

Norma Venezolana COVENIN



2600-89

**Carbón. Determinación del contenido de cloro.
Método del electrodo selectivo de ion.**

CDU 662.749.661.41

ISBN 980-06-0421-9

TRAMITE

COMISION TECNICA CTXIV: CARBON

COORDINADORA: ING. INES CONDE

PARTICIPANTES

ENTIDAD

REPRESENTANTE

ALCASA

JOSE SANTAMARIA

CICASI

ROSANA GONZALEZ

SIDOR

NIEVES LEOMBRUNO
JESUS MARCANO

DISCUSION PUBLICA:

FECHA DE ENVIO: 12-04-89

DURACION: 45 DIAS

FECHA DE APROBACION POR LA COMISION: 30-06-89

FECHA DE APROBACION POR LA COVENIN 02-08-89

NORMA VENEZOLANA
CARBON
DETERMINACION DEL CONTENIDO
DE CLORO.
METODO DEL ELECTRODO SELECTIVO DE ION

COVENIN
2600-89

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

- COVENIN 1962-82 Determinación de humedad total.
- COVENIN 1709-81 Carbón. Análisis inmediatos y elementales. Expresión de resultados en diferentes bases.

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma Venezolana establece el método de ensayo para determinar el contenido total de cloro en carbón.

3 RESUMEN DEL ENSAYO

El contenido total de cloro se determina por combustión de una muestra previamente pesada, en una bomba de oxígeno que contiene una base diluida, la cual absorbe los vapores de cloro. El contenido de la bomba se lava con agua dentro de un vaso de precipitado y se le adiciona un ajustador iónico fuerte, el cloro se determina con un electrodo selectivo de cloruro.

4 EQUIPOS

4.1 BOMBA DE COMBUSTION

4.1.1 Construida de materiales que no sean afectados por los productos o procesos de combustión.

4.1.2 Debe estar diseñada para que todos los productos líquidos de la combustión puedan ser recuperados por lavados de la superficie interna.

4.1.3 No debe permitir escape de gas durante el ensayo.

4.1.4 Debe ser capaz de soportar una presión hidrostática de ensayo de 20 MPa a temperatura ambiente sin someterla a su límite elástico.

4.2 BANO DE AGUA

4.2.1 Un envase de tamaño suficiente para contener la bomba de combustión y el agua fría para disipar el calor generado durante el proceso de combustión.

4.2.2 El envase debe ser diseñado para permitir un movimiento constante del agua alrededor de la bomba de combustión.

4.3 CRISOLES DE COMBUSTION

De platino, cuarzo o una adecuada aleación metálica.

4.4 ALAMBRE DE ENCENDIDO

De aleación cromo-níquel o de platino, de 100 mm de largo.

4.5 CIRCUITO DE ENCENDIDO

Se requiere de corriente directa o alterna de 6 a 16V, para propósitos de ignición con un amperímetro o piloto en el circuito para indicar que la corriente está fluyendo.

Precaución:

El interruptor del circuito de ignición debe ser de presión de doble contacto, normalmente abierto, excepto cuando el operador lo presione el tiempo necesario para encender la carga.

4.6 BALANZA ANALITICA

Con una sensibilidad de 0,1 mg.

4.7 MEDIDOR DE ION

Un potenciómetro con una escala en milivoltio y una sensibilidad de 0,1 mV, adecuados para determinaciones por el método de adición de estándar.

4.8 ELECTRODO SELECTIVO DE CLORURO

Con un electrodo de referencia adecuado.

4.9 PIPETA DE 100 ml

4.10 BALON VOLUMETRICO DE 100 ml y 1000 ml

4.11 VASOS DE PRECIPITADO DE 100 ml y 150 ml

4.12 HORNO TIPO MUFLA

5 REACTIVOS

Todos los reactivos deben ser grado analítico.

5.1 AGUA

Libre de iones, de alta pureza y baja conductividad específica.

5.2 SOLUCION AJUSTADORA DE FUERZA IONICA (5 M)

Se disuelven 42,5 g de nitrato de sodio (NaNO_3), en 100 ml de agua.

5.3 SOLUCION DE CARBONATO DE SODIO (Na_2CO_3) al 2%.

Se disuelven 2,0 g de carbonato de sodio en 100 ml de agua.

5.4 SOLUCION ESTANDAR A DE CLORURO ($1000 \mu\text{g/ml}$)

Se disuelven 1,6486 g de cloruro de sodio (NaCl) en agua y se diluyen a 1 l. El cloruro de sodio se debe secar por 1 h a 105°C y se enfría a temperatura ambiente en un desecador antes de pesarlo.

5.5 SOLUCION ESTANDAR B DE CLORURO, $100 \mu\text{g/ml}$.

Se diluyen en agua 10,0 ml de solución estandar A de cloruro a 100 ml en un balón volumétrico.

5.6 OXIGENO

Libre de materia combustible y de 99,5% de pureza.

6 PREPARACION DE LA MUESTRA

6.1 La muestra a ensayar consiste en carbón seco al aire, que debe ser pulverizado hasta pasar al cedazo COVENIN $250 \mu\text{m}$ (N 60).

6.2 Se determina simultáneamente la humedad a la muestra de ensayo según la Norma Venezolana COVENIN 1962.

7 PROCEDIMIENTO

7.1 COMBUSTION DE LA MUESTRA

7.1.1 Se mezcla a fondo la muestra de ensayo. Se pesa cuidadosamente $1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$ dentro de un crisol previamente calcinado en el cual se va a realizar la combustión.

NOTA 1: Para muestras con más de un 5% de azufre, el peso de carbón se debe reducir a $0,5 \pm 0,1 \text{ g}$ para asegurar que todos los vapores ácidos producidos en el proceso de combustión sean retenidos cuantitativamente en la solución.

7.1.2 Se transfieren 5 ml de solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 2% dentro de la bomba de combustión. Se une el alambre a los electrodos de la bomba. Se coloca el crisol con la muestra dentro del soporte del electrodo de la bomba y se coloca el alambre de forma que toque justamente la superficie de la muestra.

7.1.3 Se ensambla normalmente la bomba y se carga con oxígeno a presión entre 2 y 3 MPa (20 y 30 atm). Si el oxígeno excediera la presión especificada no se debe realizar la combustión. En este caso se separa la conexión, se descarga la bomba y desecha la muestra.

Precaución: El peso de la muestra de carbón y la presión admitida de oxígeno a la bomba no debe exceder las recomendaciones del fabricante de ésta.

Se deben inspeccionar cuidadosamente las partes de la bomba después de cada uso y chequear frecuentemente las roscas en la cerradura principal. Reemplazar las partes agrietadas o significativamente desgastadas.

Se debe suministrar lentamente oxígeno dentro de la bomba para evitar expulsión de polvo de material del crisol.

No se debe encender la bomba si se ha llenado con oxígeno hasta más de 3 MPa de presión, si se ha bajado la bomba o si hay evidencia de escape de gas cuando se sumerge la bomba en el baño de agua.

7.1.4 Se coloca la bomba en un baño de agua fría en circulación. Se presiona el interruptor del circuito de ignición para quemar la muestra. Se deja la bomba en agua fría por 15 min para permitir enfriamiento y absorción de los vapores solubles dentro de la bomba.

7.1.5 Se remueve la bomba y se libera la presión a una velocidad uniforme, en un tiempo no menor de 2 min.

7.1.6 Se examina el interior de la bomba, si hay depósitos de hollín o material sin quemar por los alrededores se rechaza el ensayo.

7.1.7 Se lavan la bomba, los electrodos y el crisol dentro de un vaso de precipitado de 100 ml, teniendo la precaución de que los lavados no sobrepasen 90 ml.

7.2 DETERMINACION DEL CLORO

7.2.1 Se adicionan 2 ml de la solución ajustadora de fuerza iónica y se lleva el volumen a 100 ml con agua, se transfiere a un vaso de precipitado de 250 ml.

NOTA 2: Para una respuesta uniforme del electrodo todas las soluciones se deben medir a temperatura ambiente.

La respuesta del electrodo se altera si la membrana está sucia o rayada, se recomienda pulir la membrana del electrodo, antes de usarla.

7.2.2 Se determina el potencial de la solución con el electrodo selectivo de cloruro.

7.2.3 Se adicionan 10,0 ml de solución estándar B de cloruro a un vaso de precipitado y de nuevo se determina el potencial.

7.2.4 Se determina el contenido de cloro en la solución de muestra como el cambio de potencial (ΔE) resultante al adicionar la solución estándar B de cloruro.

7.2.5 Se determina un blanco con el ensayo usando la misma cantidad de todos los reactivos y siguiendo todos los pasos del procedimiento.

7.3 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DEL ELECTRODO

7.3.1 Se adicionan 100 ml de solución estándar de concentración C_1 con una pipeta a un vaso de precipitado de 150 ml.

7.3.2 Se adicionan 2 ml de la solución ajustadora de fuerza iónica.

7.3.3 Se agita la solución y cuando los electrodos den lectura continua, se registra ésta como E_1 .

7.3.4 Se repite lo indicado en el punto 7.3.2 con una segunda solución de concentración C_2 , preferiblemente $C_2 = 10 C_1$ y no debe ser menor que $2 C_1$.

7.3.5 Se repite lo indicado en los puntos 7.3.2 y 7.3.3 y se registra la lectura continua como E_2 .

8 EXPRESION DE RESULTADOS

8.1 El contenido de cloro en la muestra se calcula por la siguiente fórmula:

$$C_m = \frac{C_s \times V_m}{M}$$

C_m = Contenido de cloro en la muestra, expresado en $\mu\text{g/g}$ (ppm).

C_s = Contenido de cloro en la solución, expresado en $\mu\text{g/g}$ (ppm), (Ver punto 8.2).

V_m = Volumen de la solución de muestra, expresado en ml.

M = Masa de muestra, expresada en g.

8.2 El contenido de cloro en solución de muestra se calcula por la siguiente fórmula:

$$C_s = \frac{V_s C_{se}}{\left[\left(V_s \text{ antilog } \left[\frac{\Delta E}{S} \right] \right) \left(\frac{V_s}{V_m} + 1 \right) - 1 \right]} - C_B$$

Donde:

C_s = Contenido de cloro en la solución de muestra, expresado en $\mu\text{g/g}$ (ppm).

V_s = Volumen de solución estándar añadido, expresado en ml.

C_{se} = Concentración de la solución estándar B, expresada en $\mu\text{g/g}$.

ΔE = Cambio de potencial, expresado en mV.

S = Constante del electrodo, expresada en mV.

C_B = Concentración del blanco, expresada en $\mu\text{g/g}$.

8.3 La constante del electrodo se calcula por la siguiente fórmula:

$$S = \frac{E_1 - E_2}{\log C_1 - \log C_2}$$

Donde:

- S = Constante del electrodo, expresada en mV.
- E₁ = Lectura del potencial inicial, expresada en mV.
- E₂ = Lectura del potencial final, expresada en mV.
- C₁ = Concentración de solución estándar para determinar potencial inicial.
- C₂ = Concentración de solución estándar para determinar potencial final.

9 INFORME

El informe debe contener como mínimo lo siguiente:

- 9.1 Ensayo realizado según la Norma Venezolana COVENIN 2600.
- 9.2 Fecha de realización del ensayo.
- 9.3 Nombre de la persona que realizó el ensayo.
- 9.4 Identificación de la muestra.
- 9.5 Contenido de cloro, expresado en µg/g (ppm).
- 9.6 Observaciones.

10 PRECISION Y EXACTITUD

La precisión relativa de este método de ensayo para la determinación de cloro cubre el rango de concentración de 220 a 2100 µg/g.

10.1 REPETIBILIDAD

La diferencia en valor absoluto entre dos resultados de ensayos consecutivos, llevados a cabo con la misma muestra en el mismo laboratorio por el mismo analista, usando los mismos aparatos, el intervalo de repetibilidad I (r) no debe exceder más del 5% de los valores pareados (nivel de confianza 95%). Cuando se encuentre que el intervalo de repetibilidad se excede, se duda de los resultados de uno o ambos ensayos. El intervalo de repetibilidad puede ser determinado usando la siguiente ecuación:

$$I (r) = 48,4 + 0,13 \bar{X}$$

Donde:

\bar{X} = Es el promedio de dos resultados de ensayo.

NOTA 3: Esta ecuación se aplica a distribuciones relativas de mediciones que son expresadas como un porcentaje y se deriva de una evaluación estadística de los resultados de intercambios.

EJEMPLO: Análisis duplicados para cloro dan valores de 1014 $\mu\text{g/g}$ y 1046 $\mu\text{g/g}$. El valor promedio de cloro de los análisis duplicados es 1030 $\mu\text{g/g}$ y el intervalo de repetibilidad $I (r)$ calculado es 85 $\mu\text{g/g}$. La diferencia entre los dos valores es 32 $\mu\text{g/g}$ y no debe exceder el $I (r)$ de 85, entonces, estos dos valores son aceptables a un 95% de nivel de confianza.

10.2 REPRODUCIBILIDAD

La diferencia en valor absoluto de determinaciones duplicadas, llevadas a cabo en diferentes laboratorios en muestras representativas preparadas del mismo lote después de la última etapa de reducción, el intervalo de reproducibilidad $I (R)$ no debe exceder más del 5% de los valores pareados (nivel de confianza, 95%). Cuando se encuentre que el intervalo de reproducibilidad se excede, se duda de los resultados de uno o ambos ensayos. El intervalo de reproducibilidad puede ser determinado usando la siguiente ecuación:

$$I (R) = 200 + 0,23 \bar{X}$$

Donde:

\bar{X} = Es el promedio de dos resultados (Ver Nota 3).

EJEMPLO: Análisis duplicados para cloro en un laboratorio tiene un valor promedio de 1083 $\mu\text{g/g}$ y un valor de 1280 $\mu\text{g/g}$ fue obtenido en un laboratorio diferente.

El valor promedio de cloro entre los laboratorios es 1181 $\mu\text{g/g}$, el $I (R)$ calculado es 472 $\mu\text{g/g}$ y el valor de la diferencia entre laboratorios es 197 $\mu\text{g/g}$. Como éste es menor que el $I (R)$ estos valores son aceptables a un nivel de confianza de 95%.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM D 4208-83 Standard Test Method for TOTAL CHLORINE IN COAL BY THE OXYGEN BOMB COMBUSTION/ION SELECTIVE ELECTRODE METHOD.
American Society for Testing and Materials. Part 26. 1984. Easton, Md. USA.