



SECRETARIA DE COMERCIO

Y

FOMENTO INDUSTRIAL

NORMA MEXICANA

NMX-B-016-1982

ANALISIS DE LAS CENIZAS DE CARBON Y COQUE

ANALYSIS OF COAL AND COKE ASH

DIRECCION GENERAL DE NORMAS

PREFACIO

En la elaboración de esta Norma participaron las siguientes empresas e instituciones:

- CANACERO
- MATERIALES PARA FUNDICION, S.A.
- CONSEJO DE RECURSOS MINERALES
- INSTITUTO DE GEOLOGIA DE LA UNAM

INDICE

- 1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN
- 2 REFERENCIAS
- 3 PRINCIPIO DEL METODO
- 4 REACTIVOS Y MATERIALES
- 5 APARATOS
- 6 PREPARACION DE LAS CENIZAS DE CARBON Y COQUE
- 7 DETERMINACIONES
- 8 PRECISION Y REPETIBILIDAD
- 9 BIBLIOGRAFIA

ANALISIS DE LAS CENIZAS DE CARBON Y COQUE

ANALYSIS OF COAL AND COKE ASH

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma Mexicana establece el método que se emplea para determinar los compuestos más comunes en las cenizas de carbón y coque. Los componentes mayores que se determinan son los siguientes:

Bióxido de silicio	(SiO ₂)
Bióxido de aluminio	(Al ₂ O ₃)
Oxido férrico	(Fe ₂ O ₃)
Bióxido de fósforo	(P ₂ O ₅)
Oxido de calcio y óxido de magnesio	(CaO) y (MgO)
Oxido de sodio y óxido de potasio	(Na ₂ O) y (K ₂ O)

1.2 La determinación del azufre en las cenizas de carbón debe efectuarse de acuerdo a lo indicado en la Norma Mexicana NMX-B-023.

2 REFERENCIAS

Esta Norma se complementa con la Norma Mexicana vigente:

NMX-B-023 "Determinación del azufre en las cenizas del carbón".

3 PRINCIPIO DEL METODO

3.1 El carbón o coque que se va a analizar, se hace cenizas empleado condiciones normales y se calcina hasta peso constante. De las cenizas se preparan dos soluciones: La solución A se obtiene fundiendo las cenizas con hidróxido de sodio (NaOH) seguida de una disolución final en ácido clorhídrico (HCl) diluido. La solución B, se prepara por descomposición de las cenizas con ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico (HNO₃). La solución A, se usa para el análisis del bióxido de silicio (SiO₂) y del bióxido de aluminio (Al₂O₃) y la solución B, se usa para los otros elementos.

3.2 Las dos soluciones se analizan por medio de una combinación de los siguientes métodos: a) El espectrofotométrico se emplea para analizar el bióxido de silicio (SiO₂), bióxido de aluminio (Al₂O₃), óxido férrico (Fe₂O₃), bióxido de titanio (TiO₂) y pentóxido de fósforo (P₂O₅). b) Titulación quelatométrica se emplea para analizar óxido de calcio y óxido de magnesio (CaO y MgO) y c) Flamometría se emplea para analizar

óxido de sodio y óxido de potasio (Na_2O y K_2O). Para una guía general, de los métodos y procedimientos usados para cada determinación véase la figura 1.

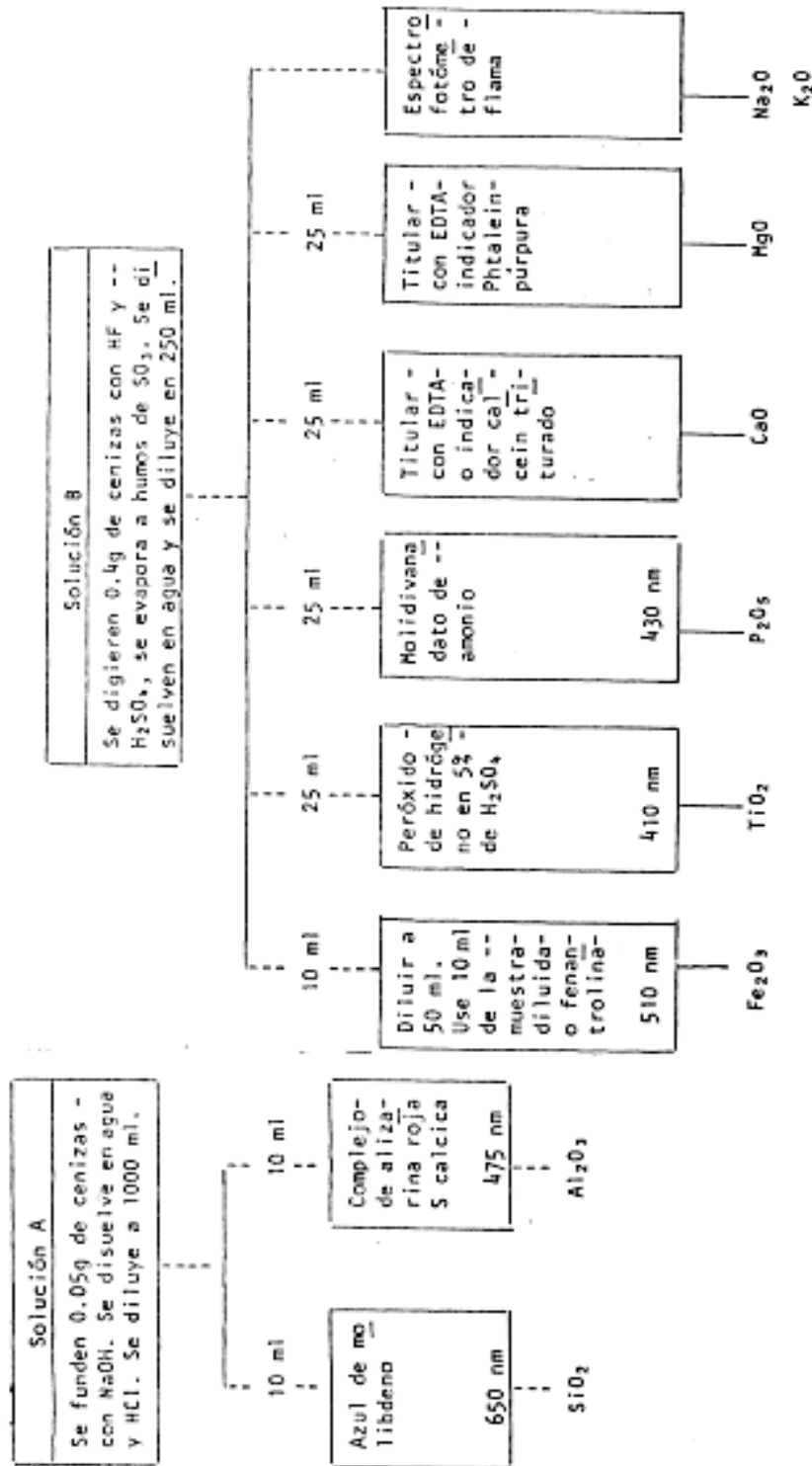


FIGURA 1.- Método para una determinación rápida de las cenizas de carbón y coque.

4 REACTIVOS Y MATERIALES

4.1 Pureza de los reactivos

En todas las pruebas deben usarse reactivos químicamente puros.

4.2 Agua

A menos que se indique otra cosa en todas las determinaciones que se emplee agua, ésta debe ser destilada o de una pureza equivalente.

4.3 Acido clorhídrico (HCl 1:1)

Se mezcla un volumen de ácido clorhídrico (HCl) concentrado (peso específico 1.19) con un volumen de agua.

4.4 Acido fluorhídrico (HF) concentrado (peso específico 1.15).

4.5 Feldespato sódico

Debe contener 65.2% de bióxido de silicio y bióxido de aluminio (SiO_2) y 20.5% (Al_2O_3). Este reactivo solamente se emplea con el fin de preparar una muestra patrón.

4.6 Acido nítrico (HNO_3) concentrado (peso específico 1.52).

4.7 Pelets de hidróxido de sodio (NaOH).

4.8 Acido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1

Se mezcla cuidadosamente (con agitación) un volumen de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , peso específico 1.84) en un volumen de agua.

4.9 Procedimiento

4.9.1 Los métodos descritos se emplean para muestras con contenidos de cenizas típicas; de cualquier forma, pueden ser preferibles las diluciones o alícuotas diferentes a las especificadas con el fin de obtener concentraciones adecuadas, para intensidades apropiadas para varios constituyentes. Los colores desarrollados como se especifican son fijos, a menos que se indique otra cosa. Todos los métodos que se describen son para una muestra, pudiendo ser procesados un grupo de 10 o más muestras al mismo tiempo. Cada paso numerado debe completarse para el grupo de muestras que se está analizando, antes de continuar con el siguiente paso.

4.9.2 Solución A, para determinar bióxido de silicio (SiO_2) y bióxido de aluminio (Al_2O_3).

4.9.2.1 Se pesan 0.0500 gramos de muestra y se transfieren a un crisol de níquel de 50 centímetros cúbicos de capacidad. Se agregan 1.5 gramos de hidróxido de sodio (NaOH), se tapa el crisol y se calienta con gas hasta fundir el hidróxido de sodio NaOH. Agitar de vez en cuando para asegurarse que no flotan partículas de la muestra en la

superficie fundida. Se continúa el calentamiento por aproximadamente 5 minutos hasta una fusión roja; se quita el crisol de la flama y se agita la fusión mientras se enfría la capa de la pared del crisol. Se agregan aproximadamente 25 cm³ de agua a la fusión y se deja reposar durante una hora como mínimo o toda la noche si es conveniente. Se vacía el contenido del crisol a un vaso de 600 cm³, que contenga 400 cm³ de agua y 20 cm³ de ácido clorhídrico (HCl) (1:1). (No se debe permitir que el ácido esté en contacto con el crisol de níquel). Con un gendarme de hule se remueve cualquier residuo del crisol y se lava dentro de un vaso. Se limpia un matraz volumétrico de 1000 cm³, con ácido clorhídrico (HCl 1:1), se enjuaga con agua y se transfiere la solución del vaso al matraz. Se diluye con agua a la marca y se mezcla.

4.9.2.2 Solución estándar para determinar bióxido de silicio (SiO₂) y bióxido de alumina (Al₂O₃)

Se preparan en duplicado, soluciones estándar en la misma forma que la indicada en el inciso 4.9.2.1, usando porciones de 0.0500 g del feldespato sódico. También se prepara una solución en blanco como se indicó en 4.9.2.1, pero omitiendo el feldespato sódico. Se almacenan ambas soluciones, (la estándar y el blanco) en botellas de plástico.

4.9.3 Solución B, para determinar óxido férrico (Fe₂O₃), bióxido de titanio, (TiO₂) pentóxido de fósforo (P₂O₅) óxido de calcio (CaO) óxido de magnesio, (MgO) óxido de sodio (Na₂O) y de potasio (K₂O).

4.9.3.1 Se tratan 0.400 ± 0.0005 gramos de muestra en un crisol de platino de 30 cm³ con 3 cm³ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1+1) y 10 cm de ácido fluorhídrico (HF).

Se evapora en un baño de aire hasta que se elimine la mayoría del ácido fluorhídrico (HF), se agrega un cm³ de ácido nítrico (HNO₃), y se continúa calentando hasta producir humos abundantes de trióxido de azufre (SO₃). Se enfría el contenido de crisol, se agrega agua para disolver los residuos y se digiere por media hora en un baño de aire. Se transfiere el contenido a un matraz volumétrico de 250 cm³. Se enfría a temperatura ambiente, se diluye a la marca y se mezcla (véase 4.9.3.2). También se prepara una solución en blanco B, omitiendo la muestra (véase 4.9.2.1). Debido a la posible contaminación de álcalis del vidrio del matraz; se deben determinar el mismo día que se preparó la solución B, el sodio y el potasio, o se toman con una pipeta 25 cm³ y se almacena en una botella de plástico.

4.9.3.2 Aún cuando algunas de las muestras con altos contenidos en calcio, posiblemente no se disuelvan durante la digestión en el crisol, normalmente se disuelve en una nueva dilución. En algunas muestras puede quedar una pequeña cantidad de sulfato de bario insoluble. El cual tiende a asentarse y no interferir con la determinación de los constituyentes. Si están presentes algunos residuos apreciables se puede filtrar en otro matraz de 250 cm³ antes de diluir finalmente a la marca.

5 APARATOS

5.1 Se debe emplear una balanza, con una sensibilidad a 0.1 mg

5.2 Crisoles

Deben usarse crisoles de níquel con una capacidad de 50 cm³ para la fusión de las cenizas con hidróxido de sodio (NaOH) y crisoles de platino de 30 cm³ para la descomposición de las cenizas con ácido fluorhídrico (HF).

5.3 Flamómetro

5.4 Mufla

Deben usarse una mufla calentada eléctricamente, con buena circulación de aire y capaz de mantener una temperatura de aproximadamente 1023°K (750°C).

5.5 Espectrofotómetro con una región visible de 380 a 780 nm de longitud de onda.

6 PREPARACION DE LAS CENIZAS DE CARBON Y COQUE

6.1 Procedimiento

Se preparan de 3 a 5 gramos de cenizas de carbón o coque perfectamente mezcladas las cuales deben pasar la criba de 250 µm. Se esparce el carbón o coque formando una capa no mayor de 6 mm de altura, en un plato de arcilla o de porcelana. Se coloca en una mufla fría y se calienta gradualmente de tal manera que se alcancen 773°K (500°C) en una hora y 1023°K (750°C) en dos horas. Se calcinan hasta peso constante (± 0.001 gramos véase 6.2) a 1023°K (750°C). Se dejan enfriar las cenizas, se transfieren a un mortero de ágata y se trituran hasta que pase la criba de 150 µm. Se recalcan las cenizas a 1023°K (750°C) por una hora, se enfrían rápidamente, e inmediatamente se pesan las porciones para análisis. Si las muestras se almacenan, se recalcan las cenizas al mismo tiempo que la otra muestra por analizar, (pesada aparte), antes de pesar o determinar la pérdida. Se deben mezclar perfectamente las muestras antes de pesarlas.

6.2 Si se presenta problemas para hacer cenizas al coque, éste puede ser calcinado a peso contante, a una temperatura que no exceda de 1223°K (950°C).

7 DETERMINACIONES

7.1 Determinación del bióxido de silicio (SiO₂)

7.1.1 Reactivos

7.1.1.1 Solución de molibdato de amonio (7.5 g/100 cm³)

Se disuelven 7.5 gramos de molibdato de amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] en 75 cm³ de agua. Se agregan 10 cm³ de H₂SO₄ (1+1) y se diluye a 100 cm³. Se almacena en una botella de plástico.

7.1.1.2 Solución reductora

Se disuelven 0.7 gramos de sulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 10 cm^3 de agua. Se agregan 0.15 gramos de ácido de uno amino-2-naftol-4-sulfónico, se agita hasta disolución. Se disuelven 9.0 gramos de metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) en 90 cm^3 de agua, se agrega esta solución a la anterior y se mezcla. Se almacena en una botella de plástico. A menos que esta solución sea recién preparada, se deben verificar sus propiedades de reducción contra un estándar conocido.

7.1.1.3 Solución de ácido tartárico (10% en agua) se almacena en una botella de plástico.

7.1.2 Procedimiento

7.1.2.1 Con una pipeta se toma una alícuota de 10 cm^3 del blanco, 10 cm^3 de cada solución estándar y 10 cm^3 de la solución muestra; se transfieren a matraces volumétricos de 100 cm^3 .

Se diluye con agua cada solución a 50 ó 60 cm^3 y se mezcla. Se agregan 1.5 cm^3 de solución de molibdato de amonio con una pipeta graduada, se mezcla y se deja reposar por 10 minutos. Se pipetea en el primer matraz 4 cm^3 de la solución de ácido tartarico; seguido inmediatamente por un cm^3 de solución reductora, mezclando durante las adiciones. Inmediatamente se diluye el contenido de este matraz a la marca de 100 cm^3 y se mezcla antes de proceder con el siguiente matraz. Se deja reposar cada solución durante una hora, a continuación se determina su absorbencia a 650 nm , usando el blanco el cual debe tener una absorbencia de cero.

7.1.2.2 Cálculos

7.1.2.2.1 Se computan los factores f_1 y f_2 para cada solución estándar como sigue:

$$f_1 = \frac{C_s}{A_1} \text{ y } f_2 = \frac{C_s}{A_2}$$

Donde:

$C_s =$ Concentración de SiO_2 en la muestra estándar en %.

A_1 y $A_2 =$ Absorbencia para el duplicado de las soluciones estándar conteniendo cada una 50 mg de la muestra estándar.

7.1.2.2.2 Se calcula el porcentaje de sílice en las cenizas como sigue:

$$\text{SiO}_2 \text{ en } \% = FA$$

Donde :

$$F = \frac{f_1 + f_2}{2}$$

A = Absorbencia de la solución muestra conteniendo 50 mg de cenizas.

7.2 Determinación del óxido de aluminio (Al_2O_3)

7.2.1 Reactivos

7.2.1.1 Acido acético glacial (CH_3COOH).

7.2.1.2 Solución de Alizarina Roja (0.1% en agua).

7.2.1.3 Solución de cloruro de calcio (Ca Cl_2) (7 g/500 cm^3).

Se transfieren 7 gramos de carbonato de calcio (CaCO_3) a un vaso de 250 cm^3 . Se agregan aproximadamente 50 cm^3 de agua y ácido clorhídrico (HCl) (1:1) en gotas, hasta que se disuelva el carbonato de calcio (CaCO_3). Se hierve la solución por uno o dos minutos, se enfría y se diluye con agua a 500 cm^3 .

7.2.1.4 Solución Buffer

Se disuelve 70 gramos de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en agua, se agregan 30 cm^3 de ácido acético (CH_3COOH) y se diluye a 500 cm^3 .

7.2.1.5 Solución de hidrocloreuro de hidróxilamina (NH_2OHCl) 10 % en agua, debe prepararse al momento de emplearla.

7.2.1.6 Acido tioglicólico (HSCH_2COOH) (5%).

Se diluyen 5 cm^3 de ácido tioglicólico (HSCH_2COOH) con 100 cm^3 de agua, debe prepararse al momento de emplearla.

7.2.2 Procedimiento

Con una pipeta se toma una alícuota de 10 cm^3 de la solución A (indicada 4.9.2), 20 cm^3 de cada solución estandar y 20 cm^3 de la solución en blanco empleando para cada uno matraces volumétricos de 100 cm^3 . Para mantener un pH correcto, se transfieren 10 cm^3 del blanco al matraz que contiene la solución A. Para las cenizas que contienen menos de 20 % de bióxido de aluminio (Al_2O_3) se toma directamente una alícuota de 20 cm^3 de la solución A. Empleando pipetas, se agregan en el siguiente orden y mezclando perfectamente después de la adición de cada reactivo un cm^3 de solución de cloruro de calcio (CaCl_2), un cm^3 de solución de hidrocloreuro hidróxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) y un cm^3 de ácido tioglicólico (HSCH_2COOH). Con una bureta se agregan 10 cm^3 de solución buffer a cada matraz y se deja reposar durante 10 minutos. Se agregan con una pipeta 5 cm^3 de solución alizarina roja, se diluye a 100 cm^3 y se mezcla. Se deja reposar por una hora y se mide la absorbencia a 475 nm usando como referencia el blanco, el cual debe tener una absorbencia de cero.

7.2.3 Cálculos

7.2.3.1 Se computan los factores f_1 y f_2 para cada prueba estandar como sigue:

$$f_1 = \frac{CA}{A_1}; f_2 = \frac{CA}{A_2}$$

Donde :

CA = Concentración de bióxido de aluminio (Al_2O_3) en por ciento, de un feldespató estandar.

A_1 y A_2 = Absorbencias para las soluciones estandar en duplicado.

7.2.3.2 Se calcula el porcentaje de bióxido de aluminio (Al_2O_3) como sigue:

Para una alícuota de 10 cm^3 de la solución A, % de Al_2O_3 en las cenizas = $2FA$

Para una alícuota de 20 cm^3 de la solución A, % de Al_2O_3 en las cenizas = FA

Donde:

$$F = \frac{(f_1 + f_2)}{2}$$

A = Absorbencias de la solución muestra.

7.3 Determinación del óxido férrico (Fe_2O_3).

7.3.1 Reactivos

7.3.1.1 Solución de hidrocóloruro de hidróxilamina (10 %).

Se prepara una solución de hidrocóloruro de hidróxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$) en agua.

7.3.1.2 Ortofenantrolina (0.1 %)

Se prepara una solución al 0.1 % en agua.

7.3.1.3 Citrato de sodio ($Na_3C_8H_5O_7 \cdot 2H_2O$)

Se prepara una solución al 10% de citrato de sodio ($Na_3C_8H_5O_7 \cdot 2H_2O$) en agua.

7.3.1.4 Solución estandar de hierro (un $cm^3 = 0.1\text{ mg}$ de Fe_2O_3)

Se disuelven 0.2455 gramos \pm 0.0005 gramos de sulfato de amonio ferroso ($Fe \cdot (NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) en agua, se agregan 3 cm^3 de H_2SO_4 (1+1) y se diluye con agua a 500 cm^3 .

7.3.2 Procedimiento

Se diluyen 10 cm³ de la solución B a 50 cm³, en un matraz volumétrico. Se pasan 10 cm³ de la solución diluida a un matraz volumétrico de 100 cm³, y en otro matraz de 100 cm³ se pasan 5 cm³ de la solución estándar de hierro; no se agrega nada al tercer matraz para el blanco. Se agregan con una bureta 5 cm³ de hidrócloruro de hidróxilamina a cada matraz y se deja reposar por 10 minutos. Se agregan con una bureta 10 cm³ de solución de ortofenantrolina a cada matraz y se mezcla. Finalmente, se agregan con una bureta 10 cm³ de solución de citrato de sodio a cada matraz, se diluye con agua a 100 cm³ y se mezcla. Después de una hora se mide la absorbencia a 510 nm usando como referencia el blanco, el cual debe tener una absorbencia de cero.

7.3.3 Cálculos

7.3.3.1 Se calcula el porcentaje de óxido férrico como sigue:

$$\% \text{ de Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(AC_F)}{A_1 B} \times 100$$

Donde:

A = Absorbencia de la solución muestra.

A₁ = Absorbencia de la solución estándar de hierro.

B = Miligramos de la muestra contenida en la dilución final de la solución B (véase 7.3.2).

C_F = Miligramos de Fe₂O₃ en la alícuota tomada de la solución estándar de hierro.

7.3.3.2 Para las diluciones indicadas, 5 cm³ de la solución estándar de hierro contienen 0.5 mg de Fe₂O₃ (C_F) y la solución muestra diluida contiene 3.2 mg de muestra (B). Para muestras que contienen más de 15 % de óxido férrico Fe₂O₃, se toma una alícuota de 5 cm³ de la solución muestra diluida la cual contiene 1.6 mg de muestra.

7.4 Determinación del dióxido de titanio (TiO₂).

7.4.1 Reactivos

7.4.1.1 Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (3%)

Se prepara una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en agua.

7.4.1.2 Solución estándar de titanio (un cm³ = 0.20 mg TiO₂)

Se transfieren 0.2008 ± 0.0005 gramos de bióxido de titanio (TiO₂) (99.6%) o la cantidad apropiada de reactivo de bióxido de titanio (TiO₂) de composición conocida, a un crisol de platino. Se funde con piro-sulfato de potasio (en la proporción de 4 a 1). Se

disuelve la fusión en 50 cm³ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1+1) se enfría y se diluye a 1000 cm³ en un matraz volumétrico.

7.4.2 Calibración

Se transfiere 5.0 cm³ de solución estándar de titanio a un primer matraz volumétrico de 50 cm³ y se agrega aproximadamente 25 cm³ de agua. A un segundo matraz se agregan 25 cm³ de agua. A cada matraz se agregan 5 cm³ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1+1) y se enfría a temperatura ambiente. Al primer matraz se agregan 5 cm³ de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Se aforan con agua ambos matraces a 50 cm³ y se agita. Se mide la absorbencia de la solución del primer matraz a 410 nm y se usa como referencia el blanco del segundo matraz, el cual debe tener una absorbencia de cero.

7.4.3 Procedimiento

Se toman con una pipeta 25 cm³ de la solución B (indicada en 4.9.3) y se transfieren a un primer matraz volumétrico de 50 cm³; y para la solución de referencia se toman 25 cm³ de la solución B y se pasan a un segundo matraz de 50 cm³. Se agregan a cada matraz 5 cm³ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1+1) se mezcla y se enfría a temperatura ambiente. Se agrega al primer matraz 5 cm³ de peróxido de hidrógeno H₂O₂. Se aforan con agua ambos matraces y se agita. Se mide la absorbencia del primer matraz a 410 nm, usando como referencia la solución del segundo matraz, el cual debe tener una absorbencia de cero.

7.4.4 Cálculos

7.4.4.1 Se calcula el porcentaje de dióxido de titanio como sigue:

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{A C_T}{A_1 B} \times 100$$

Donde:

A = Absorbencia de la solución muestra.

A₁ = Absorbencia de la solución estándar de titanio.

B = Miligramos de muestra contenidos en la dilución final de la solución B.

C_T = Miligramos de TiO₂ en alícuotas tomada para la solución estándar de titanio.

7.4.2.2 Para las diluciones dadas, C_T = Un mg de TiO₂ y B es igual a 40 mg de muestra. Usando estos valores la ecuación anterior se reduce a:

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{2.5 A}{A_1}$$

7.5 Determinación del pentóxido de fósforo (P₂O₅)

7.5.1 Reactivos

7.5.1.1 Solución de molibdivanadato

Se disuelven 0.625 g de metavanadato de amonio (NH₄VO₃) en 200 cm³ de ácido nítrico (HNO₃) (1+1) (un volumen de ácido nítrico (HNO₃) peso específico 1.42 y un volumen de agua). Se disuelven 25 g de molibdato de amonio [(NH₄)₆ Mo₇O₂₄ · 4H₂O] en 200 cm³ de agua. Se vacía la solución de molibdato de amonio en la solución de metavanadato mientras se agita y se afora a 500 cm³ con agua.

7.5.1.2 Solución estándar concentrada, de pentóxido de fósforo (P₂O₅)

Se disuelven en agua 0.3835 ± 0.0005 gramos de fosfato dibásico de potasio (KH₂PO₄) el cual ha sido previamente secado a 383°K (110°C), aforar a 1000 cm³ con agua.

7.5.1.3 Solución estándar diluida de pentóxido de fósforo

Se diluyen 50 cm³ de la solución anterior, en 500 cm³ con agua. Cada 25cm³ de esta solución contiene 0.50 mg de pentóxido de fósforo (P₂O₅).

7.5.2 Procedimiento

7.5.2.1 Con una pipeta se toma una alícuota de 25 cm³ de la solución B (indicada en 4.9.3), 25 cm³ de la solución indicada en 7.5.1.3 y 25 cm³ del blanco, empleando para cada uno matraces volumétricos de 50 cm³. Con una pipeta se agregan 10 cm³ de solución de molibdivanadato a cada matraz, se afora con agua y se deja reposar por 5 minutos. Se mide la absorbencia a 430 nm, usando como referencias el blanco, el cual debe tener absorbencia de cero.

7.5.3 Cálculos

7.5.3.1 Se calcula el porcentaje de pentóxido de fósforo como sigue:

$$\% \text{ de P}_2\text{O}_5 = \frac{AC_P}{A_1B} \times 100$$

Donde:

A = Absorbencia de la solución muestra.

A₁ = Absorbencia de la solución estándar de fósforo.

B = Miligramos de muestra contenidos en la dilución final de la solución B.

C_P = Miligramos de P₂O₅ en la alícuota tomada para la solución estándar de fósforo.

7.5.3.2 Para las diluciones dadas, $C_p = 0.50$ mg y $B = 40$ mg de muestra. Usando estos datos, la ecuación anterior se reduce a:

$$\% \text{ de } P_2O_5 = 1.25 \frac{A}{A_1}$$

7.6 Determinación del óxido de calcio (CaO) y de óxido de magnesio (MgO)

7.6.1 Reactivos

7.6.1.1 Hidróxido de amonio concentrado (peso específico 0.90) (NH₄OH)

7.6.1.2 Indicador Calcein

Se mezclan 0.2 gramos de calcein, 0.12 gramos de timolftaleina, y 20 gramos de cloruro de potasio (KCl) en polvo.

7.6.1.3 Solución EDTA

Se disuelven 3.720 gramos de EDTA en agua y se afora a 1000 cm³. Se estandariza contra la solución estándar de calcio, usando calcein o indicador púrpura de ftaleína.

7.6.1.4 Acido clorhídrico (HCl) concentrado peso específico (1.19).

7.6.1.5 Acido clorhídrico (1+1)

Se mezcla un volumen de HCl concentrado (peso específico 1.19) con un volumen de agua.

7.6.1.6 Indicador púrpura de ftaleína

Se mezclan 0.1 gramos de púrpura de ftaleína, 0.005 gramos de rojo de metilo y 0.05 gramos de verde de naftol B con 10 gramos de KCl en polvo.

7.6.1.7 Solución de hidróxido de potasio (224.4 g/l)

Se disuelven 224.4 gramos de hidróxido de potasio (KOH 85%) en agua y se afora a 1000 cm³. Se almacena en una botella de plástico.

7.6.1.8 Solución estándar de calcio (1.000 g/l) (un cm³ = 0.00056 g de CaO)

Se disuelven en agua 1.00 gramos de carbonato de calcio (CaCO₃) con 4 cm³ de ácido clorhídrico (HCL) (1+1). Se lleva a ebullición para expeler el bióxido de carbono (CO₂), se enfría y se afora a 1000 cm³.

7.6.1.9 Solución de trietanolamina

Se diluyen 500 cm³ de trietanolamina con agua y se afora a 1000 cm³ y se agita.

7.6.2 Procedimiento para el óxido de calcio (CaO)

Con una pipeta se toman 25 cm³ de la solución B (indicada en 4.9.3) y 25 cm³ del blanco y se transfieren a dos matraces Erlenmeyer de 500 cm³. Se diluye con agua a aproximadamente 100 cm³. Se agregan en el siguiente orden 20 gotas de ácido clorhídrico (HCl) concentrado, 5 cm³ de solución de trietanolamina, 5 cm³ de hidróxido de amonio (NH₄OH) y 10 cm³ de solución de hidróxido de potasio (KOH), mezclando después de agregar cada reactivo. Se diluye con agua aproximadamente a 200 cm³. Se agregan 40 mg de indicador de calcein y se titula con la solución estándar EDTA hasta que el color cambie de verde fluorescente a púrpura.

7.6.3 Procedimiento para el óxido de magnesio (MgO)

Con una pipeta se toman 25 cm³ de la solución B (indicada en 4.9.3) y 25 cm³ del blanco y se transfieren a dos matraces Erlenmeyer de 500 cm³. Se diluye con agua a aproximadamente 100 cm³. Se agregan en el siguiente orden 20 gotas de ácido clorhídrico (HCl) concentrado, 20 cm³ de solución de trietanolamina y 25 cm³ de hidróxido de amonio (NH₄OH), mezclando después de agregar cada reactivo. Se diluye con agua aproximadamente a 200 cm³. Se agrega un volumen de solución estándar de EDTA ligeramente menor que la empleada en la determinación del calcio; se agrega alrededor de 40 mg de indicador púrpura de ftaleína. Se continúa titulando hasta que el color cambia de púrpura pálido a incoloro o gris pálido. Un ligero exceso de solución EDTA, produce una coloración verde.

7.6.4 Cálculos

7.6.4.1 Se calcula el porcentaje de óxido de calcio como sigue:

$$\% \text{ de CaO} = \frac{V_1 \times F \times \frac{(250)}{A}}{W}$$

Donde :

V₁ = Volumen de la solución EDTA requerida para la titulación del calcio, menos el volumen de la solución EDTA requerida para la titulación del blanco en cm³.

F = Gramos de CaO = cm³ de EDTA.

W = Gramos de muestra.

A = Volumen de la alícuota en cm³.

7.6.4.2 Si W = 0.4g; F = 0.0056g y A = 25 cm³ entonces el porcentaje de CaO = 1.4 V₁.

7.6.5 Se calcula el porcentaje de óxido de magnesio como sigue:

$$\% \text{de MgO} = \frac{(V_2 - V_1) (0.719 F) (250)}{W} \times 100$$

Donde :

$V_2 =$ Volumen de EDTA requerido para la titulación del calcio y magnesio menos el volumen de la solución EDTA requerido par la titulación del blanco, en cm^3 .

$0.719 F =$ Gramos de MgO = un cm^3 de EDTA.

El resto de los símbolos son los mismos que los indicados en 7.6.4.1.

7.7 Determinación del óxido de sodio (Na_2O) y óxido de potasio (K_2O)

7.7.1 El análisis del sodio en las cenizas del carbón, pueden no ser representativas de la concentración del sodio en la totalidad del carbón y del cual se derivan las cenizas. Para carbones que tengan cantidades significativas de cloruros ($>0.15\%$), se pueden obtener valores más bajos en las cenizas del carbón.

7.7.2 Reactivos

7.7.2.1 Solución concentrada de potasio, (100 ppm).

Se disuelven 0.2228 ± 0.0005 gramos de sulfato de potasio (K_2SO_4) en agua y se diluye a 1000 cm^3 .

7.7.2.2 Solución estándar de potasio (50 ppm)

Se toman con una pipeta 50 cm^3 de la solución indicada en el inciso anterior y se pasan a un matraz volumétrico de 100 cm^3 . Se agregan 10 cm^3 de solución de cenizas sintéticas y 10 cm^3 de la solución indicada en el inciso anterior, se diluye a la marca con agua y se agita. La solución contiene 50 ppm de potasio. Como la solución estandard de sodio (10 ppm) contiene 10 ppm de potasio, se usa también para la solución estandard de potasio (10 ppm). Se almacenan en botellas de plástico.

7.7.2.3 Solución concentrada de sodio (100 ppm)

Se disuelve 0.3088 gramos ± 0.0005 gramos de sulfato de sodio seco (Na_2SO_4) en agua y se diluye a 1000 cm^3 .

7.7.2.4 Solución estandar de sodio (10 y 50 ppm)

Con una pipeta se toman 10 y 50 cm³ de la solución indicada en 7.7.2.3 y se colocan en dos matraces volumétricos. Se agregan a cada matraz 10 cm³ de solución de cenizas sintéticas y 10 cm³ de la solución indicada en 7.7.2.3 se afora a 100 cm³ y se agita. Las soluciones contienen 10 y 50 ppm de sodio respectivamente.

7.7.2.5 Solución de cenizas sintéticas

- a) Se disuelven 2 gramos de hierro en 10 cm³ ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1+1) y 100 cm³ de agua.
- b) Se disuelven 1.0 gramos de aluminio en 10 cm³ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1+1) y 100 cm³ de agua.
- c) Se disuelven 1.25 gramos de carbonato de calcio (CaCO₃) en 3 cm³ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1+1) en aproximadamente 600 cm³ de agua.
- d) Se disuelven 1.0 gramos de sulfato de magnesio (MgSO₄ · 7H₂O) en agua. Se combinan todas las soluciones (de la "a" a la "d"), se filtra y se afora con agua a 1000 cm³.

7.7.3 Calibración

Se preparan unas soluciones estandar adicionales conteniendo 1, 4, 20, 30 y 40 ppm de sodio y unas soluciones estandar de potasio conteniendo 1, 4, 20, 30 y 40 ppm de potasio. Estas se deben preparar tomando las alícuotas adecuadas de las soluciones indicadas en los incisos 7.7.2.1 y 7.7.2.3 y se procede como se indica en los incisos 7.7.2.2 y 7.7.2.4. También se deben preparar blancos; el blanco del sodio contiene por cada 100 cm³, 10 cm³ de solución de cenizas sintéticas y 10 cm³ de la solución indicada en 7.7.2.1 y el blanco del potasio contiene, por cada 100 cm³, 10 cm³ de solución de cenizas sintéticas y 10 cm³ de la solución indicada en 7.7.2.3.

Se lava dos veces cada vaso que contiene las muestras, con la solución antes de llenarlo con la solución de prueba. Después de ajustar la flama del flamómetro de acuerdo al manual del fabricante, se coloca a una longitud de onda de 589 nm y se aspira la solución de sodio que contiene 50 ppm. Se mueve ligeramente hacia atrás y adelante el control de la longitud de onda para encontrar la colocación de la longitud de onda del sodio con máxima respuesta. Finalmente, mientras se aspira la solución de sodio conteniendo 50 ppm, se ajusta el ancho de la banda y la sensibilidad para lograr una transmitancia del 80 %. Se enjuaga con agua el aspirador y se determina la lectura de la transmitancia para la solución de sodio, que contiene 40 ppm. Se repite esta operación, verificando que las lecturas de la transmitancia sean de 80 % para la solución de sodio que contiene 50 ppm, y se toman lecturas para las soluciones que contienen 30, 20 y 10 ppm de sodio. Se prueba el blanco y se resta la lectura del blanco para cada determinación. Se prepara una curva de trabajo para el intervalo de uno a 10 ppm de sodio.

Al efectuar esto, se aspira la solución que contiene 10 ppm de sodio y se aumenta el ancho de la banda de tal manera que se pueda leer una transmitancia de 80 % y enseguida se determinan las lecturas para las soluciones que contienen 4 y 1 ppm de sodio. Se hacen mediciones similares para las soluciones estandard de potasio a una longitud de onda de 768 nm y se gráficán los datos obtenidos.

7.7.4 Procedimiento

Se opera el espectrofotómetro de flama en la misma forma que la usada para calibración. Se lava un vaso muestra, con el contenido de la solución y se llenan vasos separados con las soluciones que contienen 50 y 10 ppm de sodio, solución muestra B, blanco B (indicadas en el inciso 4.9.3) y agua. Se ajusta el instrumento para el intervalo de 10 a 50 ppm de sodio a una longitud de onda de 589 nm, usando la solución estandard que contiene 50 ppm de sodio y se determinan las lecturas para la solución muestra y el blanco. Cuando la solución muestra contiene menos de 10 ppm de sodio, se hacen lecturas en el intervalo de uno a 10 ppm, después de ajustar el instrumento con la solución de sodio que contiene 10 ppm. Para la prueba de muestras ricas en sodio, se diluye una alícuota de la solución B (indicada en el inciso 4.9.3). Se hacen lecturas similares para el potasio a 768 nm, empleando las soluciones que contienen 50 y 10 ppm de potasio, para ajustar el espectrofotómetro de flama. Se resta la lectura del blanco de la lectura de la muestra y se determina la concentración de sodio y de potasio (C_n y C_k) en la solución prueba, empleando las curvas de trabajo respectivas.

7.7.5 Cálculos

7.7.5.1 Se calcula el porcentaje de óxido de sodio como sigue:

$$\% \text{ de Na}_2\text{O} = C_n \times \frac{1.348}{16}$$

Donde :

C_n = ppm de sodio cuando se usan 0.4 gramos de muestra, en 250 cm³ de la solución B.

7.7.5.2 Se calcula el porcentaje de óxido de potasio como sigue:

$$\% \text{ de K}_2\text{O} = C_k \times \frac{1.2046}{16}$$

Donde :

C_k = ppm de potasio cuando se usan 0.4 gramos de muestra, en 250 cm³ de la solución B.

7.7.5.3 Si $C_n = 10$ ppm entonces el contenido de sodio en 250 cm = 0.0025 gramos los cuales originalmente contienen 0.4 gramos de cenizas, esto es:

$$\% \text{ de Na}_2\text{O} = \frac{\text{ppm de Na} \times \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2}}{\text{ppm de la muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ de Na}_2\text{O} = \frac{(0.0025) (1.348)}{0.4} \times 100 = 0.84$$

El factor 16 usado en las ecuaciones anteriores se deriva de esta clase de cálculos y permite el uso de ppm directamente sin convertir a gramos de sodio o potasio

8 PRECISION Y REPETIBILIDAD

8.1 Precisión

Los resultados de terminaciones efectuadas en la misma muestra, en el mismo laboratorio, por el mismo analista y usando los mismos aparatos no deben diferir en más de los siguientes porcentajes:

		%
Bióxido de silicio	(SiO ₂) -	1.0
Bióxido de aluminio	(Al ₂ O ₃) -	0.7
Oxido Férrico	(Fe ₂ O ₃) -	0.3
Bióxido de titanio	TiO ₂ -	0.10
Pentóxido de fósforo	(P ₂ O ₅) -	0.05
Oxido de calcio	CaO -	0.2
Oxido de magnesio	MgO -	0.3
Oxido de Sodio	Na ₂ O -	0.1
Oxido de potasio	K ₂ O -	0.1

8.2 Repetibilidad

Los resultados de determinaciones en duplicados efectuados por diferentes laboratorios en vasijas con divisiones de la muestra por analizar no deben diferir en más de los siguientes porcentajes:

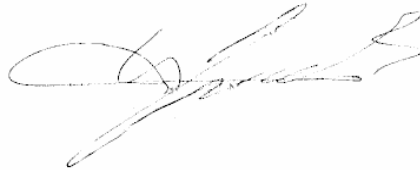
	%		%
SiO ₂	- 2.0	CaO	- 0.4
Al ₂ O ₃	- 2.0	MgO	- 0.5
Fe ₂ O ₃	- 0.7	Na ₂ O	- 0.3
TiO ₂	- 0.25	K ₂ O	- 0.3
P ₂ O ₅	- 0.15		

9 BIBLIOGRAFIA

ASTM-D 2795-1980 Standard Methods of "Analysis of Coal and Coke Ash".

Naucalpan, Edo. de México, Octubre 6, 1982

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS COMERCIALES DE LA SECRETARIA
DE COMERCIO

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'H. Bayardo Moreno', written in a cursive style.

LIC. HECTOR VICENTE BAYARDO MORENO

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Serra Castaños', written in a cursive style.

DR. ROMAN SERRA CASTAÑOS

Fecha de Aprobación y Publicación: Octubre 14, 1982