiempo total de análisis para " n " muestras según:

$$t = \frac{78.0 + 51.0 \times n}{60.0} \quad \text{para } n=1$$

$$t = 2.27 \text{ Hrs.}$$

COSTO DEL ANALISIS POR CONCEPTO DE REACTIVOS QUIMICOS.

Reactivo.	Cant./Muestra	Precio Unit.	Costo Parcial.
Acido Clorhídrico.	0.030 Lt.	\$ 2720/3.4 Lt.	\$ 24.00
Acido Nítrico.	0.041 Lt.	3000/3.4 Lt.	36.28
Permanganato de Potasio.	0.200 Gr.	2732/0.5 Kg.	10.93
Azúcar.	0.100 Gr.	901/0.5 Kg.	0.18
Hidróxido de Amonio.	0.015 Lt.	2231/3.4 Lt.	9.84
Acido Molíbdico.	3.000 Gr.	11509/0.5 Kg.	69.05
Nitrato de Potasio.	1.250 Gr.	1062/0.5 Kg.	2.67
Fenolftaleína.	0.010 Gr.	2830/0.1 Kg.	0.28
Alcohol.	0.002 Lt.	4666/3.4 Lt.	2.74
Agua Destilada.	0.350 Lt.	15.5/1.0 Lt.	5.43
Acido Sulfúrico.	0.001 Lt.	2405/3.4 Lt.	0.71
Hidróxido de Potasio.	0.150 Gr.	1466/0.5 Kg.	0.44
COSTO TOTAL POR MUESTRA ANALIZADA			\$162.45

Estos costos fueron tabulados según los precios del mercado en el Mes de Mayo de 1985. (Se verán afectados conforme transcurrir el tiempo).

DISCUSION DEL METODO:

A partir de los resultados de la evaluación se deduce lo siguiente:

- Los valores de precisión y exactitud, son aceptables.
- El tiempo de análisis requerido es alto, de (2.27 Hrs.) para una muestra.
- El pH debe de ser básico para la formación del complejo.
- Es posible eliminar la totalidad de las interferencias.
- El peso de la muestra depende del contenido de fósforo presente.

CONCLUSIONES:

- Es largo el tiempo requerido para el análisis, de (2.27 Hrs.).
- Hay que controlar varios factores tales como:
 - La agitación, para la formación del complejo.
 - La temperatura de 40-50°C.
 - El tiempo de reposo.
 - El pH.
 - Las filtraciones y las lavadas.
 - La titulación, ya que 0.1 mls. repercute mucho en el resultado.

3.- METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE AZUL DE MOLIBDENO PARA LA DETERMINACION DEL FOSFORO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

PRECISION Y EXACTITUD DEL METODO:

a).- Resultados experimentales:

Réplicas.	Min Fe (A) %P=0.080	F. E. (B) %P=0.085	Acero (C/4) %P=0.078
1	0.079	0.083	0.078
2	0.082	0.085	0.079
3	0.079	0.085	0.075
4	0.083	0.084	0.075
5	0.082	0.089	0.074
6	0.083	0.086	0.075
7	0.082	0.086	0.074
8	0.083	0.085	0.079
9	0.080	0.082	0.077
10	0.082	0.082	0.077

b).- Procesamiento matemático de datos:

Se calculan las desviaciones estándar, según las fórmulas especificadas en el Apéndice I.

Muestra	$\bar{X}_{muestra}$	Precisión $\sigma_{muestra}$	$\bar{X}_{poblac.}$	Exactitud $\sigma_{poblac.}$
Min Fe (A)	0.082	0.0016	0.080	0.0018
F. E. (B)	0.085	0.0021	0.085	0.0021
Acero (C/4)	0.076	0.0020	0.078	0.0026

Comparando las desviaciones estándar para las 3 muestras, se observa que todas las determinaciones son igualmente exactas y precisas.

TIEMPO DE ANALISIS.

Concepto.	Tiempo Fijo (Mfn.)	Tiempo Variable (Mfn.)*
Pesada de muestra.		1.5

Concepto.	Tiempo Fijo (Mín.)	Tiempo Variable (Mín.)*
Disol. de la mtra.	30.0	
Aforos.		4.0
Adición de react.		5.0
Toma de alícuota.		2.0
Calen. a Baño María.	15.0	
Enfriamiento.	10.0	
Toma de lectura.		1.5
TOTAL	55.0	14.0

(*) El tiempo variable fué tomado para una muestra.

-----Con estos datos podemos calcular el tiempo total de análisis para " n " muestras según:

$$t = \frac{55.0 + 14.0 \times n}{60.0} \quad \text{para } n=1$$

$$t = 1.15 \text{ Hrs.}$$

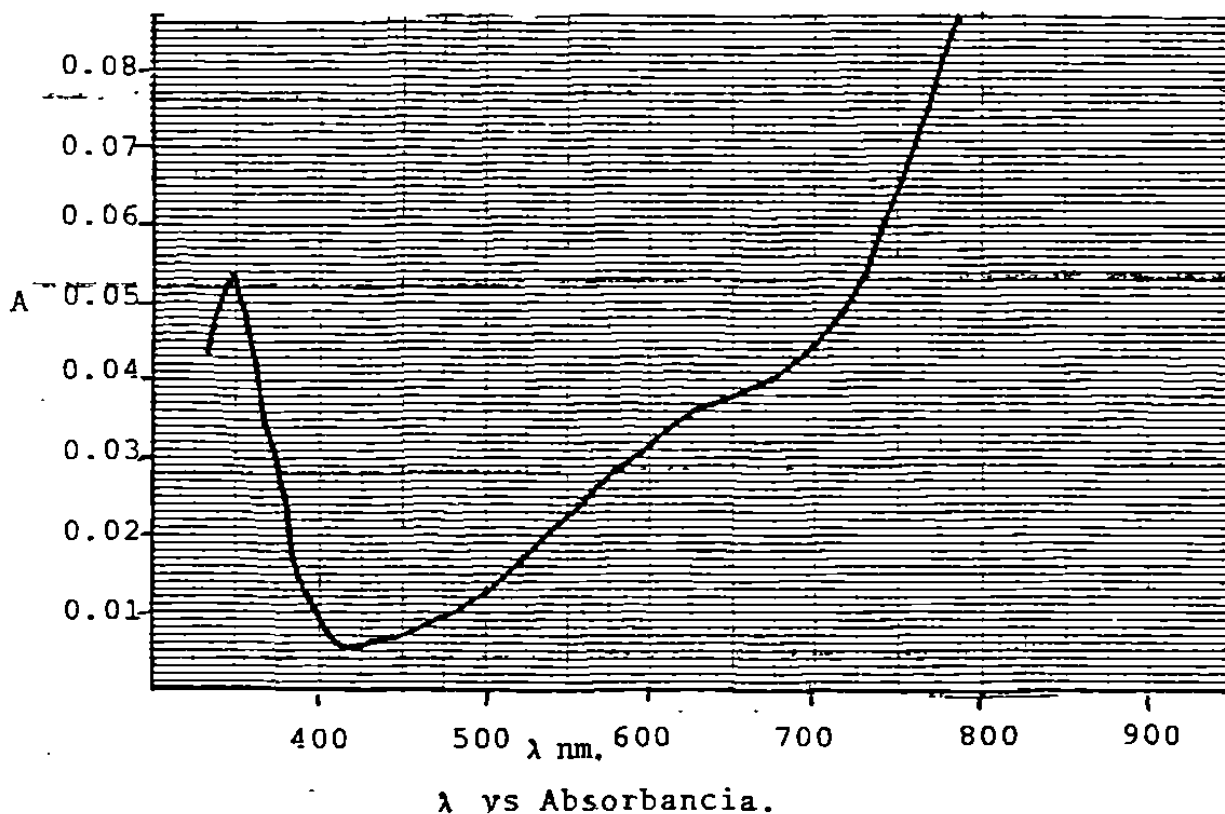
COSTO DEL ANALISIS POR CONCEPTO DE REACTIVOS QUIMICOS.

Reactivo.	Cant./Muestra	Precio Unit.	Costo Parcial.
Acido Clorhídrico.	0.0400 Lt.	\$ 2720/3.4 Lt.	\$ 32.00
Acido Perclórico.	0.0089 Lt.	23885/3.4 Lt.	62.52
Sulfito de Sodio.	1.0000 Gr.	641/0.5 Kg.	1.28
Molibdato de Amonio.	0.1500 Gr.	12971/0.5 Kg.	3.89
Sulfato de Hidrazina.	0.0045 Gr.	7236/0.5 Kg.	0.07
Acido Sulfúrico.	0.0023 Lt.	2405/3.4 Lt.	1.59
Agua Destilada.	0.3200 Lt.	15.5/1.0 Lt.	4.96
COSTO TOTAL POR MUESTRA ANALIZADA			\$106.31

Estos costos fueron tabulados según los precios del mercado en el Mes de Mayo de 1985. (Se verán afectados conforme transcurre el tiempo).

ESPECTRO DEL COMPLEJO DE AZUL DE MOLIBDENO.

Para tomar la determinación de definir la longitud de onda a la cual se van a tomar las lecturas, primeramente se construyó un espectro del complejo de azul de molibdeno, con una muestra de mineral de hierro (el estándar JSS 800-3), con una concentración de fósforo de 0.042%. Se tomaron lecturas de transmitancia desde una λ de 335 hasta 825 nm, y se graficó λ vs absorbancia; esto se ilustra en la Gráfica 1.



Gráfica 1.- Espectro del complejo de azul de molibdeno, usando para obtenerlo una muestra de mineral de hierro (estándar JSS 800-3), con una concentración de 0.042% de P.

A partir del espectro se escogieron 4 longitudes de onda, para tomar lectura a diferentes concentraciones de fósforo y estas fueron: 825, 750, 670 y 550 nm.. La primera se escogió por ser el pico de mayor absorbancia, no se tomaron lecturas a una longitud de onda más alta por la limitación del aparato, pero la bibliografía nos reporta que es la longitud de onda con la cual se obtiene una mayor absorbancia. (Ver Ref.: 31 y 53); la segunda y la tercera por ser las que se utilizaban y la de 550 nm, por

ser una λ de menor absorbancia pudiendo ser útil para concentraciones de P altas. Se eliminaron las longitudes de onda de 825 y 750 nm, ya que se abarca un intervalo corto de concentración de fósforo (ver Tabla 1). Se escogió la de 670 nm, porque permite cubrir un intervalo más amplio de concentraciones de P, (ver Tabla 1), con un menor ruido que las demás.

Para concentraciones altas (ver Tabla 1), se puede leer a una λ de 550 nm, siempre y cuando se tenga un estándar apropiado. Si no, será necesario tomar alícuotas menores o hacer diluciones. Para muestras conteniendo porcentajes de P bajos no es recomendable, ya que la absorbancia es muy pequeña y puede existir mayor error.

El intervalo de concentraciones de P a diferentes λ , se calculo a partir del espectro del complejo de azul de molibdeno, tomando como base valores de transmitancia entre el 99.0 al 20.0 %, valores arriba o abajo de estos, con el equipo utilizado es muy difícil de diferenciarlos.

λ nm.	% P	
	Límite inferior.	Límite superior.
825	0.002	0.270
750	0.004	0.400
670	0.004	0.700
550	0.007	1.100

Tabla 1.- Intervalo de concentraciones de P a diferentes λ

Para minerales de hierro con un porcentaje de fósforo mayor a 0.11, se tienen los siguientes resultados a una λ de 670 nm.

% P Reportado.	% P Obtenido.	% P Reportado.	% P Obtenido.
0.114	0.120	0.837	0.843
0.283	0.274	0.977	0.993
0.425	0.430	1.116	1.130
0.566	0.570		

Para esto se utilizó el estándar JSS 800-3 (%P=0.283), y la precisión obtenida fué de ± 0.0044 .

Se analizarón 5 estándares de mineral de hierro, con concentraciones de P conocidas. (ver Apéndice III), y se tomaron lecturas de cada uno de ellos a una $\lambda = 670$ nm, obteniendose los datos que se muestran en la Tabla 2.

Estándar analizado.	Absorbancia.	Concentración.
680-1	0.018	0.018
800-3	0.042	0.042
851-3	0.068	0.066
631-1	0.116	0.114
813-3	0.279	0.283

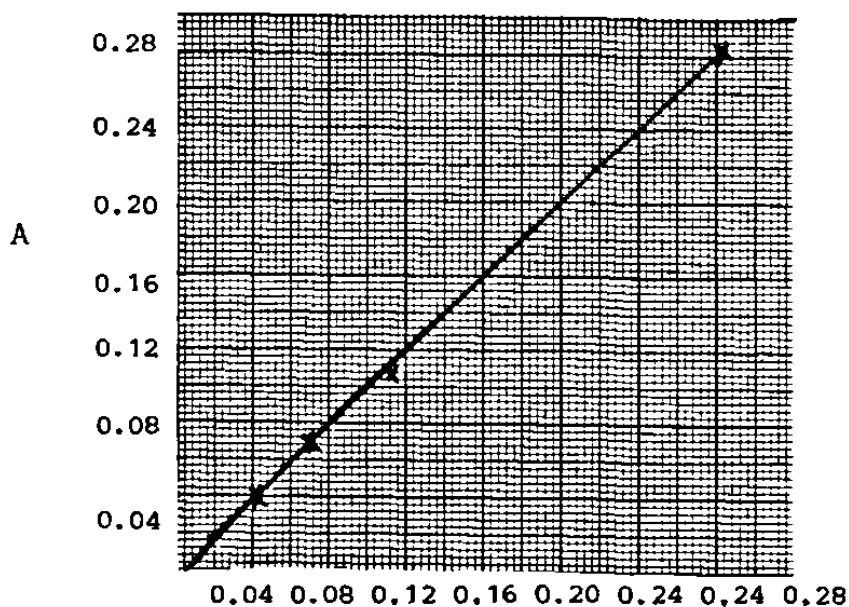
Tabla 2.- Análisis de diferentes muestras a λ 670 nm donde se muestra la absorbancia obtenida.

Con estos datos se procede a hacer ajuste de la curva de calibración por el método de "Mínimos Cuadrados".

Para esto se usaron las fórmulas reportadas en el Apéndice V, obteniéndose los siguientes resultados:

- Coeficiente de correlación muestral. ($r = 0.99988$).
- La ecuación de la recta. $Y = A + BX$
- Intersección con el eje "Y" ($A = 0.0018$).
- Pendiente, ($B = 0.98278$).

Ecuación de la recta: $Y = 0.0018 + 0.98278X$



Gráfica 2.- Concentración de P vs. Absorbancia.

Con los resultados de la Tabla (2), se puede decir que la absorbancia da el mismo valor que la concentración lo cual nos ayuda mucho ya que se tomaría como un parámetro para detectar errores en los análisis. Un valor de absorbancia muy lejano a la concentración del estándar, nos indicaría que tenemos que volver a analizar.

También con estos datos podemos decidir que no es necesario analizar varios estándares en una corrida de muestras. Solamente será necesario analizar un estándar y tomar alícuota por triplicado para calcular el % de P presente en las muestras a analizar.

En el Apéndice VII, viene reportada la Tabla de conversión de los valores de transmitancia a absorbancia. y para el cálculo de la concentración de P se sigue la "Ley de Lambert-Beer", cuya fórmula viene reportada en el Apéndice IV.

DISCUSION DEL METODO:

A partir de los resultados de la evaluación se deduce lo siguiente:

- La precisión y la exactitud que mostraron las determinaciones son bastantes aceptables.
- El tiempo requerido para el análisis es considerablemente corto (1.15 Hrs.), para una muestra.
- Es posible eliminar la totalidad de las interferencias.
- Es un método bastante sencillo y fácil de aplicar.

CONCLUSIONES:

- Es muy corto el tiempo requerido (1.15 Hrs.).
- Las desviaciones que presenta son relativamente muy aceptables.
- Su costo es relativamente muy bajo.
- Se puede controlar fácilmente las posibles interferencias, eliminándolas en su totalidad.

4.- METODO ESPECTROFOTOMETRICO DEL FOSFOVANADATOMOLIBDATO DE AMONIO PARA LA DETERMINACION DEL FOSFORO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

PRECISION Y EXACTITUD DEL METODO.

a).- Resultados experimentales:

Réplicas.	Min Fe (A) %P=0.080	F.E. (B) %P=0.085	Acero (C/4) %P=0.078
1	0.074	0.079	0.075
2	0.076	0.082	0.080
3	0.085	0.092	0.074
4	0.085	0.081	0.078
5	0.072	0.077	0.083
6	0.078	0.089	
7	0.090	0.086	
8	0.074	0.084	
9	0.092	0.084	
10	0.075	0.081	

b).- Procesamiento matemático de datos:

Muestra	$\bar{X}_{muestral}$	Precisión. $\sigma_{muestral}$	$\bar{X}_{poblac.}$	Exactitud $\sigma_{poblac.}$
Min Fe (A)	0.080	0.0073	0.080	0.0073
F. E. (B)	0.084	0.0046	0.085	0.0048
Acero (C/4)	0.078	0.0037	0.078	0.0037

Comparando las desviaciones estándar de las 3 muestras, se observa que son aceptables la precisión y la exactitud, solamente en el mineral no es el método ni muy preciso ni muy exacto.

TIEMPO DE ANALISIS.

Concepto.	Tiempo Fijo (Mín.)	Tiempo Variable (Mín.)*
Pesada de muestra.		1.5
Disol. de la mtra.	30.0	
Aforos.		4.0
Adición de react.		6.0
Agitación.		2.0
Toma de alícuota.		2.0
Calen. a Baño María.	13.0	
Enfriamiento.	22.0	
Toma de lecturas.		1.5
TOTAL	65.0	17.0

(*) El tiempo variable fué tomado para una muestra.

Con estos datos calculamos el tiempo total de análisis para " n " muestras según:

$$t = \frac{65.0 + 17.0 \times n}{60.0}$$

para n=1
t = 1.37 Hrs.

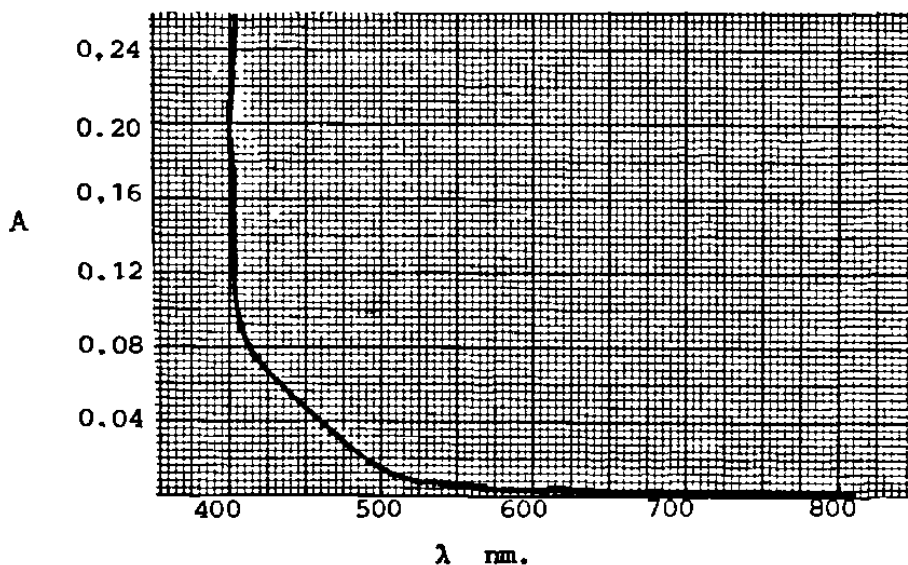
COSTO DEL ANALISIS POR CONCEPTO DE REACTIVOS QUIMICOS.

Reactivo.	Cant./Muestra.	Precio Unit.	Costo Parcial.
Acido Clorhídrico.	0.03000 Lt.	\$ 2720/3.4 Lt.	\$ 24.00
Acido Nítrico.	0.01550 Lt.	3000/3.4 Lt.	13.68
Acido Perclórico.	0.00700 Lt.	23885/3.4 Lt.	49.18
Sulfito de Sodio.	1.00000 Gr.	641/0.5 Kg.	1.28
Molibdato de Amonio.	0.00100 Gr.	12971/0.5 Kg.	0.03
Meta-Vanadato de Amonio.	0.00005 Gr.	3081/0.1 Kg.	0.01
Alcohol Isoamílico.	0.05000 Lt.	12155/3.4 Lt.	178.75
Agua Destilada.	0.25000 Lt.	15.5/1.0 Lt.	3.88
COSTO TOTAL POR MUESTRA ANALIZADA			\$270.81

Los costos fueron tabulados según los precios del mercado en el Mes de Mayo de 1985. (Se verán afectados conforme transcurre el tiempo).

ESPECTRO DEL COMPLEJO DE AZUL DE MOLIBDENO.

Se construyó un espectro del complejo de azul de molibdeno, con una muestra de mineral de hierro (estándar JSS 800-3), con una concentración de 0.042% de P. Se tomaron lecturas de transmitancia desde una λ de 335 hasta 825 nm, y se graficó λ vs absorbancia; esto se ilustra en la Gráfica 3.



Gráfica 3.- Espectro del complejo de azul de molibdeno, obtenido

con una muestra de mineral de hierro (estándar JSS 800-3), conteniendo 0.042% de P.

CURVA DE CALIBRACION:

Se analizaron estándares de mineral de hierro con concentraciones de P conocidas (ver Apéndice III), tomándose lecturas de cada uno de ellos a λ de 425 nm, obteniéndose los datos que se muestran en la Tabla 3.

Estándar analizado.	Absorbancia.	Concentración.
680-1	0.023	0.018
800-3	0.058	0.042
851-3	0.094	0.066
631-1	0.163	0.114
813-3	0.385	0.283

Tabla 3.- Análisis de diferentes muestras a λ de 425 nm, mostrándose la absorbancia que tuvieron.

Con estos datos se procede a hacer ajuste de la curva de calibración por el método de "Mínimos Cuadrados".

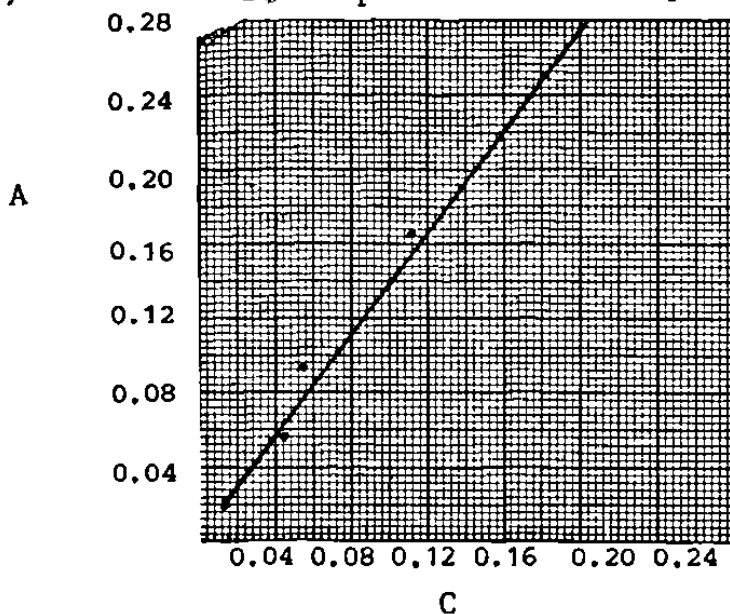
Para esto se usaron las fórmulas reportadas en el Apéndice V, obteniéndose los siguientes resultados:

- Coeficiente de correlación muestral ($r = 0.99966$).
- Ecuación de la recta. $Y = A + BX$
 - Intersección con el eje "Y" ($A = 0.00233$).
 - Pendiente. ($B = 1.36013$).

Ecuación de la recta: $Y = 0.00233 + 1.36013X$

De esta manera se puede construir la gráfica que en seguida se muestra. En el Apéndice VII viene reportada la Tabla de conversión de los valores de transmitancia a absorbancia, y para

el cálculo de la concentración de P, se sigue la "Ley de Lambert Beer", cuya fórmula se reporta en el Apéndice IV.



Gráfica 4.- Concentración de P vs. Absorbancia.

DISCUSION DEL METODO:

A partir de los resultados de la evaluación, se deduce lo siguiente:

- La precisión y la exactitud que mostraron las determinaciones son aceptables, a excepción de las mostradas en el mineral.
- El tiempo requerido es corto (1.37 Hrs.), para una muestra.
- Es posible eliminar la totalidad de las interferencias.
- Una desventaja sería que el color sólo es estable por 30.0 Min., y ese tiempo es relativamente corto. (Ver Ref.: 2).
- La extracción deberá hacerse cuidadosamente para no perder muestra.

CONCLUSIONES:

- Su costo es relativamente muy alto.
- El color es estable solamente por espacio de 30.0 Mín.
- Las desviaciones son aceptables para el acero y fierro esponja, pero para el mineral de hierro no.

5.- DETERMINACION DEL FOSFORO MEDIANTE EL METODO INDIRECTO UTILIZANDO LA TECNICA DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA PARA MINERALES DE HIERRO, BELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

PRECISION Y EXACTITUD DEL METODO.

a).- Resultados experimentales:

Réplicas.	Min Fe (A) %P=0.080	F.E. (B) %P=0.085	Acero (C/4) %P=0.078
1	0.079	0.082	0.074
2	0.080	0.084	0.078
3	0.083	0.084	0.080
4	0.080	0.086	0.071
5	0.076	0.080	0.075
6	0.078	0.085	0.081
7	0.081	0.085	0.075
8	0.082	0.086	0.076
9	0.082	0.085	0.079
10	0.083	0.084	0.081

b).- Procesamiento matemático de datos:

Muestra.	\bar{X} muestral	Precisión. σ muestral	\bar{X} poblac.	Exactitud. σ poblac.
Min Fe (A)	0.080	0.0023	0.080	0.0022
F. E. (B)	0.084	0.0019	0.085	0.0020
Acero (C/4)	0.078	0.0033	0.078	0.0035

Comparando las desviaciones estándar para las muestras, se observa que todas las determinaciones son igualmente precisas y exactas.

TIEMPO DE ANALISIS.

Concepto.	Tiempo Fijo (Mfn.)	Tiempo Variable (Mfn.)*
Pesada de muestra.		1.5
Disol. de la mtra.	30.0	
Adición de react.		4.5
Agitación.		17.0
Filtración.		25.0
Calen. a 40-50°C.	15.0	
Enfriamiento y reposo.	30.0	
Toma de lecturas.		2.0
Aforos.		2.0
TOTAL	75.0	52.0

(*) El tiempo variable fué tomado para una muestra.

Con estos datos calculamos, el tiempo total de análisis para " n " muestras según:

$$t = \frac{75.0 + 52.0 \times n}{60.0} \quad \text{para } n=1$$

$$t = 2.12 \text{ Hrs.}$$

COSTO DEL ANALISIS POR CONCEPTO DE REACTIVOS QUIMICOS.

Reactivo.	Cant./Muestra.	Precio Unit.	Costo Parcial.
Acido Clorhídrico.	0.030 Lt.	\$ 2720/3.4 Lt.	\$ 24.00
Acido Nítrico.	0.041 Lt.	3000/3.4 Lt.	36.18
Permanganato de Potasio.	0.200 Gr.	2732/0.5 Kg.	10.93
Azúcar.	0.100 Gr.	901/0.5 Kg.	0.18
Hidróxido de Amonio.	0.065 Lt.	2231/3.4 Lt.	42.65
Acido Molíbdico.	3.000 Gr.	11509/0.5 Kg.	69.05
Nitrato de Potasio.	1.250 Gr.	1062/0.5 Kg.	2.67
Agua Destilada.	0.300 Lt.	15.5/1.0 Lt.	4.65
COSTO TOTAL POR MUESTRA ANALIZADA			\$166.31

-- - Los costos fueron tabulados según los precios del mercado en el Mes de Mayo de 1985. (Se verán afectados conforme transcurre el tiempo).

CURVA DE CALIBRACION:

Se analizaron 5 estándares de mineral de hierro con concentraciones de P conocidas (ver Apéndice III), obteniéndose los datos que se muestran en la Tabla 4.

Estándar analizado.	Absorbancia.	Concentración.
680-1	0.019	0.018
800-3	0.046	0.042
851-3	0.068	0.066
631-1	0.118	0.114
813-3	0.295	0.283

Tabla 4.- Análisis de diferentes muestras mostrándose la absorbancia que tuvieron.

Estas muestras fueron analizadas haciendo girar el quemador a 90° con respecto a la posición normal del quemador, debido a que el molibdeno a la λ de 313.3 nm, tiene una capacidad

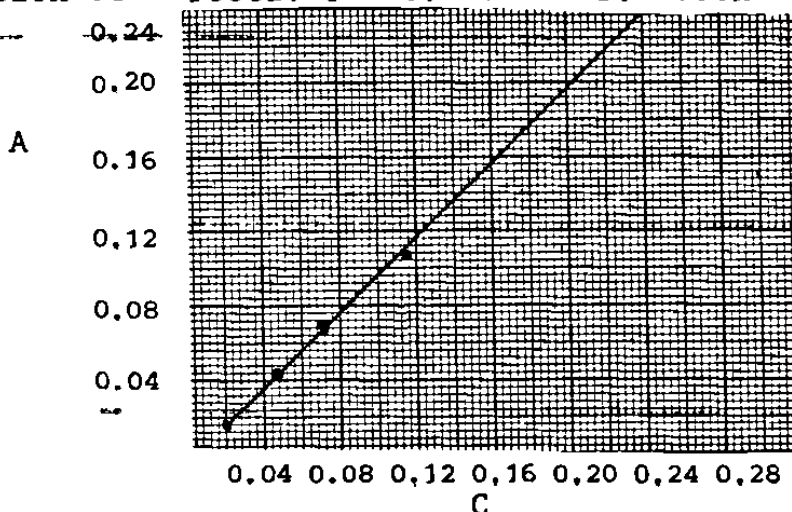
enorme de absorber.

Con estos datos se procede a hacer ajuste de la curva de calibración por el método de "Mínimos Cuadrados".

Para esto se usaron las fórmulas reportadas en el Apéndice V, obteniéndose los siguientes resultados:

- Coeficiente de correlación muestral. ($r = 0.99994$)
- Ecuación de la recta. $Y = A + BX$
- Intersección con el eje "Y" ($A = 0.00048$).
- Pendiente. ($B = 1.03936$).

Ecuación de la recta: $Y = 0.00048 + 1.03936X$



Gráfica 5.- Concentración de P vs. Absorbancia.

Basándose en los datos de la Tabla 4, se puede decir que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración en ese intervalo. Por lo tanto se puede trabajar con 3 estándares para calibrar el aparato.

DISCUSION DEL METODO.

A partir de los resultados de la evaluación, se deduce lo siguiente:

- La precisión y la exactitud son muy aceptables, en las determinaciones.
- Este método es una adaptación del método gravimétrico de la "Association of Official Analytical Chemists", en el cual se determina por absorción atómica el molibdeno en vez de pesar el precipitado de fosfomolibdato. (Ver Ref.: 52).
- El tiempo requerido para el análisis es corto de (2.12 Hrs.), para una muestra.

CONCLUSIONES:

- Las desviaciones que presentan las determinaciones son relativamente aceptables.
- Debido a que el molibdeno tiene una capacidad enorme de absorber en la λ de 313.3 nm el error de análisis se ve reducido.
- Su costo es relativamente bajo.

R E S U L T A D O S Y C O N C L U S I O N E S .

Con los datos de la evaluación obtenidos después de haber analizado los 5 métodos individualmente, se procede a hacer el estudio comparativo; para ello es necesario preparar tablas comparativas de resultados, donde se muestren los datos obtenidos en cuanto a:

- Precisión.
- Exactitud.
- * Límites de confianza.
- Tiempo requerido para el análisis.
- Costo por muestra tomando en consideración solamente a los reactivos químicos.

Con base en dicho estudio comparativo podrá escogerse el método óptimo a recomendar para ser utilizado en la determinación del fósforo en minerales de hierro, pellets, fierro esponja y acero. (Ver Tabla 5).

A fin de determinar si existe variación en cuanto a la precisión de los métodos se hace el análisis de varianza. Las fórmulas utilizadas para el cálculo correspondiente están reportadas en el Apéndice VI.

El análisis de comparación de grupos (Ref.: 57) se hace después del análisis de varianza, siempre y cuando este último indique una variación en cuanto a la precisión de los métodos. Este análisis será un indicador, el cual nos señalará el método óptimo a usar en cuanto a precisión.

Finalmente, después de la recopilación de todos los datos y de considerar los diferentes criterios de evaluación se llegará a la conclusión, sobre cuál de los 5 métodos estudiados, es el óptimo.

Método	$\bar{X}_{mtral.}$	Precisión	$\bar{X}_{poblac.}$	Exactitud	L. C.	Tiempo (Hrs.)	Costo \$(M.N.)
1	0.078	0.0052	0.080	0.0058	0.0042	4.47	229.23
2	0.077	0.0067	0.080	0.0075	0.0048	2.27	162.45
3	0.082	0.0016	0.080	0.0018	0.0011	1.15	106.31
4	0.080	0.0073	0.080	0.0073	0.0051	1.37	270.81
5	0.080	0.0023	0.080	0.0022	0.0016	2.12	166.31

Estos datos son para minerales de hierro.

Método	$\bar{X}_{mtral.}$	Precisión	$\bar{X}_{poblac.}$	Exactitud	L. C.	Tiempo (Hrs.)	Costo \$(M.N.)
1	0.082	0.0041	0.085	0.0050	0.0036	4.47	229.23
2	0.084	0.0035	0.085	0.0036	0.0025	2.27	162.45
3	0.085	0.0021	0.085	0.0021	0.0015	1.15	106.31
4	0.084	0.0046	0.085	0.0048	0.0033	1.37	270.81
5	0.084	0.0019	0.085	0.0020	0.0014	2.12	166.31

Estos datos son para fierro esponja.

Método	$\bar{X}_{mtral.}$	Precisión	$\bar{X}_{poblac.}$	Exactitud	L. C.	Tiempo (Hrs.)	Costo \$(M.N.)
1	0.081	0.0029	0.078	0.0044	0.0055	4.47	229.23
2	0.082	0.0046	0.078	0.0064	0.0057	2.27	162.45
3	0.076	0.0020	0.078	0.0026	0.0014	1.15	106.31
4	0.078	0.0037	0.078	0.0037	0.0046	1.37	270.81
5	0.077	0.0033	0.078	0.0035	0.0024	2.12	166.31

Estos datos son para el acero.

Tabla 5.- Resultados comparativos del análisis individual obtenidos en la evaluación de los métodos.

Todos estos datos vienen reportados en capítulo anterior en el punto D (Desarrollo de la investigación), y los límites de confianza vienen reportados en el Apéndice I.

ANALISIS DE VARIANZA.

La varianza proporciona un medio conveniente para calibrar la precisión de diferentes grupos de resultados. Analizaremos los 3 tipos de muestras por separado para decidir que método es el más preciso.

La hipótesis formulada sería:

Si la relación de varianza entre grupos (σ_{bet}^2) y la varianza intragrupos (σ_w^2), resulta muy próxima a 1.00, no existe diferencia en los métodos.

Si F calculada $>$ F tabulada, los métodos no presentan precisiones semejantes es decir existe variabilidad en los resultados al aplicar uno u otro método (ver Ref.: 56).

Para minerales de hierro tenemos los siguientes resultados:

Réplicas.	M E T O D O S .				
	1	2	3	4	5
1	0.077	0.078	0.079	0.074	0.079
2	0.079	0.080	0.082	0.076	0.080
3	0.071	0.078	0.079	0.085	0.083
4	0.085	0.076	0.083	0.085	0.080
5	0.078	0.074	0.082	0.072	0.076
6	0.070	0.072	0.083	0.078	0.078
7	0.084	0.080	0.082	0.090	0.081
8	0.072	0.069	0.083	0.074	0.082
9	0.079	0.069	0.080	0.092	0.082
10	0.081	0.092	0.082	0.075	0.083
ΣX	0.776	0.768	0.815	0.801	0.804
\bar{X}	0.078	0.077	0.082	0.080	0.080
ΣX^2	0.0605	0.0594	0.0665	0.0646	0.0647
$(\Sigma X)^2$	0.6022	0.5898	0.6642	0.6416	0.6464
Total de $\Sigma X = 3.964$ y $\bar{X} = 0.079$					

El análisis de varianza es calculado a partir de las fórmulas reportadas en el Apéndice VI, y la siguiente

tabla nos muestra los resultados obtenidos.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma del cuadrado de desviación.	Estimativos de varianza	F
entre-grupos	4	0.00015	0.00004	1.333
intra-grupos	45	0.00128	0.00003	
Total	49	0.00143		

Tabla 6.- Resultados obtenidos del análisis de varianza.

De la Tabla "F" del Apéndice VII, se obtuvo el valor de "F" de entre N=40 de 2.61 a N=60 de 2.53.

$$F_{\text{calculada}} = 1.333 < F_{\text{tabulada}} = 2.59$$

Con esto se deduce que si existen precisiones semejantes; por lo tanto no presentan variabilidad entre ellos.

Para fierro esponja tenemos los siguientes resultados:

Réplicas.	M E T O D O S .				
	1	2	3	4	5
1	0.082	0.082	0.083	0.079	0.082
2	0.088	0.081	0.085	0.082	0.084
3	0.088	0.090	0.085	0.092	0.084
4	0.077	0.085	0.084	0.081	0.086
5	0.084	0.084	0.089	0.077	0.080
6	0.077	0.085	0.086	0.089	0.085
7	0.080	0.082	0.086	0.086	0.085
8	0.082	0.088	0.085	0.084	0.086
9	0.085	0.079	0.082	0.084	0.085
10	0.079	0.088	0.082	0.081	0.084
$\sum X$	0.822	0.844	0.847	0.835	0.841
\bar{X}	0.082	0.084	0.085	0.084	0.084
$\sum X^2$	0.0677	0.0713	0.0718	0.0699	0.0708
$(\sum X)^2$	0.6757	0.7123	0.7174	0.6972	0.7073
Total de $\sum X = 4.189$ y $\bar{X} = 0.084$					

Fuentes de variación.	Grados de libertad.	Suma del cuadrado de desviación.	Estimativos de varianza.	F
entre-grupos	4	0.00004	0.00001	1.000
intra-grupos	45	0.00051	0.00001	
Total	49	0.00055		

Tabla 7.- Resultados obtenidos del análisis de varianza.

$$F_{\text{calculada}} = 1.000 < F_{\text{tabulada}} = 2.59$$

Si existen precisiones semejantes.

Para el acero tenemos los siguientes resultados:

Réplicas.	M E T O D O S .				
	1	2	3	4	5
1	0.077	0.077	0.078	0.075	0.074
2	0.084	0.082	0.079	0.080	0.078
3	0.082	0.083	0.075	0.074	0.080
4	0.079	0.089	0.075	0.078	0.071
5	0.083	0.079	0.074	0.083	0.075
6			0.075		0.081
7			0.074		0.075
8			0.079		0.076
9			0.077		0.079
10			0.077		0.081
$\sum X$	0.405	0.410	0.763	0.390	0.770
\bar{X}	0.081	0.082	0.076	0.078	0.077
$\sum X^2$	0.0328	0.0337	0.0583	0.0305	0.0594
$(\sum X)^2$	0.1640	0.168	0.582	0.1521	0.5929
Total de $\sum X = 2.738$ y de $\bar{X} = 0.079$					

De la siguiente tabla tenemos que:

$$F_{\text{calculada}} = 2.596 = F_{\text{tabulada}} = 2.59$$

Fuente de variación.	Grados de libertad.	Suma de cuadrado de desviación.	Estimativos de varianza.	F
entre-grupos	4	0.00016	0.00004	
intra-grupos	45	0.0039	0.00013	2.596
Total	49	0.00051		

Tabla 8.- Resultados obtenidos del análisis de varianza.

Si existen precisiones semejantes.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

De la tabla comparativa de los resultados del análisis individual obtenidos en la evaluación de los métodos, se deduce que el método 3, es el que nos da una mejor exactitud, precisión, y límites de confianza, tanto en los minerales de hierro, como en el pellets, fierro esponja y acero. Además nos presenta el menor tiempo requerido para la ejecución del análisis, el costo más bajo por concepto de reactivos químicos, y por su sencillez y facilidad de realización cualquier laboratorio químico puede usarlo.

A partir de los valores obtenidos en el análisis de varianza se deduce que no existe variabilidad entre los grupos de resultados obtenidos por los distintos métodos de análisis en cuanto a la precisión.

No fué necesario hacer el análisis de la comparación de grupos después del análisis de varianza debido a que no difieren entre sí.

CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos en la evaluación de los métodos y del análisis de varianza, se llegó a determinar que el mejor método de análisis de fósforo en materiales de hierro, es el método 3, METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE AZUL DE MOLIBDENO PARA LA

DETERMINACION DEL FOSFORO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO. La bibliografía nos reporta como usual una desviación de ± 0.0030 para P entre 0.01 y 0.11% y para P entre 0.25 y 0.8% una desviación de ± 0.0200 . En el método 3 las desviaciones estándar fueron menores que las reportadas; los resultados que se obtuvieron son los siguientes: una precisión de ± 0.0016 para minerales de hierro, de ± 0.0021 para fierro esponja y de ± 0.0020 para acero, cuando el contenido de P variaba entre 0.01 y 0.11% y para P entre 0.25 y 0.8% se obtuvieron precisiones para los minerales de hierro de ± 0.0044 . (Ver Ref.: 54). Para el fierro esponja y acero no fué necesario el análisis debido a que no presentan esos contenidos tan altos de P. El tiempo de análisis requerido fué de 1 Hr. con 9 Mín. y el costo de análisis por concepto de reactivos químicos fué de \$106.31; comparados con los demás estos fueron los valores más bajos y por lo tanto los óptimos.

En forma satisfactoria vemos que los objetivos del presente trabajo se cumplen en su totalidad.

A P E N D I C E I .

FORMULARIO PARA LA EVALUACION DE LOS METODOS
ANALIZADOS.

Tratamiento estadístico para grupos pequeños de resultado.

1.- Cálculo de la media (\bar{X}):

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n}$$

Donde:

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ = Datos obtenidos del fósforo.

n = Número de muestras.

\bar{X} = Media o sea el valor promedio.

2.- Desviación estándar (σ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Donde:

σ = Desviación estándar.

X_i = Son los datos experimentales de concentración de fósforo.

\bar{X} = Es la media poblacional cuando se calcula la exactitud, ó la media muestral cuando se trata de la precisión.

n = Es el número de mediciones efectuadas.

3.- Límites de confianza (L. C.).

$$L. C. = \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}}$$

Donde:

L. C. = Límites de confianza.

σ = Desviación estándar.

- n = Número de resultados incluidos en el grupo.
 t = Depende del número de resultados y del grado de probabilidad con que se desee acertar en las predicciones.

Los especialistas en estadística han calculado tablas de los valores numéricos de t para varios niveles de confianza. Algunos valores seleccionados se dan en la Tabla "t" del Apéndice VII.

4.- El Tiempo total de análisis para "n" muestras:

$$t = \frac{t_F + t_V \times n}{60.0}$$

Donde:

- t = Tiempo total de análisis en horas.
 t_F = Tiempo fijo (Mín.).
 t_V = Tiempo variable (Mín.).
 n = Número de muestras.

Nota: La fórmulas anteriores se encuentran reportadas en las Ref.: 48, 57, 69, 70 y 71.

A P E N D I C E I I .

DESCRIPCION DETALLADA DE LOS METODOS.

1.- DETERMINACION GRAVIMETRICA DEL FOSFORO COMO PIROFOSFATO DE MAGNESIO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

EQUIPO:

- Agitador magnético.
- Estufa con control de temperatura de 40-50°C.
- Horno eléctrico con rango de temperatura hasta de 1100°C.

REACTIVOS:

- Acido Clorhídrico conc. (HCl aprox. 12 N.).
- Acido Nítrico conc. (HNO₃ Q.P.).
- Permanganato de Potasio (KMnO₄ Q.P.).
- Azúcar en polvo Q.P.
- Hidróxido de Amonio (NH₄OH Q.P.).
- Acido molíbdico (H₂MoO₄ Q.P.).
- Nitrato de Potasio (KNO₃ Q.P.).
- Fenolftaleína en polvo Q.P.
- Alcohol Etilico (CH₃CH₂OH 96°G.L.).
- Cloruro de Magnesio (MgCl₂ Q.P.).
- Cloruro de Amonio (NH₄Cl Q.P.).
- Agua Destilada (H₂O).

PREPARACION DE SOLUCIONES:

- Solución de ácido nítrico (3:7).-Añadir 600 mls. de ácido nítrico conc. a 1400 mls. de agua destilada.
- Solución de magnesio.- Disolver en la menor cantidad de agua 100 grs. de cloruro de magnesio y a esto se le añaden 280 grs. de cloruro de amonio y 700 mls. de hidróxido de amonio. La solución se diluye a 2000 mls. con agua destilada.

- Solución de permanganato de potasio al 2 % .- Disolver 20.0 grs. de permanganato de potasio Q.P. en 1000 mls. de agua destilada.
- Indicador de fenolftaleína al 1 % .- Disolver 5.0 grs. de fenoftaleína en polvo en 500 mls. de alcohol etílico.
- Solución de nitrato de potasio al 1 % .- Pesar 10 grs. de nitrato de potasio Q.P. y disolverlo con 1000 mls. de agua destilada.
- Solución de molibdato de amonio.-
 Solución 1.- Pesar 100 grs. de ácido molíbdico, disolver en 140 mls. de agua destilada, añadir con agitación 140 mls. de hidróxido de amonio conc.. Cuando se haya disuelto completamente, se agregan 60 mls. de ácido nítrico conc. agitando.
 Solución 2.- a 960 mls. de agua destilada, se le agregan 400 mls. de ácido nítrico conc..
 Cuando las soluciones esten frías, se añade con cuidado la solución 1 a la 2 lentamente y con agitación fuerte.
- Solución de azúcar al 3 %.- Disolver 3 grs. de azúcar en 100 mls. de agua destilada.

PESO DE LA MUESTRA:

El peso de la muestra está especificado como sigue:

Contenido de P (%)	Peso de la Mtra. en grs.
0.01 a 0.10	2.0
0.11 a 0.50	1.0
0.51 a 1.00	0.5

Tabla 9.- Especificación del peso de la muestra de acuerdo al contenido de P presente.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Pesar la muestra seca (Ver Tabla 9), y ponerla en un matraz

Erlenmeyer de 500 mls. (Ver Nota 1).

- 2.- Agregar 30 mls. de ácido clorhídrico conc. y calentar suavemente hasta casi sequedad.
- 3.- Agregar 10 mls. de ácido nítrico conc. y calentar suavemente hasta casi sequedad.
- 4.- Añadir 50 mls. de ácido nítrico (3:7) y calentar hasta ebullición.
- 5.- Agregar aproximadamente 10 mls. de solución saturada de permanganato de potasio al 2%, hasta precipitación del dióxido de manganeso café.
- 6.- Agregar aproximadamente 5 mls. de la solución de azúcar al 3%, hasta que se clarifique la solución.
- 7.- Añadir en caliente aproximadamente 10 mls. de hidróxido de amonio para disminuir la acidez, pero sin que la solución pase a alcalina (no debe tener precipitado).
- 8.- Agregar 60 mls. de solución de molibdato de amonio agitando.
- 9.- Agitar 15 Min. y poner a calentar a 40-50°C, por espacio de 15 Min. sacar y dejar reposar 20 Min.
- 10.- Filtrar en papel N°7, agregando una poca de papilla de asbesto, y lavar unas 25 veces con solución de nitrato de potasio al 1% y 5-veces con agua destilada.
- 11.- Descartar el filtrado y colocar el vaso, donde antes se hizo la precipitación.
- 12.- Agregar 50 mls. de hidróxido de amonio (1:1) para disolver el precipitado y lavar 3 veces con agua destilada.
- 13.- Agregar fenolftaleína como indicador y añadir ácido clorhídrico conc. hasta neutralizar la solución y enfriar 10 Min.
- 14.- Añadir 25 mls. del reactivo de magnesio y agitar, agregan

do hidróxido de amonio (1:1) hasta neutralización y añadir 15 mls. en exceso con agitación, dejar reposar 30 Mfn.

15.- Filtrar en un crisol Gooch previamente tarado a 1100°C y lavar 5 veces con agua destilada.

16.- Colocar el crisol en la mufla a 1100°C por espacio de 1 Hr. 6 hasta peso constante.

CALCULO:

$$\% P = \frac{\text{Peso } Mg_2P_2O_7 \times 0.2785 \times 100}{\text{Muestra.}}$$

A continuación se muestra el cálculo del resultado de una de las muestras para observar todos los pasos que se realizaron para obtener el dato final.

El factor gravimétrico fué calculado de la siguiente manera:

El peso fórmula de 222.60 del compuesto $Mg_2P_2O_7$ fué dado a partir de los pesos atómicos.

Elemento.	Peso atómico.
Mg	24.32
P	30.98
O	16.00

La fórmula del factor grávimétrico es la siguiente:

$$\text{Factor gravimétrico} = \frac{\text{Peso fórmula de sustancia buscada } a}{\text{Peso fórmula de sustancia pesada } b} \times \frac{b}{a}$$

donde a y b son números enteros para que los peso fórmula del númerador y denominador resulten químicamente equivalentes.

$$\text{Entonces: } \text{Peso de P} = \frac{2 \times P}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \times 30.98}{222.60} = 0.2784$$

Ejemplo del cálculo del %P de una de las muestras, (para el mineral A), tenemos lo siguiente: Pesando 2.000 grs.

Peso del crisol en grs. = 17.9255

Peso del crisol después de calcinarse grs. = 17.9310

diferencia de pesada = 0.0055

$$\% p = \frac{0.0055 \times 0.2784 \times 100}{2.000} = 0.077$$

RESULTADOS:

El porcentaje se reporta con 3 cifras decimales.

TIEMPO:

4 Hrs. con 28 Min. para cuando se tiene una muestra para más de una, hay que ir aumentando 58 minutos por cada muestra.

PRECISION:

Para Mineral \pm 0.0052, para F.E. \pm 0.0041, para Acero \pm 0.0029

LIMITES DE CONFIANZA: (al 95%).

Para Mineral \pm 0.0042, F.E. \pm 0.0036, Acero \pm 0.0055

Nota: Para el cálculo se usó la fórmula del Apéndice I, y la Tabla VII ("t").

NOTAS:

1.- Para el caso de aceros los pasos 2 y 3 del procedimiento se eliminan.

INTERFERENCIAS:

- 1.- El arsénico, puede formar precipitado tanto con el reactivo de molibdeno como con el de magnesio, se elimina reduciendo con azúcar, o también con ácido sulfuroso o con ácido bromhídrico.
- 2.- El vanadio puede precipitar también, y se elimina con cupferrón en ácido sulfúrico ó una solución de ácido clorhídrico.
- 3.- El tungsteno puede precipitar también, se elimina mediante una digestión de ácido nítrico y ácido clorhídrico y filtrar

antes de agregar el reactivo de molibdato.

- 4.- El silicio, titanio, zirconio y cromo, también pueden ser contaminantes, se eliminan filtrando antes de agregar el reactivo de molibdato.
- 5.- La materia orgánica, se remueve con la solución de permanganato.

OBSERVACIONES:

- 1.- En la preparación de la solución de molibdato de amonio, se debe de mezclar la solución 1 a la 2, ya que si se hace al revés, precipita todo el molibdeno.
- 2.- La temperatura de la mufla debe ser de 1000 a 1100°C para que se calcine completamente el complejo y pase a pirofosfato de magnesio y se debe calcular una vez que se a llevado a peso constante.
- 3.- El control de 40-50°C es para que se forme el precipitado del fosfomolibdato de amonio y no precipite con el, el molibdato de amonio que esta en exceso.
- 4.- Si es necesario filtrar antes de hacer la precipitación con el reactivo de molibdeno, hagase para eliminar interferencias.
- 5.- Tanto la filtración, la agitación y el enfriamiento son factores importantes a controlarse para obtener un resultado satisfactorio.
- 6.- Este método no requiere del uso de estándares para la corrección de los resultados.

2.- DETERMINACION TITRIMETRICA DEL FOSFORO COMO FOSFOMOLIB
DATO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y
ACERO.

EQUIPO:

- Agitador magnético.
- Estufa de con control de temperatura para 40-50°C.

REACTIVOS:

- Acido Clorhídrico conc. (HCl aprox. 12 N.).
- Acido Nítrico conc. (HNO₃ Q.P.).
- Permanganato de Potasio (KMnO₄ Q.P.).
- Azúcar en polvo Q.P.
- Hidróxido de Amonio (NH₄OH Q.P.).
- Acido Molíbdico (H₂MoO₄ Q.P.).
- Nitrato de Potasio (KNO₃ Q.P.).
- Fenolftaleína en polvo Q.P.
- Alcohol Etilico (CH₃CH₂OH 96°G.L.).
- Carbonato de Sodio (Na₂CO₃ Q.P.).
- Hidróxido de Potasio (KOH Q.P.).
- Acido Sulfúrico (H₂SO₄ 98.34%).
- Anaranjado de Metilo en polvo Q.P.
- Agua Destilada (H₂O).

PREPARACION DE SOLUCIONES:

- Solución de ácido nítrico (3:7).- Ver pág. 47 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de permanganato de potasio al 2 %.- Ver pág. 48 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Indicador de fenolftaleína al 1 %.- Ver pág 48 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de nitrato de potasio al 1 %.- Ver pág. 48 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de molibdato de amonio.- Ver pág. 48 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de azúcar al 3 %.- Ver pág 48 (Preparación de soluciones del Método 1).

- Solución de carbonato de sodio 0.15 N.- Pesar exactamente 7.9500 grs. de carbonato de sodio completamente seco, disolverlo en 100 mls. de agua destilada, y pasarlo a un matraz de aforación de 1000 mls. y aforar exactamente.
- Solución de hidróxido de potasio 0.15 N.- Pesar 21 grs. de hidróxido de potasio Q.P. exactamente y disolverlo en agua y aforar a 2000 mls. La normalidad de esta solución deberá ser ajustada exactamente con ácido sulfúrico 0.15 N. usando indicador fenoftaleína al 1%.
- Solución de ácido sulfúrico 0.15 N..- A 8 mls. de ácido sulfúrico Q.P. añadir agua destilada aforando hasta 2000 mls. mezclar bien y titular con carbonato de sodio 0.15 N. (estándar primario), usando anaranjado de metilo como indicador.
- Indicador de anaranjado de metilo.- Disolver 5.0 grs de anaranjado de metilo en 500 mls. de agua destilada.

PESO DE LA MUESTRA:

La cantidad de muestra a pesar viene especificada en la Tabla 9 (ver pág. 48) del método 1.

PROCEDIMIENTO:

- .. Proseguir de la misma manera los pasos del 1 al 10 que se indica en el método 1.
- 11.- Pasar con cuidado el papel fíltro al matraz donde se hizo la precipitación, y agregar 100 mls. de agua destilada.
- 12.- Añadir 30 mls. de hidróxido de potasio 0.15 N. (cantidad exacta) y agitar hasta disgregar el fíltro que debe de quedar blanco.
- 13.- Añadir 1 ml. de fenolftaleína al 1 % como indicador y titular el exceso de KOH, con solución de ácido sulfúrico 0.15 N. hasta que la solución cambie de color de rojo a

incolora, y anotar la cantidad de ácido sulfúrico añadido.

CALCULO:

$$\% P = (\text{mls. de KOH} - \text{mls de H}_2\text{SO}_4)F.$$

Donde: F = es un factor que se obtiene llevando a cabo el mismo procedimiento analítico con un estándar de concentración conocida de fósforo y despejando de la fórmula anterior.

Estandarización de la solución de ácido sulfúrico 0.15 N.

Tomar con una pipeta 10 mls. de la solución de ácido sulfúrico, pasarlo a un matraz de 200 mls., añadir unas 2 ó 3 gotas de indicador de anaranjado de metilo y titular con la solución de carbonato de sodio hasta que el color cambie de rojo a amarillo, anotar los mls. gastados.

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{carbonato}} \times \text{mls. carbonato.}}{\text{mls. H}_2\text{SO}_4}$$

A continuación se muestra el cálculo del resultado de una de las muestras para observar todos los pasos que se realizaron para obtener el dato final.

Pesand 2.000 grs. de muestra del mineral (A) se obtuvo el siguiente % de P.

Se agregó 30 mls de KOH de 0.15 N. y gastarón 26.1 mls de H₂SO₄ de 0.15 N..

$$\% P = (30 \text{ mls. de KOH } 0.15\text{N} - 26.1 \text{ mls. de H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.15\text{N})(0.02)$$

$$\% P = 0.078$$

RESULTADOS:

El porciento se reporta con 3 cifras decimales.

TIEMPO:

2 Hrs. con 16 Min, para cuando se tiene una muestra, para

más de una, hay que ir aumentando 51 minutos por cada muestra.

PRECISION:

Para Mineral $\pm = 0.0067$, F.E. $\pm = 0.0035$, Acero $\pm = 0.0046$

LIMITES DE CONFIANZA: (al 95%).

Para Mineral $\pm = 0.0048$, F.E. $\pm = 0.0025$, Acero $\pm = 0.0057$

Nota: Para el cálculo se usó la fórmula del Apéndice , y la Tabla VII ("t").

NOTAS:

- 1.- Para el caso de aceros los pasos 2 y 3 del procedimiento se eliminan.

INTERFERENCIAS:

Serían todas las interferencias que se reportan en el Método 1.

OBSERVACIONES:

Serían las observaciones de la 1 a la 5 que se reportan en el Método 1.

- 3.- METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE AZUL DE MOLIBDENO PARA LA DETERMINACION DEL FOSFORO EN MINERALES DE FIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

EQUIPO:

- Espectrofotometro Modelo 35 de Perkin-Elmer.

REACTIVOS:

- Acido Clorhídrico conc. (HCl aprox 12 N.).
- Acido Nítrico conc. (HNO₃ Q.P.).
- Acido Perclórico conc (HClO₄ al 72%).
- Sulfito de Sodio (Na₂SO₃ Q.P.).
- Molibdato de Amonio ((NH₄)₂MoO₄ Q.P.).

- Sulfato de Hidrazina $((\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ Q.P.).
- Acido Sulfúrico (H_2SO_4 98.34 %).
- Acido Fluorhídrico (HF Q.P.).
- Agua Destilada (H_2O).

PREPARACION DE SOLUCIONES:

- Solución de sulfito de sodio al 10.0%. - Se disuelven 100 grs. de sulfito de sodio en un litro de agua destilada.
- Solución de ácido perclórico al 10.0%. - Se diluyen 100 mls. de ácido perclórico conc. a un litro con agua destilada.
- Solución de sulfato de hidrazina al 0.15%. - Se disuelven 1.5 grs. de sulfato de hidrazina en un litro de agua destilada.
- Solución de molibdato de amonio al 6.67%. - Se disuelven 25 grs. de cristales de molibdato de amonio en 375 mls. de agua destilada.
- Solución de molibdato de amonio al 6.67% y ácido sulfúrico. - a 500 mls. de agua se le añaden lenta, cuidadosamente y agitando 375 mls. de ácido sulfúrico conc. y se deja enfriar.

Una vez fría la solución se le adiciona lentamente la solución de molibdato de amonio al 6.67% y se deja enfriar.

- Mezcla de la solución de molibdato de amonio y ácido sulfúrico con sulfato de hidrazina al 0.15%. - Se mezclan 25 mls. de la solución de molibdato de amonio y ácido sulfúrico con 10 mls. de sulfato de hidrazina y se le añade 65 mls. de agua mezclado perfectamente.

Esta solución debe ser preparada en el momento que se va a usar ya que se descompone fácilmente.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Se pesan 0.5000 grs. de muestra perfectamente seca, pulverizada y homogenizada malla 100 y se pasa a un matraz Erlen

meyer de 500 mls. (Ver Nota 1).

- 2.- Se añaden 40 mls. de ácido clorhídrico conc., y unas gotas de ácido fluorhídrico conc., se calienta hasta disolución completa y a un volúmen aproximadamente de 10 mls., se retira de la estufa. (Ver Nota 2 y 3).
- 3.- Enseguida se le adiciona 10 mls. de ácido perclórico conc., y se deja calentar por 3 Mfn..
- 4.- Se pasa a un matraz de aforación de 250 mls. se le agrega agua hasta la marca y se agita.
- 5.- Tomar una alícuota de 10 mls. y pasarla a un matraz de aforación de 100 mls.
- 6.- A partir de este paso en adelante se lleva un blanco con los mismos reactivos paralelamente a la muestra.
- 7.- Añadir 10 mls. de sulfito de sodio al 10.0% e inmediatamente aparece una coloración café-naranja (Ver Nota 3), enseguida se le adiciona 10 mls de ácido perclórico al 10.0% y disminuye un poco la coloración.
- 8.- Se colocan los matraces en Baño María de 2 a 3 Mfn. hasta decoloración completa.
- 9.- Se retiran los matraces y se le agregan 30 mls. de la mezcla de sulfato de hidrazina-molibdato de amonio y se ponen de nuevo a calentar en Baño María por 12 Mfn. para la formación del complejo azul.
- 10.- A los 12 Mfn., se retiran los matraces del Baño María, se enfrían, son aforados con agua destilada y se agitan.
- 11.- Encender el colorímetro con 30 Mfn. de anticipación.
- 12.- Se coloca en una $\lambda = 670$ nm. y en la región de infrarrojo cercano.
- 13.- Se checa el 0.00 de transmitancia.

- 14.- En una celda colorimétrica se le agrega la solución del blanco y se ajusta la transmitancia a 100.
- 15.- Del mismo modo se mide en otra celda el % de transmitancia de la muestra y se anota, también, puede ser medido en absorbancia y/o concentración (Ver Nota 4).
- 16.- Para verificación y obtención de los resultados deberán correrse por lo menos 2 estándares adecuados de P y certificados.

Dichos estándares, se analizan conforme el procedimiento anterior para determinar un factor. Si se corren una mayor cantidad de estándares se puede construir una curva de correlación y en esta forma se abarcan diferentes concentraciones de P.

CALCULO:

Si se tomaron los datos en transmitancia, la absorbancia se obtiene por tablas o por la ecuación de la "Ley de Lambert-Beer", Ver Apéndice IV.

$$\% P_m = A_m \times F \qquad F = \frac{\% P_{Std.}}{A_{Std.}}$$

Donde: $\% P_m$ = Porcentaje de fósforo de la muestra.

$\% P_{Std}$ = Porcentaje de fósforo del estándar.

A_m = Absorbancia de la muestra.

A_{Std} = Absorbancia del estándar.

RESULTADOS:

El porcentaje se reporta con 3 cifras decimales.

TIEMPO:

1 Hr. con 9 Min. para cuando se tiene una muestra, para más de una, hay que ir aumentando 14 minutos por cada muestra.

PRECISION:

Para Mineral \pm 0.0016, F.E. \pm 0.0021, Acero \pm 0.0020

LIMITE DE CONFIANZA: (a1 95%).

Para Mineral \pm 0.0011, F.E. \pm 0.0015, Acero \pm 0.0014

Nota: Para el cálculo se usó la fórmula del Apéndice I, y la Tabla VII ("t").

NOTAS:

- 1.- Para el caso de acero pesar 1.000 grs. de muestra.
- 2.- Para muestras muy especiales no añadir ácido fluorhídrico, ya que nos elimina trazas de P, sobre todo en casos de concentraciones de P moderadas o altas (Ver Interferencia 1).
- 3.- Para minerales ó aceros de difícil disolución será necesario agregar agua regia y calentar hasta sequedad. Se recupera con ácido clorhídrico conc., y al agregarle ácido perclórico, en este caso, si se lleva a humos para tener la seguridad de que el ácido nítrico sea eliminado completamente, porque si no es así nos puede dar compuestos coloreados.
- 4.- La reducción del Fe por la acción del sulfito de sodio se presenta por la coloración café-naranja. Si no aparece dicha coloración nos indica que el sulfito de sodio se ha descompuesto, por lo tanto se desecha la solución de sulfito de sodio.
- 5.- Para ser medido en absorbancia el 0.00 se checa con el blanco, para leer en concentración se checa el 100 de transmitancia con el blanco, se pasa a concentración y se calibra con los estándares que se van a analizar.

INTERFERENCIAS:

- 1.- El ácido fluorhídrico puede interferir de 2 formas:
 - a.- Disolviendo el silicio que puede llegar a formar un com

plejo con el molibdato.

b.- Eliminando el fósforo (Ver Nota 2).

- 2.- El ácido nítrico (Ver Nota 3).
- 3.- El arsénico puede ser eliminado con ácido bromhídrico y este ácido se remueve con el ácido perclórico llevando a humos.
- 4.- Para concentraciones de 2% de Cr, 5% de V, y 35% de Ni, pueden presentar interferencias, se eliminan con cupferron en ácido sulfúrico ó una solución de ácido clorhídrico.
- 5.- El tungsteno se elimina mediante la digestión de ácido nítrico y ácido clorhídrico.

De todas estas interferencias las que más se presentarían son las del ácido flourhídrico y el ácido nítrico.

OBSERVACIONES:

- 1.- La solución de sulfito de sodio, perfectamente bien tapada y a temperatura ambiente, dura en buenas condiciones por lo menos 5 semanas, y refrigerada puede durar varios meses.
- 2.- La solución de molibdato de amonio, perfectamente bien tapada y a temperatura ambiente, dura hasta más de 2 meses. Si llega a cambiar de color se desecha.
- 3.- El ácido sulfúrico que se utilice debe de ser de muy buena calidad para evitar salpicaduras al agregarselo al agua.
- 4.- El material que se usa debe de ser exclusivamente para el análisis de fósforo, y lavarlo con ácido clorhídrico conc. y agua destilada.
- 5.- El Baño María de cada uno de los matraces debe ser uniforme ya que el complejo se forma en caliente y una inadecuada temperatura nos puede entorpecer ó alterar la coloración del complejo.

- 6.- Las muestras deben ser leídas en un lapso de 2 Hrs. debido a que el complejo se descompone gradualmente en el transcurso del tiempo.
- 7.- Para P de concentraciones altas se puede tener varias opciones:
- Tomar una alícuota menor.
 - Hacer diluciones.
 - Pesar menor cantidad de muestra.
 - Leer en una $\lambda = 550$ nm. siempre y cuando se tenga un estándar adecuado.

Si se toma una alícuota menor ó mayor que la que se tome en el estándar el error va a aumentar en la proporción de la alícuota tomada (~~si es de 5 mls. la muestra y 10 mls. el estándar el error aumenta al doble~~).

- 8.- También va a disminuir ó aumentar la absorbancia de acuerdo al grosor de las celdas colorimétricas.

4.- METODO ESPECTROFOTOMETRICO DEL FOSFOVANADATOMOLIBDATO DE AMONIO PARA LA DETERMINACION DEL FOSFORO EN MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

EQUIPO:

- Espectrofotometro Modelo 35 de Perkin-Elmer.

REACTIVOS:

- Acido Clorhídrico conc. (HCl aprox. 12 N.).
- Acido Nítrico conc. (HNO₃ Q.P.).
- Acido Perclórico conc. (HClO₄ al 72%).
- Sulfito de Sodio (Na₂SO₃ Q.P.).
- Molibdato de Amonio [(NH₄)₂MoO₄ Q.P.).
- Alcohol Isoamílico (CH₃(CH₂)₇OH Q.P.).
- Meta Vanadato de Amonio (NH₄VO₃ Q.P.).
- Agua Destilada (H₂O).

PREPARACION DE SOLUCIONES:

- Solución de sulfito de sodio al 10 %.- Ver pág. 57 (Preparación de soluciones del Método 3).
- Solución de vanadato de amonio-molibdato de amonio.- Disolver 2 grs. de meta vanadato de amonio en 300 mls. de agua y añadir 140 mls. de ácido nítrico.
En otro vaso disolver 40 grs. de molibdato de amonio en 400 mls. de agua.
Combinar las dos soluciones. A la solución de vanadato se le agrega la de molibdato y se afora a 1 Lt.
- Solución de ácido nítrico (1:4).- Mezclar 100 mls. de ácido nítrico conc. con 400 mls. de agua.

PESO DE LA MUESTRA:

El peso de la muestra esta especificada como sigue:

% P	Peso de la mtra. (grs.)	Disolución (mls.)	Alícuota (mls.)
0.005 a 0.010	1.00	ninguna	toda
0.010 a 0.100	0.50	ninguna	toda
0.100 a 0.250	0.50	250	100
0.200 a 0.500	0.50	250	50
0.400 a 0.750	0.50	250	25
0.700 a 1.000	0.50	500	25

Tabla 10.- Especificación del peso de la muestra de acuerdo al contenido de P presente.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Pesar la muestra perfectamente seca, pulverizada y homogenizada malla 100 (Ver Tabla 10), y ponerla en un matraz Erlenmeyer de 500 mls.
- 2.- Se añaden 30 mls. de ácido clorhídrico conc., se calienta hasta disolución completa y a un volumen aproximado de 10 mls., se retira de la estufa.

- 3.- Se añaden 10 mls. de ácido nítrico conc., y se calienta y a un volúmen aproximado de 10 mls. se retira de la estufa.
- 4.- En seguida se adiciona 7 mls. de ácido perclórico conc., y se lleva a humos, se retira y se deja enfriar a que se formen unos cristales.
- 5.- Se le agrega agua y se pasa a un matraz volumétrico de 100 mls., se afora con agua y se agita para homogenizar.
- 6.- A partir de este paso en adelante se lleva un blanco con los mismos reactivos paralelamente a la muestra.
- 7.- Tomar una alícuota de 20 mls. y pasarla a un matraz volumétrico de 100 mls., agregar 10 mls. de sulfito de sodio al 10 % y calentar 10 Mín., o hasta que todo el SO_2 se evapore.
- 8.- Bajar el matraz y agregar 8 mls. de ácido nítrico (1:4) y calentar 3 Mín..
- 9.- Bajar el matraz y agregar 25 mls. de vanadato de amonio-molibdato de amonio y dejar enfriar aproximadamente 10 Mín..
- 10.- Transferirlo a un matraz de separación y lavar bien el matraz volumétrico con agua y agregar 25 mls. de alcohol isoamílico, agitar 2 Mín..
- 11.- Dejar que se formen 2 fases y descartar la fase acuosa, recibir la fase orgánica en un matraz volumétrico de 50 mls. agrear más alcohol hasta aforar, y homogenizar.
- 12.- Encender el colorímetro con 30 Mín. de anticipación.
- 13.- Se coloca en una $\lambda = 425 \text{ nm.}$, y en la región Ultravioleta. Seguir del Método 3 los pasos del 13 en adelante (Ver pág. 58).

CALCULO:

Se cálcula exactamente igual que en Método 3 (Ver pág 59).

RESULTADOS:

El porcentaje se reporta con 3 cifras decimales.

TIEMPO:

1 Hr. con 22 Mín., para cuando se trata de una muestra, para más de una, hay que ir aumentando 17 Mín., por cada muestra.

PRECISION:

Para Mineral \pm 0.0073, F.E. \pm 0.0046, Acero \pm 0. 37

LIMITE DE CONFIANZA: (al 95%).

Para Mineral \pm 0.0051, F.E. \pm 0.0033, Acero \pm 0.0046

Nota: Para el cálculo se usó la fórmula del Apéndice I, y la Tabla VII ("t").

INTERFERENCIAS:

Serían todas las interferencias que se reportan en el método 1.

OBSERVACIONES:

- 1.- La solución de sulfito de sodio, perfectamente tapada y a temperatura ambiente, dura en buenas condiciones por lo menos 5 semanas, y refrigerada puede durar varios meses.
- 2.- Las soluciones de vanadato de amonio y la de molibdato de amonio deben mezclarse en el momento de agregarse para que no sufra descomposición.
- 3.- El material a usar debe de ser exclusivo para el análisis de P y lavarlo con ácido clorhídrico conc. y agua.
- 4.- Las muestras deben ser leídas en el lapso de 30 Mín., debido a que el complejo se descompone gradualmente en el transcurso del tiempo.

5.- La absorbancia aumenta o disminuye de acuerdo al grosor de las celdas colorimétricas.

5.- DETERMINACION DEL FOSFORO MEDIANTE EL METODO INDIRECTO UTILIZANDO LA TECNICA DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA PARA MINERALES DE HIERRO, PELLETS, FIERRO ESPONJA Y ACERO.

EQUIPO:

- Espectrofotometro de Absorción Atómica Modelo 5000 de Perkin-Elmer.
- Agitador magnético.
- Estufa con control de temperatura de 40-50°C.

REACTIVOS:

- Acido Clorhídrico conc. (HCl aprox. 12 N).
- Acido Nítrico conc. (HNO₃ Q.P.).
- Permanganato de Potasio (KMnO₄ Q.P.).
- Azúcar en polvo Q.P.
- Hidróxido de Amonio (NH₄OH Q.P.).
- Acido Molibdico (H₂MoO₄ Q.P.).
- Nitrato de Potasio (KNO₃ Q.P.).
- Agua Destilada (H₂O).

PREPARACION DE SOLUCIONES:

- Solución de ácido nítrico (3:7).- Ver pág. 47 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de permanganato de potasio al 2 %.- Ver pág. 48 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de nitrato de potasio al 1 %.- Ver pág. 48 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de molibdato de amonio.- Ver pág. 48 (Preparación de soluciones del Método 1).

- Solución de azúcar al 3 %.- Ver pág. 48 (Preparación de soluciones del Método 1).
- Solución de hidróxido de amonio al 50 %.- Se agrega 500 mls. de hidróxido de amonio a 500 mls. de agua, y se mezclan.

PESO DE LA MUESTRA:

La cantidad de muestra a pesar viene especificada en la Tabla 9 (Ver pág. 48) del Método 1.

PROCEDIMIENTO:

Proseguir de la misma manera los pasos del 1 al 10 que se indica en el Método 1.

- 11.- Descartar el filtrado y poner un matraz volumétrico de 100 mls. para recibir el nuevo filtrado.
- 12.- Añadir 50 mls. de hidróxido de amonio al 50% para disolver el precipitado y lavar 5 veces con agua caliente, enfriar, aforar con agua y homogenizar.
- 13.- Proceder al análisis del fósforo con el Espectrofotometro de Absorción Atómica, usando para esto la lámpara de molibdeno.
- 14.- El aparato deberá encenderse, previamente al igual que la lámpara, tiempo de calentamiento de 15 Min..
- 15.- Se opera el aparato conforme a las instrucciones y condiciones de operación del molibdeno según la marca y modelo del espectrofotometro, con que se disponga.
- 16.- El estándar se ataca de la misma forma que la muestra.

CONDICIONES DE OPERACION:

APARATO: ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA MODELO 5000
DE LA MARCA PERKIN-ELMER.

LAMPARA: De cátodo hueco (elemento Molibdeno).
 LONGITUD DE ONDA: 313.3 nm.
 PASO DE REJILLA: 0.7 nm.
 TIPO DE FLAMA: Oxido nitroso-Acetileno (Reductora).
 AMPERAJE DE LA LAMPARA: 40 mA.

CALCULO:

Se Calibra el aparato con estándares de material de hierro, según sea el caso, se toman las lecturas de las muestras, y se hacen las correcciones si son necesarias. Leer en el aparato directamente concentración.

- RESULTADOS:

El porcentaje se reporta con 3 cifras decimales.

TIEMPO:

2 Hrs. con 7 Mfn. para cuando se trata de una muestra, para más de una, hay que ir aumentando 52 Mfn., por cada muestra.

PRECISION:

Para Mineral \pm 0.0023, F.E. \pm 0.0019, Acero \pm 0.0033

LIMITE DE CONFIANZA: (al 95%).

Para Mineral \pm 0.0016, F.E. \pm 0.0014, Acero \pm 0.0024

Nota: Para el cálculo se usó la fórmula del Apéndice I, y la Tabla VII ("t").

INTERFERENCIAS:

Serían todas las interferencias que se reportan en el Método 1.

OBSERVACIONES:

Serían las observaciones de la 1 a la 5 que se reportan en el Método 1.

A P E N D I C E I I I .

COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS.

Las muestras de hierro utilizadas para nuestro estudio son en su totalidad estándares certificados de la Brammer Standard Company, Inc., a excepción de la Muestra (A) de mineral y (B) de fierro esponja, cuyo contenido se a verificado en varios laboratorios químicos.

	Min. (A)	F.E. (B)	Acero SUS C/4	BCS 301	JSS 800-3	JSS 813-3	JSS 851-3	BAM 631-1	BAM 680-1
%Fe	68.600	87.700	-----	23.800	62.850	60.590	55.130	61.090	59.980
%Si	0.710	1.010	0.310	3.460	1.210	3.220	2.670	1.500	4.200
%Al	0.420	0.660	0.060	2.250	1.060	0.700	0.950	0.560	0.650
%Ti	0.004	0.004	0.030	0.096	0.133	0.130	0.220	0.065	0.050
%P	0.080	0.085	0.078	0.350	0.042	0.283	0.066	0.114	0.018
%S	0.069	0.015	0.060	0.400	0.074	0.057	0.027	0.033	0.544
%Mn	0.064	0.040	1.600	0.968	0.220	0.055	0.470	0.044	0.025
%Ca	0.560	1.620	-----	16.140	0.014	0.930	7.980	0.540	0.450
%Mg	0.500	0.750	-----	1.050	0.133	0.700	1.010	0.330	0.140
%Na	0.010	0.019	-----	0.026	-----	-----	-----	(0.03)	0.130
%K	0.008	0.014	-----	0.133	-----	-----	-----	(0.03)	0.078
%C	0.166	1.970	0.160	-----	-----	-----	-----	-----	-----
%Cu	0.009	0.012	0.490	-----	0.065	0.014	-----	-----	0.063
%Ni	0.010	0.007	3.600	-----	-----	-----	-----	-----	.005
%Cr	0.004	0.006	0.220	-----	-----	-----	-----	-----	0.078
%Mo	-----	0.015	0.090	-----	-----	-----	-----	-----	-----
%Sn	-----	0.005	0.060	-----	0.012	-----	-----	-----	-----
%Co	0.012	0.010	0.070	-----	-----	-----	-----	-----	0.007
%Zn	0.027	0.022	-----	-----	0.103	-----	0.014	-----	0.165
%Pb	0.023	0.017	-----	-----	0.022	-----	-----	-----	0.317
%V	0.025	0.021	0.390	-----	0.006	0.160	0.036	-----	-----
%Nb	-----	-----	0.020	-----	-----	-----	-----	-----	-----
%W	-----	-----	0.300	-----	-----	-----	-----	-----	-----
%Bi	-----	-----	-----	-----	0.230	-----	-----	-----	-----
%As	-----	-----	-----	-----	0.033	-----	-----	-----	0.057

Nota: Los datos se encuentran reportados en las Pef.: 1 y 12.

A P E N D I C E I V .

FORMULARIO PARA LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Al emplear radiación monocromática, la relación cuantitativa que existe entre la cantidad de radiación absorbida y los factores experimentales viene dada con exactitud razonable por una ecuación derivada de la "Ley de Lambert-Beer".

Cuando la muestra es leída en Transmitancia la expresión matemática es:

$$C = K \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = K \log\left(\frac{1}{T}\right) = -K \log(T)$$

Donde: C = Concentración de la especie analizada.

K = Constante.

T = Transmitancia

P = Intensidad de la energía radiante que alcanza el detector después de haberse producido la absorción.

P₀ = Intensidad de la energía radiante que entra en la cubeta.

Cuando la muestra es leída en Absorbancia la expresión matemática es:

$$C_2 = (C_1/A_1)A_2 = K(A_2)$$

Donde:

K = (C₁/A₁)

C₂ = Concentración de la especie analizada.

C₁ = Concentración del estándar.

A₁ = Absorbancia del estándar.

A₂ = Absorbancia de la especie analizada.

Para calcular la Absorbancia se expresa mediante:

$$A = -\log(T) = \log(1/T)$$

Donde: A = Absorbancia.

T = Transmitancia.

La conversión de los valores de Absorbancia a los de Transmi

cia y viceversa viene dados en tablas para simplificar los cálculos. (Ver Apéndice VII).

Nota: Las fórmulas anteriores se encuentran reportadas en varias de las Referencias usadas para el estudio entre ellas tenemos a las siguientes: 54, 55 y 56.

A P E N D I C E V .

FORMULARIO PARA EL AJUSTE DE CURVAS POR EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.

La ecuación para la recta de mínimos cuadrados es:

$$Y = A + BX$$

Las constantes A y B se determinan mediante el sistema de ecuaciones tales como:

$$\sum Y = (A)(N) + (B)\sum X$$

$$\sum XY = (A)(\sum X) + (B)(\sum X^2)$$

Las constantes A y B se obtienen de las ecuaciones anteriores por medio de las fórmulas:

$$A = \frac{(\sum Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum XY)}{(N)(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

$$B = \frac{(N)(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{(N)(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

Donde:

A = Es la intersección con el eje "Y".

B = Es el coeficiente de regresión lineal.

El coeficiente de correlación muestral se calcula con la fórmula siguiente:

$$r = \frac{(N)(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{[(N)(\sum X^2) - (\sum X)^2][(N)(\sum Y^2) - (\sum Y)^2]}$$

Nota: Las fórmulas anteriores se encuentran reportadas en las Ref.: 48, 57, 69, 70 y 71.

A P E N D I C E V I .

FORMULARIO PARA EL CALCULO DEL ANALISIS DE
VARIANZA.

Para hacer un análisis de varianza simple, el requisito básico es obtener estimativos de la varianza de la población en 2 formas diferentes, una basada en las diferencias existentes entre las medias de los 5 métodos, y la otra en la diferencia existente entre los datos que hay en cada método. La fórmula empleada, es la que se define la varianza:

$$\sigma^2 = \frac{\sum \sigma^2}{N-1} \quad (a)$$

Donde:

σ^2 = Varianza.

$\sum \sigma^2$ = La suma de los cuadrados de las desviaciones de cada dato con relación a la media.

$N - 1$ = Grados de libertad.

$$\sum \sigma^2 = \sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N} \quad (b)$$

Donde:

$\sum X^2$ = Suma de los cuadrados de cada dato.

$(\sum X)^2$ = Cuadrado de la suma de todos los datos.

N = Número de datos.

En forma semejante, la suma de los cuadrados de las desviaciones respecto a la media, para las diferencias entre los grupos, ó $(\sum \sigma^2)_{bet}$, se representa por medio de la ecuación simbólica:

$$(\sum \sigma^2)_{bet} = \frac{(\sum X_1)^2}{N_1} + \frac{(\sum X_2)^2}{N_2} + \dots + \frac{(\sum X_5)^2}{N_5} - \frac{(\sum X_t)^2}{N_t}$$

Donde:

$(\sum X)^2$ = Cuadrado del número que es la suma de to-

dos los datos para cada uno de los 5 métodos por separado, 1, 2, 3, 4 y 5.

N_1 hasta N_5 = Número de datos que hay en cada método.

N_t = El número total para todos los métodos combinados.

$(\sum X_t)^2$ = El cuadrado del número que es la suma de todos los datos.

El tercer estimativo de varianza se basa en la variabilidad dentro de los grupos. Para calcular esta variabilidad debe establecerse un término que represente la suma de las desviaciones que ocurren dentro de los grupos $(\sigma^2)_w$ y se calcula de la siguiente manera:

$$(\sigma^2)_w = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2 + \sigma_5^2$$

Una simple suma total del cuadrado de las desviaciones respecto a la media, es igual en realidad a la suma de los cuadrados de las desviaciones enter e entragrupos.

$$(\sigma^2)_t = (\sigma^2)_w + (\sigma^2)_{bet}$$

Para el estimativo de la varianza entregrupos el N es 1 menos que el número de métodos. Y para el estimativo de la varianza intragrupos se obtiene restando 1 de N en cada método.

Si la hipótesis nula de la ausencia de diferencias en las medias de la población entre los 5 métodos es válida, entonces estas dos varianzas podrían ser semejantes, y la razón de varianza, o $F = \sigma_{bet}^2 / \sigma_w^2$ no debería desviarse en gran medida de 1.00

Nota: Todas estas fórmulas vienen reportadas en la Ref.:57.

A P E N D I C E V I I .

TABLAS ESTADISTICAS.

TABLA 3 3
VALORES DE t PARA VARIOS NIVELES DE PROBABILIDAD

Numero de obser- vaciones N	Factores t para intervalos de confianza del			
	80%	90%	95%	99%
2	3.06	6.31	12.7	63.7
3	1.89	2.92	4.30	9.92
4	1.64	2.75	3.18	5.46
5	1.73	2.13	2.76	4.60
6	1.48	2.02	2.57	4.03
7	1.44	1.94	2.45	3.71
8	1.42	1.90	2.36	3.50
9	1.40	1.86	2.31	3.36
10	1.38	1.83	2.26	3.27
11	1.37	1.81	2.22	3.17
12	1.36	1.80	2.20	3.11
13	1.36	1.78	2.18	3.06
14	1.35	1.77	2.16	3.01
15	1.34	1.76	2.14	2.98

J. Transmittance to Absorbance Conversion Chart

T	A	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A
1 000	0 000	870	0 060	740	0 131	610	0 215	490	0 310	425	0 372
998	0 001	868	0 061	738	0 132	608	0 216	489	0 311	4 4	0 373
996	0 002	866	0 062	736	0 133	606	0 218	488	0 312	423	0 374
994	0 003	864	0 063	734	0 134	604	0 219	487	0 313	4 2	0 375
992	0 003	862	0 064	732	0 136	602	0 220	486	0 313	4 1	0 376
990	0 004	860	0 066	730	0 137	6 0	0 222	485	0 314	420	0 377
988	0 005	858	0 067	728	0 138	598	0 223	484	0 315	4 9	0 378
986	0 006	856	0 068	726	0 139	596	0 225	483	0 316	4 8	0 379
984	0 007	854	0 069	724	0 140	594	0 226	482	0 317	417	0 380
982	0 008	852	0 070	722	0 142	592	0 228	481	0 318	416	0 381
980	0 009	850	0 071	720	0 143	590	0 229	480	0 319	415	0 382
978	0 010	848	0 072	718	0 144	588	0 231	4 9	0 320	4 4	0 383
976	0 011	846	0 073	716	0 145	586	0 232	478	0 321	4 5	0 384
974	0 011	844	0 074	714	0 146	584	0 234	4 7	0 322	422	0 385
972	0 012	842	0 075	712	0 148	582	0 235	476	0 322	411	0 386
970	0 013	840	0 076	710	0 149	580	0 237	475	0 323	410	0 387
968	0 014	838	0 077	708	0 150	578	0 238	474	0 324	4 9	0 388
966	0 015	836	0 078	706	0 151	576	0 240	473	0 325	4 8	0 389
964	0 016	834	0 079	704	0 152	574	0 241	4 2	0 326	4 7	0 390
962	0 017	832	0 080	702	0 154	572	0 243	4 1	0 327	4 6	0 392
960	0 018	830	0 081	700	0 155	570	0 244	470	0 328	4 5	0 393
958	0 019	828	0 082	698	0 156	568	0 246	469	0 329	4 4	0 394
956	0 020	826	0 083	696	0 157	566	0 247	468	0 330	4 3	0 395
954	0 020	824	0 084	694	0 159	564	0 249	467	0 331	4 2	0 396
952	0 021	822	0 085	692	0 160	562	0 250	466	0 332	4 1	0 397
950	0 022	820	0 086	690	0 161	560	0 252	465	0 333	4	0 398
948	0 023	818	0 087	688	0 162	558	0 253	464	0 334	399	0 399
946	0 024	816	0 088	686	0 164	556	0 255	463	0 334	398	0 400
944	0 025	814	0 089	684	0 165	554	0 257	462	0 335	397	0 401
942	0 026	812	0 090	682	0 166	552	0 258	461	0 336	396	0 402
940	0 027	810	0 092	680	0 168	550	0 260	460	0 337	395	0 403
938	0 028	808	0 093	678	0 169	548	0 261	459	0 338	394	0 405
936	0 029	806	0 094	676	0 170	546	0 263	458	0 339	393	0 406
934	0 030	804	0 095	674	0 171	544	0 264	457	0 340	392	0 407
932	0 031	802	0 096	672	0 173	542	0 266	4 6	0 341	391	0 408
930	0 032	800	0 097	670	0 174	540	0 268	4 5	0 342	39	0 409
928	0 032	798	0 098	668	0 175	538	0 269	454	0 343	399	0 410
926	0 033	796	0 099	666	0 177	536	0 271	453	0 344	388	0 411
924	0 034	794	0 100	664	0 178	534	0 273	452	0 345	387	0 412
922	0 035	792	0 101	662	0 179	532	0 274	451	0 346	386	0 413
920	0 036	790	0 102	660	0 181	530	0 276	450	0 347	385	0 415
918	0 037	788	0 104	658	0 182	528	0 277	449	0 348	384	0 416
916	0 038	786	0 105	656	0 183	526	0 279	448	0 349	383	0 417
914	0 039	784	0 106	654	0 184	524	0 281	447	0 350	382	0 418
912	0 040	782	0 107	652	0 186	522	0 282	466	0 351	381	0 419
910	0 041	780	0 108	650	0 187	520	0 284	445	0 352	38	0 420
908	0 042	778	0 109	648	0 188	518	0 286	444	0 353	3 9	0 421
906	0 043	776	0 110	646	0 190	516	0 287	443	0 354	3 8	0 423
904	0 044	774	0 111	644	0 191	514	0 289	442	0 355	3	0 424
902	0 045	772	0 112	642	0 193	512	0 291	441	0 356	3 6	0 425
900	0 046	770	0 114	640	0 194	510	0 292	440	0 357	3 5	0 426
898	0 047	768	0 115	638	0 195	508	0 294	439	0 358	3 4	0 427
896	0 048	766	0 116	636	0 197	506	0 296	438	0 359	3 3	0 428
894	0 049	764	0 117	634	0 198	504	0 298	437	0 360	3 2	0 43
892	0 050	762	0 118	632	0 199	502	0 299	436	0 361	3 1	0 431
890	0 051	760	0 119	630	0 201	500	0 301	435	0 362	3	0 432
888	0 052	758	0 120	628	0 202	498	0 302	434	0 363	3 9	0 433
886	0 053	756	0 122	626	0 203	496	0 303	433	0 364	3 8	0 434
884	0 054	754	0 123	624	0 205	494	0 304	432	0 365	3 7	0 435
882	0 055	752	0 124	622	0 206	492	0 305	431	0 366	3 6	0 437
880	0 056	750	0 125	620	0 208	490	0 307	430	0 367	3 5	0 438
878	0 057	748	0 126	618	0 209	488	0 308	429	0 368	3 4	0 439
876	0 058	746	0 127	616	0 210	486	0 309	428	0 369	3 3	0 44
874	0 059	744	0 128	614	0 212	484	0 311	427	0 370	3 2	0 441
872	0 060	742	0 130	612	0 213	482	0 312	426	0 371	3 1	0 442

T	A	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A
360	0 444	300	0 523	240	0 620	180	0 745	120	0 921	060	1 222
359	0 445	299	0 524	239	0 622	179	0 747	119	0 925	059	1 229
358	0 446	298	0 526	238	0 623	178	0 750	118	0 928	058	1 237
357	0 447	297	0 527	237	0 625	177	0 752	117	0 932	057	1 244
356	0 449	296	0 529	236	0 627	176	0 755	116	0 936	056	1 252
355	0 450	295	0 530	235	0 629	175	0 757	115	0 939	055	1 260
354	0 451	294	0 532	234	0 631	174	0 760	114	0 943	054	1 268
353	0 452	293	0 533	233	0 633	173	0 762	113	0 947	053	1 276
352	0 454	292	0 535	232	0 635	172	0 765	112	0 951	052	1 284
351	0 455	291	0 536	231	0 636	171	0 767	111	0 955	051	1 292
350	0 456	290	0 538	230	0 638	170	0 770	110	0 959	050	1 301
349	0 457	289	0 539	229	0 640	169	0 772	109	0 963	049	1 310
348	0 458	288	0 541	228	0 642	168	0 775	108	0 967	048	1 319
347	0 460	287	0 542	227	0 644	167	0 777	107	0 971	047	1 328
346	0 461	286	0 544	226	0 646	166	0 780	106	0 975	046	1 337
345	0 462	285	0 545	225	0 648	165	0 783	105	0 979	045	1 347
344	0 463	284	0 547	224	0 650	164	0 785	104	0 983	044	1 357
343	0 465	283	0 548	223	0 652	163	0 788	103	0 987	043	1 367
342	0 466	282	0 550	222	0 654	162	0 791	102	0 991	042	1 377
341	0 467	281	0 551	221	0 656	161	0 793	101	0 996	041	1 387
340	0 469	280	0 553	220	0 658	160	0 796	100	1 000	040	1 398
339	0 470	279	0 554	219	0 660	159	0 799	099	1 004	039	1 409
338	0 471	278	0 556	218	0 662	158	0 801	098	1 009	038	1 420
337	0 472	277	0 558	217	0 664	157	0 804	097	1 013	037	1 432
336	0 474	276	0 559	216	0 666	156	0 807	96	1 018	036	1 444
335	0 475	275	0 561	215	0 668	155	0 810	095	1 022	035	1 456
334	0 476	274	0 562	214	0 670	154	0 813	094	1 027	034	1 469
333	0 478	273	0 564	213	0 672	153	0 815	093	1 032	033	1 482
332	0 479	272	0 565	212	0 674	152	0 818	092	1 036	032	1 495
331	0 480	271	0 567	211	0 676	151	0 821	091	1 041	031	1 509
330	0 482	270	0 569	210	0 678	150	0 824	090	1 046	030	1 523
329	0 483	269	0 570	209	0 680	149	0 827	089	1 051	029	1 538
328	0 484	268	0 572	208	0 682	148	0 830	088	1 056	028	1 553
327	0 486	267	0 574	207	0 684	147	0 833	087	1 061	027	1 569
326	0 487	266	0 575	206	0 686	146	0 836	086	1 066	026	1 585
325	0 488	265	0 577	205	0 688	145	0 839	085	1 071	025	1 602
324	0 490	264	0 578	204	0 690	144	0 842	084	1 076	024	1 620
323	0 491	263	0 580	203	0 693	143	0 845	083	1 081	023	1 638
322	0 492	262	0 582	202	0 695	142	0 848	082	1 086	022	1 658
321	0 494	261	0 583	201	0 697	141	0 851	081	1 092	021	1 678
320	0 495	260	0 585	200	0 699	140	0 854	080	1 097	020	1 699
319	0 496	259	0 587	199	0 701	139	0 857	079	1 102	019	1 721
318	0 498	258	0 588	198	0 703	138	0 860	078	1 108	018	1 745
317	0 499	257	0 590	197	0 706	137	0 863	077	1 114	017	1 770
316	0 500	256	0 592	196	0 708	136	0 867	076	1 119	016	1 796
315	0 502	255	0 594	195	0 710	135	0 870	075	1 125	015	1 824
314	0 503	254	0 595	194	0 712	134	0 873	074	1 131	014	1 854
313	0 505	253	0 597	193	0 714	133	0 876	073	1 137	013	1 886
312	0 506	252	0 599	192	0 717	132	0 879	072	1 143	012	1 921
311	0 507	251	0 600	191	0 719	131	0 883	071	1 149	011	1 959
310	0 509	250	0 602	190	0 721	130	0 886	070	1 155	010	2 0 0
309	0 510	249	0 604	189	0 724	129	0 889	069	1 161	009	2 046
308	0 511	248	0 606	188	0 726	128	0 893	068	1 168	0 8	2 097
307	0 513	247	0 607	187	0 728	127	0 896	067	1 174	0 7	2 155
306	0 514	246	0 609	186	0 731	126	0 900	066	1 181	0 6	2 222
305	0 516	245	0 611	185	0 733	125	0 903	065	1 187	05	2 301
304	0 517	244	0 613	184	0 735	124	0 907	064	1 194	004	2 398
303	0 519	243	0 614	183	0 738	123	0 910	063	1 201	003	2 523
302	0 520	242	0 616	182	0 740	122	0 914	062	1 208	002	2 699
301	0 521	241	0 618	181	0 742	121	0 917	061	1 215	001	3 000

Tabla VI(a)
VALORES DE F_{α} *

n = Grados de libertad para el denominador	m = Grados de libertad para el numerador																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1	161	200	224	241	253	264	273	281	288	295	301	307	312	317	321	325	329	333	337	340	344	347	350	353	356	359	362	365	368	371	374	377	380	383	386	389	392	395	398	401	404	407	410	413	416	419	422	425	428	431	434	437	440	443	446	449	452	455	458	461	464	467	470	473	476	479	482	485	488	491	494	497	500	503	506	509	512	515	518	521	524	527	530	533	536	539	542	545	548	551	554	557	560	563	566	569	572	575	578	581	584	587	590	593	596	599	602	605	608	611	614	617	620	623	626	629	632	635	638	641	644	647	650	653	656	659	662	665	668	671	674	677	680	683	686	689	692	695	698	701	704	707	710	713	716	719	722	725	728	731	734	737	740	743	746	749	752	755	758	761	764	767	770	773	776	779	782	785	788	791	794	797	800	803	806	809	812	815	818	821	824	827	830	833	836	839	842	845	848	851	854	857	860	863	866	869	872	875	878	881	884	887	890	893	896	899	902	905	908	911	914	917	920	923	926	929	932	935	938	941	944	947	950	953	956	959	962	965	968	971	974	977	980	983	986	989	992	995	998	1001	1004	1007	1010	1013	1016	1019	1022	1025	1028	1031	1034	1037	1040	1043	1046	1049	1052	1055	1058	1061	1064	1067	1070	1073	1076	1079	1082	1085	1088	1091	1094	1097	1100	1103	1106	1109	1112	1115	1118	1121	1124	1127	1130	1133	1136	1139	1142	1145	1148	1151	1154	1157	1160	1163	1166	1169	1172	1175	1178	1181	1184	1187	1190	1193	1196	1199	1202	1205	1208	1211	1214	1217	1220	1223	1226	1229	1232	1235	1238	1241	1244	1247	1250	1253	1256	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1277	1280	1283	1286	1289	1292	1295	1298	1301	1304	1307	1310	1313	1316	1319	1322	1325	1328	1331	1334	1337	1340	1343	1346	1349	1352	1355	1358	1361	1364	1367	1370	1373	1376	1379	1382	1385	1388	1391	1394	1397	1400	1403	1406	1409	1412	1415	1418	1421	1424	1427	1430	1433	1436	1439	1442	1445	1448	1451	1454	1457	1460	1463	1466	1469	1472	1475	1478	1481	1484	1487	1490	1493	1496	1499	1502	1505	1508	1511	1514	1517	1520	1523	1526	1529	1532	1535	1538	1541	1544	1547	1550	1553	1556	1559	1562	1565	1568	1571	1574	1577	1580	1583	1586	1589	1592	1595	1598	1601	1604	1607	1610	1613	1616	1619	1622	1625	1628	1631	1634	1637	1640	1643	1646	1649	1652	1655	1658	1661	1664	1667	1670	1673	1676	1679	1682	1685	1688	1691	1694	1697	1700	1703	1706	1709	1712	1715	1718	1721	1724	1727	1730	1733	1736	1739	1742	1745	1748	1751	1754	1757	1760	1763	1766	1769	1772	1775	1778	1781	1784	1787	1790	1793	1796	1799	1802	1805	1808	1811	1814	1817	1820	1823	1826	1829	1832	1835	1838	1841	1844	1847	1850	1853	1856	1859	1862	1865	1868	1871	1874	1877	1880	1883	1886	1889	1892	1895	1898	1901	1904	1907	1910	1913	1916	1919	1922	1925	1928	1931	1934	1937	1940	1943	1946	1949	1952	1955	1958	1961	1964	1967	1970	1973	1976	1979	1982	1985	1988	1991	1994	1997	2000

* Reproducida de M. Merrington y C. M. Thompson "Tables of percentage of the inverse beta F distrib." Biometrika Vol. 33 1946

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- ANALYTICAL REFERENCE MATERIALS: Brammer Standard Company, Inc., Houston, 1984.
- 2.- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS: Parte 32, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1972.
- 3.- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Parte 12, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980.
- 4.- AYRES, GILBERT R.: Análisis Químico Cuantitativo, Harla, S. A. de C.V., Madrid, 1975.
- 5.- BABOR, JOSEPH A., JOSE IBARZ AZNAREZ: Química General Moderna, Marín, S.A., 2. Reimp., Barcelona, 1960.
- 6.- BABOR, JOSEPH A., y JOSE IBARZ AZNAREZ: Química General Moderna, 4a. Ed., Editora Nacional, México, 1973.
- 7.- BEATY, RICHARD D.: Conceptos, Instrumentación y Técnicas en Espectrofotometría por Absorción Atómica, Perkin-Elmer, McGraw-Hill, México, 1978.
- 8.- BENSON, SIDNEY W.: Cálculos Químicos, Editorial Limusa, México, 1974.
- 9.- BERL, LUNGE, y D'ANS: Métodos de Análisis Químico Industrial, Apéndice 2°, Editorial Labor, S.A., 1950.
- 10.- BLAS, DR. LUIS: Agenda del Químico, 3a. Ed., Aguilar, S.A. de ediciones, España, 1963.
- 11.- BRADY, GEORGE S.: Materials Handbook, 8a Ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1956.
- 12.- BRAMMER STANDARDS: Brammer Standard Company, Inc., Houston, 1982.
- 13.- BRODIE, KEITH G.: Espectrofotometría de Absorción Atómica,

Varian Techtron, PTY LTD, 1980.

- 14.- BRUMBLAY, RAY U.: Análisis Cuantitativo, Compañía Editorial continental, S.A., México, 4a. Reimp., 1973.
- 15.- COLOMBIER, R. y J. HOCHMANN: Aceros Inoxidables Aceros Refractarios, Ediciones URMO, España, 1968.
- 16.- CHAIRMAN, HILTY; R. W. FARLEY y GIRARDI: Electric Furnace Sleetmaking, Vol. II, Editorial Board, 1967.
- 17.- DANA, EDWARD SALISBURY: Tratado de Minerología, Compañía Editorial Continental, S.A., México, 7a Imp., pág. 761-767, 1979.
- 18.- DE GALEANA, TOMAS M.: Pequeño Larousse de Ciencias y Técnicas, 8a Ed., Ediciones Larousse, 1984.
- 19.- DOMINGUEZ, RAMON R.: Curso Elemental de Química, 2 Ed., Editorial Porrúa, S.A.
- 20.- DUFFY, J. A.: Química Inorgánica General, Compañía Editorial Continental, S.A., México, 1976.
- 21.- ED. MC. GANNON, HAROLD E.: The Making, Shaping and Treating of Steel, 9a Ed., United States Steel, Pennsylvania, 1971.
- 22.- ENCICLOPEDIA SALVAT DICCIONARIO, Tomos 1, 6, 7 y 9, Salvat Editores, S.A. Barcelona, 1971.
- 23.- EWING, GALEN W.: Métodos Instrumentales de Análisis Químicos, McGraw-Hill, México, 1978.
- 24.- FERNANDEZ, JOSEFA; MANUEL FDZ. y MARIANO TOVAR: Mejora de la Calidad de Piezas Fundidas, Editor Luis Cárcamo, Madrid, 1974.
- 25.- FISCHER, ROBERT B. y DENNIS G. PETERS: Compendio de Análisis Cuantitativo, 1a Ed., Interamericana, México, 1969.
- 26.- GARCIA, RAMON; PELAYO y GROSS: Pequeño Larousse Ilustrado,

Ediciones Larousse, 1978.

- 27.- GARDNER, WILLIAM: Chemical Synonyms and Trade Names, 8a Ed., Technical Press, Oxford, 1976.
- 28.- GRIFFIN, ROGER CASTLE: Technical Methods of Analysis, 2a Ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955.
- 29.- HALLEY, JAMES W.: Effect of Residual Elements on the Properties of Metals, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, págs. 71-87, 1957.
- 30.- HAMILTON, LEICESTER F. y STEPHEN G. SIMPSON: Cálculos de Química Analítica, McGraw-Hill Book Company, España, 1968.
- 31.- HARRISON, T.S.: Handbook of Analytical Control of Iron and Steel Production, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 32.- HOARSE, W. E.; E. S. HEDGES y B. T. K. BARRY: The Technology of Tinplate, Edward Arnold Publishers), pág. 38, 1965.
- 33.- HODGMAN, CHARLES D.; ROBERT C. WEAST, y SAMUEL M. SELBY: Chemical Rubber Publishing Co., 38a Ed., Cleveland, Ohio, 1956.
- 34.- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD: Methods for Determination of Phosphorus in Iron Ores, JIS M8216, Translated and Published by Japanese Standards Association, Japan, 1971.
- 35.- KIRK, RAYMOND E. y DONALD F. OTHMER: Enciclopedia de Tecnología Química, Vol. 8, 1a Ed., Union Tipográfica Editorial Hispano-América, México, 1962.
- 36.- KIRK y OTHMER: Encyclopedia of Chemical Technology, 3a Ed., Vol. 17, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 37.- KOLTHOFF, I. M.; E. B. SANDELL y E. J. MECHAN: Quantitative Chemical Analysis, 4a Ed., Macmillan, New York, 1969.
- 38.- LAITINEN, HERBERT A. y WALTER E. HARRIS: Chemical Analysis

2a Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1975.

- 39.- LEAL, ABRAHAM GARZA: Diagnóstico gráfico de Resultados Analíticos entre Laboratorios, Instituto Mexicano de Control de Calidad, A.C. México, págs. 157-171, 1976.
- 40.- LEE, J. D.: Concise Inorganic Chemistry, 2a Ed., D. Van Nostrand Company LTD, London, 1968.
- 41.- LEPP, HENRY: Geochemistry of Iron, Dowden, Huthinson & Ross, Inc., Vol. 18, Pennsylvania, págs. 168, 266, 1975.
- 42.- LUNDELL, G. E. F.; JAMES IRVIN HOFFMAN y H. A. BRIGHT: Chemical Analysis of Iron and Steel, John Wiley & Sons, New York, págs. 209-231, 1946
- 43.- MANUAL DE OPERACION Y GUIA DE PROGRAMACION (Para Calculadora Científica Programable HP-33E/33C), Hewlett-Packard Company, 1980.
- 44.- MCGRAW-HILL: Encyclopedia of Science and Technology, Vol. 10, McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.
- 45.- MEITTES, LOUIS: Handbook of Analytical Chemistry, 1a Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
- 46.- MELOAN, CLIFTON E. y ROBERT M. KISER: Problemas y Experimentos en Análisis Instrumental, 1a Ed., Editorial Reverté Mexicana, S.A., España, 1973.
- 47.- MERCK: Métodos Complexométricos de Valoración con Titriplex, 3a Ed., E. Merck, Alemania, pág. 56, 1971.
- 48.- MILLER, IRWIN y JOHN E. FREUND: Probabilidad y Estadística para Ingenieros, Editorial Reverté, S.A. México, 1973.
- 49.- MOLLER, THERALD: Análisis Cualitativo, Editorial Beta, Argentina, 1961.
- 50.- MOLLER, THERALD: Química Inorgánica, 3a Ed., Editorial Re-

- verté, S.A., México, págs. 503-597, 1961.
- 51.- PECSOK, ROBERT L. y L. DONALD SHIELDS: Métodos Modernos de análisis Químico, Editorial Limusa, México, 1977.
- 52.- PERKIN-ELMER: Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut, U. S. A. 1976.
- 54.- PERKIN-ELMER: Industrial Method Cook, Book, Perkin-Elmer, Norwalk Connecticut, U. S. A., 1968.
- 55.- PERKIN-ELMER MODEL 35 SPECTROPHOTOMETER, Coleman Instruments division, Illinois, 1978.
- 56.- PICKERING, W. F: Química Analítica Moderna, Editorial Reverté, S.A., España, 1976.
- 57.- PLUTCHIK, ROBERT: Fundamentos de Investigación Experimental, Harla, S.A. de C.V., 2a Ed., México, 1975.
- 58.- PROSKE, Dr. O. y Dr. F. ENSSLIN: Análisis de Metales, Toma de Muestras, Aguilar, España, 1966.
- 59.- REVISTA METAL CENIM, Vol. 4, 5 y 6, Núm. 6, (1968,1970).
- 60.- SCOTT, WILFRED W.: Standard Methods of Chemical Analysis, 5a Ed, Vol. 1, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1939.
- 61.- SIENKO, MICHELL J. y ROBERT A PLANE: Química, 2a Ed., Aguilar, España, 1964.
- 62.- SKOOG, DOUGLAS A. y DONALD M. WEST: Análisis Instrumental. Interamericana, México, 4a Imp., 1973.
- 63.- SKOOG, DOUGLAS A. y DONALD M. WEST: Fundamentos de Química Analítica, Vol 1 y 2, Editorial Reverté, S.A., España, 1970.
- 64.- SKOOG, DOUGLAS A. y DONALD M. WEST: Introducción a la Química Analítica, Editorial Reverté, S.A., España, 1978.

- 65.- SNELL, FOSTER DEE y CORNELIA T. SNELL: Colorimetric Methods of Analysis , 3a ED., D. Van Nostrand Company, Inc., New Yo-k, 1958.
- 66.- SNELL, FOSTER DEE y CORNELIA T. SNELL: Colorimetric Methods including photometric Methods, Vol. II A, Ed. Robert E. Kreiger Publishing Company, Huntington, N.Y., 1972.
- 67.- SNELL, FOSTER DEE y FRANK M. BIFFEN: Commercial Methods of Analysis, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1944.
- 68.- SNELL, FOSTER DEE y CLIFFORD L. HILTON: Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- 69.- SPIEGEL, MURRAY R.: Teoría y Problemas de Estadística, Serie de Compendios Schaum, Libros McGraw-Hill, México, 1969.
- 70.- SPIEGEL, MURRAY R.: Teoría y Problemas de Probabilidad y Estadística, Libros McGraw-Hill, México, 1978.
- 71.- STATISTIC APPLICATIONS (HP-33E), Hewlett-Packard Company, 1978.
- 72.- STEELE, DAVID: Química de los Elementos Metálicos, Ed. Alhambra, S.A. N° 66, de Exeda, Madrid, 1971.
- 73.- STROBELL, HOWARD A.: Instrumentación Química, Editorial Limusa, México, 1979.
- 74.- TREDWELL, F. D. y W. D. TREADWELL: Tratado de Química Analítica. Tomo II, Manuel Marín, Editor, 1941.
- 75.- VARIAN TECHTRON Manual de Operacion, Varfan, Techtron, Australia, 1972.
- 76.- WALTON, HAROLD F.: Principios y Métodos de Análisis Químicos 2a Ed., Editorial Reverté, S.A., México, 1964.
- 77.- WARD, R. G.: An Introduction to the Physical Chemistry of

Iron & Steel Making, Edward Arnold (Publishers) LTD, London
pags. 121-123.,1962.

- 78.- WILARD, HOBART H.; LYNNE L. MERRITT Jr. y JOHN A DEAN: Métodos Instrumentales de Análisis, 4a Ed., Compañía Ed. Continental, S.A., México, 1971.
- 79.- WINNACKER, KARL y ERNST WEINGAERTNER: Tecnología Química, Tomo VI, Editorial Gustavo Gili, S.A. México, 1957.
- 80.- YOUNG, ROLAND S.: Industrial Inorganic Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1953.
- 81.- ZIM, H. y P. SHAFFER: Reino Mineral, Ediciones Daimon, Manuel Tamayo, Barcelona, 1967.

