

**NORMA VENEZOLANA
MINERALES DE HIERRO Y PRODUCTOS
SIDERÚRGICOS. DETERMINACIÓN DE FÓSFORO POR
EL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL
VANADATO DE AMONIO**

**PROYECTO
1686(R)**

1 OBJETO

Esta Norma Venezolana contempla el método para la determinación cuantitativa de fósforo en los minerales de hierro, pellas de mineral de hierro y productos prerreducidos. El método es aplicable para un rango de concentración entre 0,003 % a 2 % (p/p) en fósforo.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión se recomienda, a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

COVENIN 1240:2000 Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Determinación de la humedad higroscópica en muestras para análisis químicos.

COVENIN 3482-1:1999 Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Vocabulario. Parte 1: Terminología para mineral de hierro y reducción directa

COVENIN 3616:2000 (ISO 10835:2000) Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Hierro de reducción directa. Muestreo y preparación de muestras. Métodos manuales para pellas y HRD

COVENIN 3617:2000 (ISO 3082) Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Métodos de muestreo y preparación de muestras.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta Norma Venezolana se aplican las definiciones indicadas en la norma COVENIN 3482-1 y las siguientes:

3.1 Fósforo (P)

Elemento químico, de número atómico 15, presente en bajos porcentajes en los minerales de hierro, siendo considerado como una impureza.

3.2 Productos prerreducidos

Son todos aquellos materiales ferrosos que se generan a partir de un proceso de Reducción Directa, por ejemplo briquetas o hierro esponja.

3.3 Método espectrofotométrico

Este método de análisis se basa en el hecho de que las distintas sustancias absorben radiación a una longitud de onda dada, en magnitudes diferentes, siendo esta absorción proporcional a la concentración de cada sustancia.

4 SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Los símbolos y abreviaturas utilizados en esta norma, son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1 Símbolos

Designación	Símbolo	Unidad de medida
Fósforo	P	% (p/p)
Peso de muestra	m	g
Volumen	V	ml, L
Absorbancia	Abs	Unidades de Absorbancia
Longitud de onda	λ	nm

5 RESUMEN DEL ENSAYO

El método descrito en esta norma consiste en disolver la muestra en ácido, separar la sílice insoluble, tratar la solución con vanadato de amonio y acomplejar con molibdato de amonio. Como los ácidos complejos formados con ácido vanadomolibdico tienen colores amarillos intensos, se puede leer la absorbancia del mismo, en un espectrofotómetro, usando un rango de longitud de onda entre 460 nm y 480 nm.

6 EQUIPO DE ENSAYO

6.1 Aparatos y materiales

6.1.1 Espectrofotómetro de Absorción UV-visible, diseñado para medir lecturas de absorbancia entre rangos de longitud de onda de 460 nm y 480 nm.

6.1.2 Baño de arena y/o plancha de calentamiento.

6.1.3 Papel de filtro de poro medio

6.1.4 Balanza analítica, con una resolución de 0,1 mg.

6.2 Reactivos

NOTA 1: Se deben utilizar en todas las pruebas productos químicos grado analítico (PA). Se pueden utilizar otros reactivos siempre y cuando se compruebe que son lo suficientemente puros como para permitir su uso sin disminuir la exactitud de la determinación.

A menos que se indique lo contrario, se utilizará agua destilada o de similar pureza.

6.2.1 Ácido clorhídrico (HCl), concentrado.

6.2.2 Ácido nítrico (HNO₃), concentrado.

6.2.3 Ácido perclórico (HClO₄), concentrado

6.2.4 Solución de vanadato de amonio (NH₄VO₃), 2,35 g/L.

Pesar 2,35 g de metavanadato de amonio y disolverlo en 500 ml de agua hirviendo, una vez que la sal esté disuelta, añadir 20 ml de ácido nítrico (1:1) ó 14 ml de ácido perclórico, enfriar y aforar hasta 1 L.

6.2.5 Solución de molibdato de amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O], 100 g/L.

Disolver 100 g de heptamolibdato de amonio en 600 ml de agua recién hervida, diluir hasta 1 L.

6.2.6 Solución de ácido clorhídrico con cloruro estannoso (Solución Estannosa)

Disolver 25,0 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 2,5 L de HCl concentrado, y mezclar hasta obtener total disolución.

6.2.7 Solución estándar de fósforo, 100 mg/L

Disolver 0,2197 g de difosfato de potasio (KH_2PO_4), secado a 110 °C hasta peso constante, en agua destilada, en un balón aforado de 500 ml y diluir a la marca. También pueden utilizarse soluciones comerciales ya preparadas.

6.2.9 Solución de 10 ppm de fósforo.

Transferir 100 ml de la solución patrón de 100 ppm de Fósforo a un vaso de 500 ml. Agregar 150 ml de HClO_4 concentrado y 100 ml solución de Metavanadato de Amonio. Agitar hasta homogeneizar totalmente. Transferir la solución a un balón de capacidad 1 L y aforar. Guardar en un frasco adecuado.

6.2.10 Óxido férrico (Fe_2O_3) o hierro electrolítico, libre de fósforo (Trazas de fósforo).

6.2.11 Soluciones para el trazado de la curva de calibración

Colocar en seis o más vasos de precipitado de capacidad 150 ml, 0.7000 g de hierro electrolítico u óxido férrico libre de fósforo (equivalente al tenor de mineral de hierro), y a cada una de las muestras, aplicar el proceso de digestión ácida (punto 7.3). Preparar seis o más balones aforados de 100 ml y transferir cuantitativamente con pipetas volumétricas las alícuotas de la solución patrón de 100 ppm de fósforo, para formar soluciones en el siguiente rango de concentración: desde 0 ppm hasta 25 ppm de fósforo (de acuerdo al ejemplo de la tabla 2). Identificar cada uno de los balones con las concentraciones en ppm correspondientes. Agregar a cada balón con las alícuotas correspondientes la solución de hierro electrolítico, aforar con agua destilada y agitar bien hasta homogeneizar.

Tabla 2. Alícuotas de solución estándar de fósforo para la construcción de la curva de calibración

Contenido de óxido férrico (g)	Alícuota solución estándar (ml)
0,7	0
0,7	5
0,7	10
0,7	15
0,7	20
0,7	25

También puede utilizarse material de referencia certificado ó patrones secundarios (en los cuales se ha determinado el valor de consenso) de similares características a ser analizados, en este caso puede realizarse los cálculos a través del método de comparación o por regresión lineal.

7 PROCEDIMIENTO

7.1 Muestra

Para el análisis, se debe usar una muestra con tamaño de partícula menor a 150 μm , tomada y preparada de acuerdo con la norma COVENIN 3616 (ISO 10835) o la norma COVENIN 3617 (ISO 3082).

7.2 Peso de muestra

Se pesa, con una precisión de 0,2 mg, 1.0000 g de muestra y se transfiere cuantitativamente a un vaso de precipitado de capacidad adecuada.

7.3 Descomposición de la muestra

Agregar 25 ml de ácido clorhídrico concentrado, cubrir el vaso de precipitado con un vidrio de reloj y calentar hasta disolución completa de la muestra, agregando más ácido clorhídrico si es necesario. Agregar 1 ml de ácido nítrico concentrado y se lleva cuidadosamente a sequedad.

NOTA 2: Para muestras de difícil descomposición, es importante utilizar 25 ml de solución estannosa y calentar hasta disolución total, agregar 1 ml de ácido nítrico concentrado y llevar cuidadosamente a sequedad en un baño de arena.

Enfriar y agregar 15 ml de ácido perclórico y calentar hasta la aparición de humos blancos densos y la solución cambie ligeramente a amarillo, enfriar hasta completa desaparición de los humos blancos y formación de un complejo de color blanco.

NOTA 3: El tratamiento con ácido perclórico no debe efectuarse a sequedad, para evitar pérdida de acidez y prevenir que, al agregar el molibdato de amonio, se forme un precipitado difícil de disolver aún con fuerte agitación.

Enfriar la solución y añadir 10 ml de solución de vanadato de amonio, calentar suavemente hasta disolución de las sales presentes.

Enfriar y adicionar agua destilada, filtrar con papel de filtro adecuado. Lavar el recipiente y el papel de filtro, conteniendo el residuo, por lo menos 5 veces con agua. Recoger el filtrado en un balón aforado de 100 ml, enrasar y agitar.

Transferir dos alícuotas de 20 ml, con una pipeta volumétrica, y se añade a un vaso de precipitado de 50 a 150 ml de capacidad (o a una celda fotométrica de capacidad similar); se añade 2,5 ml de solución de molibdato de amonio, a uno de los vasos o celdas fotométricos y 2,5 ml de agua destilada al otro vaso o celda (Representa el blanco), agitar bien para homogeneizar la solución y medir la absorbancia transcurrido un tiempo aproximadamente de ½ hora; a una longitud de onda entre 460 nm a 480 nm, y se determina mediante la curva de calibración trazada según 7.4, la concentración correspondiente de fósforo, se expresa en % (p/p), o a través del método de comparación.

7.4 Trazado de la curva de calibración

Se debe medir la absorbancia de cada solución, preparada según el punto 6.2.10, a una longitud de onda fijada, usando un blanco como referencia y corrigiendo los valores con el valor de la solución que no contiene fósforo. Se grafica la absorbancia neta vs concentración, expresada en % (p/p) de fósforo, presente en cada solución.

NOTA 4: La curva de calibración es verificada cada cierto tiempo, de acuerdo con el criterio y uso del método, con materiales de referencia y la solución de 10 ppm de fósforo.

Preparar una curva de calibración graficando las absorbancias corregidas en el eje de las "Y" y la concentración de cada uno de los puntos en el eje de las "X".

$$Y (\text{Abs}) = B \times \text{Conc} + A$$

Y: Absorbancia

B: Pendiente de la recta

A: Intercepto

Conc: Concentración

Calcular el coeficiente de correlación, la pendiente y el punto de corte

7.5 Método de comparación

Si se conoce el valor aproximado de fósforo en la muestra, puede tratarse un estándar primario, de contenido similar al de la muestra, y leer simultáneamente las absorbancias de cada solución, a una longitud de onda entre 460 nm y 480 nm.

8 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

8.1 El contenido de fósforo, determinado según 7.5, es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\% P = \frac{[P]_{MRC} \times (Abs_{mua} - Abs_{blco})}{(Abs_{MRC} - Abs_{blco})}$$

Donde:

%P es el contenido de fósforo en la muestra, expresado como % (p/p)

[P]_{MRC} es el contenido de fósforo en el MRC, expresado como % (p/p).

Abs_{mua} es la absorbancia de la muestra, expresada en unidades de absorbancia

Abs_{MRC} es la absorbancia del MRC expresada en unidades de absorbancia

Abs_{blco} es la absorbancia del blanco, expresado en unidades de absorbancia

8.2 Si el contenido de fósforo es determinado según el punto 7.4, el valor se obtendrá directamente mediante el intercepto de la absorbancia neta obtenida con la muestra y la curva de calibración, o a partir de la ecuación de la recta y el valor de absorbancia neta.

9 INFORME

El informe debe incluir como mínimo lo siguiente:

9.1 Ensayo realizado según la norma COVENIN 1686.

9.2 Fecha de realización del ensayo.

9.3 Identificación de la muestra.

9.4 Resultados del ensayo

9.5 Observaciones

9.6 Nombre del analista

BIBLIOGRAFÍA

Procedimientos internos de Laboratorios pertenecientes a las empresas nacionales del sector.

Chemical Methods of rock analysis. Second edition (1975).

Participaron en la revisión de esta norma: Correa, Kleyjarh;; Flores, Luis; Marquez, Magalys; Mata, Madeleine;; Pacheco, Felix; Antonio Vera.