

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA INDIRECTA DEL FLUOR EN ROCAS

JULIO SAAVEDRA ALONSO*

RESUMEN.—En esta nota se describe un nuevo método para determinar el contenido en flúor de rocas silicatadas por espectrofotometría indirecta del complejo Ti-ácido cromotrópico.

SUMMARY.—A new method for the determination of fluor by indirect spectrophotometry is described in this paper.

La determinación del flúor ofrece dificultades, pues consume demasiado tiempo y se adapta mal a trabajos en serie. Es precisa una perfecta separación de los numerosos iones que interfieren en su análisis, problema común en rocas.

La separación del F^- de sus elementos acompañantes en rocas susceptibles de interferir se realiza por destilación o bien por disgregación alcalina y posteriores precipitaciones con sales amónicas y de zinc. La determinación en sí puede efectuarse según dos tipos de procedimientos: espectrofotométricos y con electrodos sensibles al F^- (STEIGER, 1903; BELCHER y cols., 1961; EVANS and SERGEANT, 1967; HANOCQ et MOLLE, 1968; BLOXAM, 1968; EDMOND, 1969; GUTH et WEY, 1969; HALL and WALSH, 1969).

En esta nota se señala un procedimiento de determinación basado en la espectrofotometría del complejo Ti-ác. cromotrópico, decolorado por F^- . No se han modificado los métodos de disgregación y separación citados en la bibliografía. Simplemente, se ha tratado de ver si este reactivo resulta útil para la determinación de flúor en las rocas más comunes de la corteza terrestre, cuyo contenido oscila entre 100 y 1300 ppm (TUREKIAN and WEDEPOHL, 1961).

REACTIVOS

Acido cromotrópico. Disolución acuosa recientemente preparada al 1 %.

Tampón fórmico. A 60 ml de ácido fórmico (98 %) se añaden 200 ml de agua y 28 g de NaOH, enrasando a 1000 ml.

Disolución aproximadamente conocida de TiO_2 (1000 ppm). Disgregar 1,00 g de TiO_2 con 6 g de bisulfato potásico, disolviendo en 100 ml de SO_4H_2 1:9, en caliente y llevando a 1000 ml. En el momento de usar, diluir esta disolución 50 veces.

* Centro de Edafología y Biología Aplicada y Departamento de Mineralogía de la Universidad de Salamanca.

Disolución de nitrato de zinc. Se disuelven 20 g de ZnO en 100 ml de NO_3H 1:5.

Disolución patrón de F. Se disuelven 0,2211 g de FNa en 1000 ml de agua.

APARATOS

Las medidas fueron realizadas en un espectrofotómetro Spectronic-20, utilizando tubos de 1 cm de diámetro.

PROCEDIMIENTO

1,00 g de roca finamente pulverizada se disgregan con CO_3Na_2 . El producto de la fusión se digiere con agua caliente y se desmenuzan con una varilla de extremo redondeado los grumos más resistentes, filtrando y lavando con disolución al 2 % de CO_3Na_2 . Al filtrado se añaden 5 ml de disolución de nitrato de zinc, en caliente y con agitación. El precipitado y líquido sobrenadante se digieren al baño maría o de arena durante 1-2 horas. Se filtra y lava con 20 ml de CO_3Na_2 dil. hirviente. La disolución se lleva a pH 5,5-6 (papel indicador) con agitación, en caliente. Se deja enfriar y se enrasa a 100 ml (rocas pobres en F: areniscas, rocas carbonatadas y ultrabásicas) o 250 ml.

En tubos de vidrio Pyrex, aforados a 25 ml, se añade, por este orden, 5 ml de disolución diluida de TiO_2 , 10 ml de problema, 5 ml de tampón y 5 ml de ácido cromotrópico. Las disoluciones, enrasadas a 25 ml, se dejan reposar 1-2 horas y se miden a 465 milimicras. Los patrones, preparados análogamente, han de contener de 0 a 500 microgramos de F. El de mayor contenido en F se lleva al cero del espectrofotómetro.

RESULTADOS

En la Tabla I se incluyen los valores de la concentración de TiO_2 frente a la diferencia entre las densidades ópticas con mínimo y máximo contenidos en F. Puede apreciarse que concentraciones inferiores a 4 ppm de TiO_2 son inadecuadas, por haber escaso margen de variación.

TABLA I

ppm TiO_2	ΔD	Cantidades extremas de F^- añadidas, mg
0,5	0,02	0,00 - 0,40
1,0	0,03	id.
1,5	0,05	id.
2,0	0,12	id.
3,0	0,14	id.
4,0	0,19	id.
4,5	0,22	0,00 - 0,45
5,0	0,22	id.

En las Tablas IIa y IIb se indica el tipo de variación, lineal, entre cantidades crecientes de F⁻ y valores de densidad óptica, en una disolución del complejo Ti-ác. cromotrópico, elegida con una concentración de TiO₂ de acuerdo con las consideraciones anteriores. Gráficamente corresponde a una recta de pendiente negativa.

TABLA IIa

mg F	Densidad óptica
0,00	0,31
0,05	0,27
0,10	0,24
0,20	0,19
0,30	0,12
0,40	0,06
0,50	0,00

TABLA IIb

mg F	Densidad óptica
0,00	0,47
0,10	0,41
0,20	0,35
0,30	0,30
0,40	0,24
0,50	0,17
0,60	0,11
0,70	0,05
0,80	0,00

La sensibilidad se deduce de los valores de la Tabla III. Con los medios utilizados puede apreciarse una cantidad mínima de 0,01 mg de F, suficiente para cubrir el contenido mínimo de rocas comunes.

TABLA III

mg F	Densidad óptica
0,00	0,33
0,01	0,32
0,02	0,31
0,05	0,29
0,10	0,26
0,20	0,20
0,30	0,14
0,40	0,06
0,50	0,00

La reproductibilidad de la espectrofotometría es excelente, por lo que los valores de la Tabla IVa se refieren al conjunto ataque-determinación. La muestra, con menos del 0,01 % de F (mínimo apreciado) fue disgregada y,

después, enriquecida con 0,30 mg F/10 ml. En la Tabla IVb se indican los resultados hallados por similar tratamiento de rocas de contacto granítico, con adicción de diversas cantidades de F. El % recuperado oscila entre el 100 y 92 %. La recuperación total es muy difícil por la gran cantidad de precipitado que aparece en el proceso, frente al volumen relativamente pequeño de líquido.

TABLA IVa

Determinaciones (0,30 mg F)	mg F encontrados
1	0,28
2	0,26
3	0,32
4	0,27

TABLA IVb

mg F añadidos	mg F encontrados
0,10	0,10
0,30	0,29
0,50	0,46

En conclusión, el método se considera útil para la determinación de cantidades de flúor inferiores al 1 % y superiores al 0,01 %. Sus limitaciones principales radican en la extracción y ataque, problemas no abordados en esta comunicación.

BIBLIOGRAFIA

- G. STEIGER: J. Amer. Chem. Soc., 30, 219 (1908).
 R. BELCHER and T. S. WEST: Talanta, 8, 863-870 (1961).
 K. K. TUREKIAN and K. H. WEDEPOHL: Geol. Soc. Amer. Bull., 72, 175-192 (1961).
 W. H. EVANS and G. A. SERGEANT: Analyst, 92, 690 (1967).
 M. HANOCQ et L. MOLLE: Anal. Chim. Acta, 40, 13-25 (1968).
 T. W. BLOXAM: Chem. Geol., 3, 89-94 (1968).
 C. R. EDMOND: Anal. Chem., 41, 1327-1328 (1969).
 J. L. GUTH et R. WEY: Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 92, 105-107 (1969).
 A. HALL and J. N. WALSH: Anal. Chim. Acta, 45, 341-342 (1969).