

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE FLUOR

por

PASCUAL HÉCTOR TEDESCO

El problema de la determinación del fluor ha estado siempre vinculado al estudio de su separación de los iones interferentes, puesto que hasta la fecha no ha sido posible encontrar una reacción aplicable al análisis cuantitativo que permita determinarlo en condiciones específicas en una mezcla compleja.

Los métodos de determinación pueden clasificarse en: gravimétricos, volumétricos y colorimétricos.

Entre los métodos gravimétricos el más comúnmente utilizado es el que precipita el fluor como CaF_2 .

El método de Willard y Winter es el más importante entre los volumétricos, pues es el único que con distintas modificaciones ha demostrado ser aplicable a la determinación del fluor en los más diversos materiales.

De los métodos colorimétricos, los más ampliamente difundidos son los que se basan en la reacción descubierta por De Boer entre el F y la laca formada por la alizarina y una sal de circonio. La laca, de color rojizo, vira hacia el amarillo en presencia del halógeno por formación del complejo incoloro $[\text{ZrF}_6]$. La máxima sensibilidad alcanzada por estos métodos ha sido de 10 y de F. Corrientemente se aplican a la determinación F— en aguas.

Dado que, según se ha visto, no ha sido posible hasta ahora evaluar específicamente el fluor en una mezcla compleja, se procede a su separación de los iones interferentes mediante destilación por arrastre con vapor de agua. En presencia de boratos, sílice gelatinosa y sales de aluminio y de hierro, la destilación se retarda, debiéndose recoger un volumen mucho mayor de destilado.

El método colorimétrico usando la laca alizarina S — cloruro de circonilo, cuyo fundamento ya se ha visto, fué adoptado por cuanto las condiciones de su realización no están afectadas por tantos factores como en otros métodos colorimétricos. Por otra parte, el reac-

tivo preparado en la forma que a continuación se indica, ha demostrado ser altamente sensible en el análisis cualitativo, y de ahí su adopción: se disuelven 0,2 g. de alizarina S en 100 c. c. de agua destilada y 0,5 g. de cloruro de circonio en 100 c. c. de agua destilada; se mezclan ambas soluciones, agregando la alizarina sobre la solución de circonio, lentamente mientras se agita. El reactivo así preparado puede usarse a las dos horas. Es muy estable, no habiéndose observado disminución en su sensibilidad durante cinco meses.

Los primeros ensayos se realizaron sobre un volumen total de 8 c. c. y con acidez 6 M en HCl, por cuanto con esta acidez Fasano obtuvo la máxima sensibilidad en el análisis cualitativo.

Sucesivamente se estudió la influencia de la concentración del reactivo, del volumen final y de la concentración del HCl sobre la sensibilidad del método, con el objeto de determinar las condiciones óptimas para su realización, siendo éstas: volumen final 20 c. c., acidez en HCl 5 M y volumen de reactivo 0,5 c. c.

En esas condiciones es posible obtener una sensibilidad de tres gammas de fluor en un intervalo comprendido entre 0 y 100 gammas.

La determinación del fluoruro no puede realizarse en presencia de PO_4 , SO_4 , AsO_4 , C_2O_4 , sustancias coloreadas o precipitables en medio clorhídrico y materia orgánica. Los iones PO_4 , SO_4 , AsO_4 y C_2O_4 , molestan porque tienen una acción análoga a la del ión F sobre el reactivo. También molestan los iones ClO_3 , BrO_3 y IO_3 , que al acidificar dejan el halógeno en libertad, el cual destruye al reactivo. Pero su acción puede anularse agregando un exceso de Na_2SO_3 sólido a la solución, antes de acidificar.

Cuando el ión SO_4 se encuentra en cantidades no superiores a 12000 y su acción puede anularse mediante el agregado de 1 c. c. de H_2SO_4 1 + 1 a los testigos y al problema. En esas condiciones la sensibilidad del método disminuye, alcanzando a 6 y de fluor. Sin embargo, cuando se sospecha la presencia de iones interferentes, lo mejor es recurrir a la separación del fluor por destilación, según la técnica que se verá a continuación.

El destilador va sumergido en un baño de glicerina y se conecta con un tubo que contiene una solución diluída de NaOH, aproximadamente N. Este tubo, que está graduado en 0,1 c. c., se conecta a una trompa de agua para provocar la corriente de aire y se sumerge dentro de un vaso grande conteniendo agua y hielo, que actúa a modo de refrigerante. A la otra extremidad del destilador se adapta un ta-

pón de corcho atravesado por un tubo de vidrio, para permitir el paso de la corriente de aire. Para evitar que la irradiación térmica de la llama del mechero tenga un efecto demasiado pronunciado sobre el refrigerante, se coloca una doble lámina de amianto entre éste y el baño de glicerina, dentro del cual se sumerge un termómetro de modo que su bulbo llegue a la misma altura que el líquido colocado en el aparato destilador.

Para hacer la destilación se colocan dentro del aparato 50 a 60 mg. de polvo de cuarzo puro y calcinado y 7 a 8 c. c. de la solución a destilar. En el tubo receptor del destilado se colocan unos c. c. de solución N de NaOH y se adapta el tubo de educación del destilador de modo que quede sumergido en la solución de NaOH. El conjunto se conecta a la trompa y se regula el vacío por medio de una llave de Mohr, de modo que produzca un burbujeo en la solución de NaOH de aproximadamente 4 a 5 burbujas por segundo. Cuando la trompa está funcionando, se agregan al destilador 8 a 10 c. c. de HClO_4 , para análisis, al 60 por 100. Se adapta a la extremidad abierta el tapón atravesado por el tubo de vidrio y se sumerge el aparato en el baño de glicerina.

Las destilaciones en blanco conducidas a temperaturas no superiores a 130°C demostraron que no se produce interferencia alguna en la posterior determinación colorimétrica.

La recuperación de cantidades conocidas de fluor por destilación se realizó variando los tiempos y las temperaturas, con el objeto de determinar las condiciones óptimas. Se pudo así establecer que, destilando hasta 120°C durante un tiempo de una hora y cuarenta y cinco minutos, el mayor tanto por ciento de fluor que se recupera es de 94 por 100. En virtud de ello, se recurrió a la variante de disminuir el tiempo y aumentar la temperatura hasta un valor de 128 - 130°C . Se obtuvieron así estos resultados:

T A B L A I

<i>Flúor (en gammas)</i>				
<i>Tiempo</i>	<i>Destilado</i>	<i>Alícuota buscada</i>	<i>Hallado</i>	<i>% recu- perado</i>
15 min.	100	50	27	54
15 min.	100	50	27	54
15 min.	100	50	33	66

<i>Flúor (en gammas)</i>				
<i>Tiempo</i>	<i>Destilado</i>	<i>Alícuota buscada</i>	<i>Hallado</i>	<i>% recu- perado</i>
30 min.	100	50	40	80
30 min.	100	50	45	90
30 min.	100	50	40	80
45 min.	100	50	50	100
45 min.	100	50	50	100
45 min.	100	100	97	97
45 min.	50	50	48	96
45 min.	40	40	40	100
45 min.	30	30	30	100

Los valores que figuran en la tabla que precede se obtuvieron colocando el aparato en el baño a una temperatura de 95° C y luego aumentando progresivamente ésta, aproximadamente a razón de 1° C por minuto. De ese modo, en cuarenta y cinco minutos se alcanzan los 130° C.

Al término de la destilación se retira el aparato del baño, se desconecta el tubo receptor del destilado y se leva cuidadosamente el tubo de educción con agua destilada. Los líquidos de lavado se unen al resto del destilado, y sobre una alícuota o sobre el total, según los casos, se hace la determinación colorimétrica.

La destilación de cantidades conocidas de flúor en presencia de boratos, silicatos y sales de aluminio y de hierro, permitió confirmar las comunicaciones de Willard y Winter y Boruff y Abbot en el sentido de que aquellas sustancias retardan la destilación del H_2SiF_6 . En presencia de 10 mg. aproximadamente de dichas sustancias, no fué posible recuperar el flúor presente en un tiempo de cuarenta y cinco minutos.

Para salvar la dificultad, se introdujo una innovación consistente en el agregado de granalla de zinc al aparato destilador. La modificación resultó ser muy satisfactoria, pues el zinc en medio ácido desprende H_2 , y el intenso burbujeo gaseoso que se produce en el seno de la solución acelera la destilación del H_2SiF_6 , permitiendo obtener excelentes resultados en un tiempo de cuarenta y cinco minutos, como se observa en la tabla siguiente:

TABLA II

Sustancia agregada	Cantidad aprox. (en mg.)	Tiempo de dest. (mín.)	Flúor (en gammas)		
			Agre- gado	Recu- perado	% recu- perado
Na ₂ SiO ₃ ...	10	45	100	100	100
AlCl ₃	10	45	100	100	100
NaBO ₃	10	45	100	95	95
NaBO ₂ + ...					
NaSiO ₃	5 + 5	45	100	100	100
FeCl ₃	10	45	100	100	100

Estos resultados, que fueron confirmados por duplicado, permiten establecer que, mediante la innovación introducida, se evita prolongar innecesariamente el tiempo de destilación.

Dado el pequeño volumen que se utiliza para hacer destilación de flúor, es necesario concentrar previamente la solución en análisis.

Método propuesto para la separación y determinación de pequeñas cantidades de flúor.

Reactivos:

HClO₄ para el análisis al 60 por 100.

Polvo de cuarzo puro y calcinado.

Solución aproximadamente N de NaOH.

Laca de alizarina S — cloruro de circonilo.

HCl concentrado (12M).

Granalla de zinc.

Material:

Aparato destilador.

Baño de glicerina.

Trompa de agua para vacío.

Tubo receptor graduado.

Tubos para colorimetría de vidrio incoloro y fondo plano, con un diámetro interno de 1,6 cm. y una altura de 22 cm.

Pipetas de 10 c. c. graduadas en 0,1 c. c. y de 1 c. c. graduadas al 0,01 c. c.

Cápsula de porcelana o de platino.

Técnica adoptada.—Un volumen adecuado de la solución a analizar se concentra sobre cápsula de porcelana o de platino en medio alcalino hasta un volumen de 6 a 7 c. c. Se colocan 60 a 70 mg. de polvo de cuarzo puro y calcinado en el aparato destilador y de 4 a 5 granallas de zinc. Luego se agrega cuidadosamente y en forma cuantitativa la solución concentrada. En un tubo graduado en 0,1 c. c. se colocan 4 c. c. de solución N de NaOH y se lo adapta al tubo de educción del aparato destilador, de modo que la extremidad de aquél quede sumergida en la solución alcalina. El conjunto se conecta a una trompa de agua y se regula el vacío por medio de una llave de Mohr, a fin de que se produzca un burbujeo no muy intenso en la solución de NaOH (aproximadamente 4 a 5 burbujas por segundo). Se agregan entonces 8 a 10 c. c. de HClO_4 para análisis al 60 por 100 al aparato destilador y se cierra la extremidad abierta de éste por medio de un tapón de corcho atravesado por un tubo de vidrio. El destilador se coloca dentro del baño de glicerina a una temperatura de 95°C y el tubo receptor del destilado se sumerge en un vaso grande con agua y hielo, que actúa a modo de refrigerante. Entre este vaso y el baño se coloca una doble lámina de amianto. Se sumerge en el baño un termómetro de modo que su bulbo quede al mismo nivel que el líquido en el destilador. La destilación se conduce en forma que la temperatura aumente aproximadamente a razón de $1^\circ \text{C}/\text{minuto}$, de modo que en cuarenta y cinco minutos alcance a los $128\text{--}130^\circ \text{C}$. Al término de este tiempo se efectúa un ligero flameo con la llama del mechero para evaporar el líquido que pueda haber quedado condensado en las partes del destilador no sumergidas en el baño. Se retira el aparato del baño, se desconecta el tubo receptor y se lava cuidadosamente el tubo de educción con agua destilada, por fuera y por dentro. Los líquidos de lavado se unen al resto del destilado. Se lee el volumen recogido y sobre una alícuota o sobre el total, se hace la determinación colorimétrica. Para ello se pasa la solución a uno de los tubos para colorimetría y se prepara una serie adecuada de testigos con cantidades crecientes de F de 3 en 3. Se llevan todas las soluciones a un volumen de 11,2 c. c., se agregan 8,3 c. c. de HCl 12 M y, finalmente, se adicionan exactamente 0,5 c. c. de reactivo. Se agitan los tubos y se hace la comparación después de veinte minutos, observando desde la parte superior de los mismos.

Para cubrir todos los términos de la escala desde 0 hasta 100 gammas: se preparan simultáneamente el problema y una serie de

seis testigos con cantidades crecientes de F de 20 gammas, de 0 hasta 100 gammas. Se determina así entre qué límites de la escala se encuentra el problema y luego se prepara otra serie de siete testigos con cantidades de F de 3 gammas. La comparación se hace ahora con la misma solución problema, pero realizando la lectura después de una hora y media de preparada la nueva serie de testigos.

Si la cantidad de F en el problema es superior a 100 gammas, deberá tomarse una alícuota más pequeña o, de lo contrario, hacer determinación utilizando 1 c. c. de reactivo. En estas condiciones es posible determinar 3 gammas de F en un intervalo comprendido entre 100 a 200 gammas.

Aplicación del método al análisis de aguas.—Los estudios sanitarios sobre fluorosis y caries dentarias permiten establecer que la determinación del flúor en aguas potables mediante un método muy sensible es de la mayor importancia.

La adaptación del método estudiado al análisis de aguas puede realizarse como sigue: se toman 50 c. c. de muestra y se concentran en medio alcalino sobre cápsula de platino o porcelana. El volumen concentrado se destila y en el destilado se determina el flúor sobre la técnica conocida. Si se opera en esta forma, se obtiene una exactitud de 0,06 p. p. m., superior a la de los métodos colorimétricos más difundidos. (per "Mont. Farm.").

BIBLIOGRAFIA

- Armstrong, W. D.: *Ind. Eng. Chem.*, "Anal. Ed.", 1936; 8, 384.
 Boruff, C. S., y Abbot, G. B.: *Ibid.*, 1938; 5, 236.
 Cattáneo, P., y Karman, G.: *Anal de la Asoc. Quim. Arg.*, 1944; 32, 127.
 De Boer, J. H.: *Chem. Weekblad*, 1924; 21, 404. *C. A.*, 1925; 19, 793⁴.
 Fasano, H.: *Anal. de la Soc. Cient. Arg.*, 1947; E 4, 473.
 Hoskins, W. M., y Ferris, C. A.: *Ind. Eng. Chem.*, "Anal. Ed.", 1936; 8, 6.
 Lamar, W. L.: *Ibid.*, 1945; 17, 148.
 McClure, F. J.: *Ibid.*, 1939; 11, 171.
 Sanchis, J. M.: *Ibid.*, 1934; 6, 134.
 Scott, W. W.: "Standards methods of chemical analysis", 1939; 1, 404. Van Nostrand, New York.
 Willard, H. H., y Winter, O. B.: *Ind. Eng. Chem.*, "Anal. Ed.", 1933; 5, 7.