

Tesis de Posgrado

Métodos colorimétricos para la determinación de fluor en aguas

Salas, Carlos

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Salas, Carlos. (1942). Métodos colorimétricos para la determinación de fluor en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0301_Salas.pdf

Cita tipo Chicago:

Salas, Carlos. "Métodos colorimétricos para la determinación de fluor en aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0301_Salas.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

METODOS COLORIMETRICOS PARA LA DETERMINACION DE FLUOR EN AGUAS

Trabajo de tesis para optar el título
de Doctor en Química por Carlos Salas

Tesis: 301

- 1942 -

Agradezco la colaboración del Dr. Rogelio A. Trelles, Jefe de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, quien me ha facilitado la labor experimental de este trabajo y la del Dr. Daniel J. Bengolea, Jefe de la Sección Análisis Químico de Aguas, que me acompaña en este acto.

FOFNA
MÉTODOS COLORIMÉTRICOS PARA LA DETERMINACION
DE FLUOR EN AGUAS.-

I - Parte general.-

Revisión general de los siguientes métodos colorimétricos :

Método de M.D. Foster, método de I.M. Kolthoff y M.E. Stansby, método O.M. Smith y H.A. Dutcher, método de J.M. Sanchis (modificaciones de Scott y de Collins), método de R.D. Scott y método de W.L. Lamarr y Ch. G. Seegmiller.

Método por destilación de H.H. Willard y O.B. Winter.

II - Parte práctica.-

- a - Comparación de los métodos anteriores.
- b - Aplicación y modificación del método de I.M. Kolthoff y M.E. Stansby, a la determinación de flúor en aguas.
- c - Comparación del método anterior con el método de J.M. Sanchis y el método por destilación de H.H. Willard y O.B. Winter.

F. O. R. N. A.

I - Parte general.-

En general, los métodos colorimétricos para la determinación de flúor en aguas, utilizan como reactivo, una laca, que contiene un catión, que al complejarse con el flúor, varía el color de aquella.

La constitución de dicho reactivo comprende : una sustancia orgánica, teniendo en su composición el grupo antraquinónico con dos oxhidri los en posición 1-2; y por otra parte, un catión que forma con aquella, la laca coloreada.

Entre las diversas sustancias orgánicas usadas, se encuentran las siguientes : alizarina (1.2 dèhidroxiantraquinona), alizarina roja S (alizarina-sulfonato sódico), quinalizarina (1-2-5-8 tetrahidroxiantraquinona), purpurina (1-2-4 trihidroxiantraquinona), antrapurpurina (1-2-7 trihidroxiantraquinona), flavopurpurina (1-2-6 trihidroxiantraquinona), antragalol (1-2-3 trihidroxiantraquinona), alizarincianina (1-2-4-5-8 pentahidroxiantraquinona), ceruleina, etc., con estas sustancias se utilizan como catión, el zirconio.

Existen también otros métodos, que son originariamente usados en la determinación del hierro. Actuando el flúor como elemento complejante de aquel, se produce por su acción, una variación de coloración.

A continuación describiremos someramente los principales métodos:

II - Parte práctica.

Método de M.D. Foster (1)

Este método está basado en lo siguiente : la intensidad del color producido por una cantidad dada de hierro con el sulfocianuro, en presencia de flúor, es menor que el producido en ausencia de flúor. La solución de sulfocianuro férrico cambia del rojo intenso, al anaranjado o amarillo en presencia de flúor. El color decrece con la cantidad de flúor presente.

La reacción entre el flúor y el hierro produce el ión complejo FeF_6^{---} , no dando la reacción del sulfocianuro, y la determinación colorimétrica nos dá, por diferencia, la cantidad de hierro que se ha combinado con el flúor presente en la muestra.

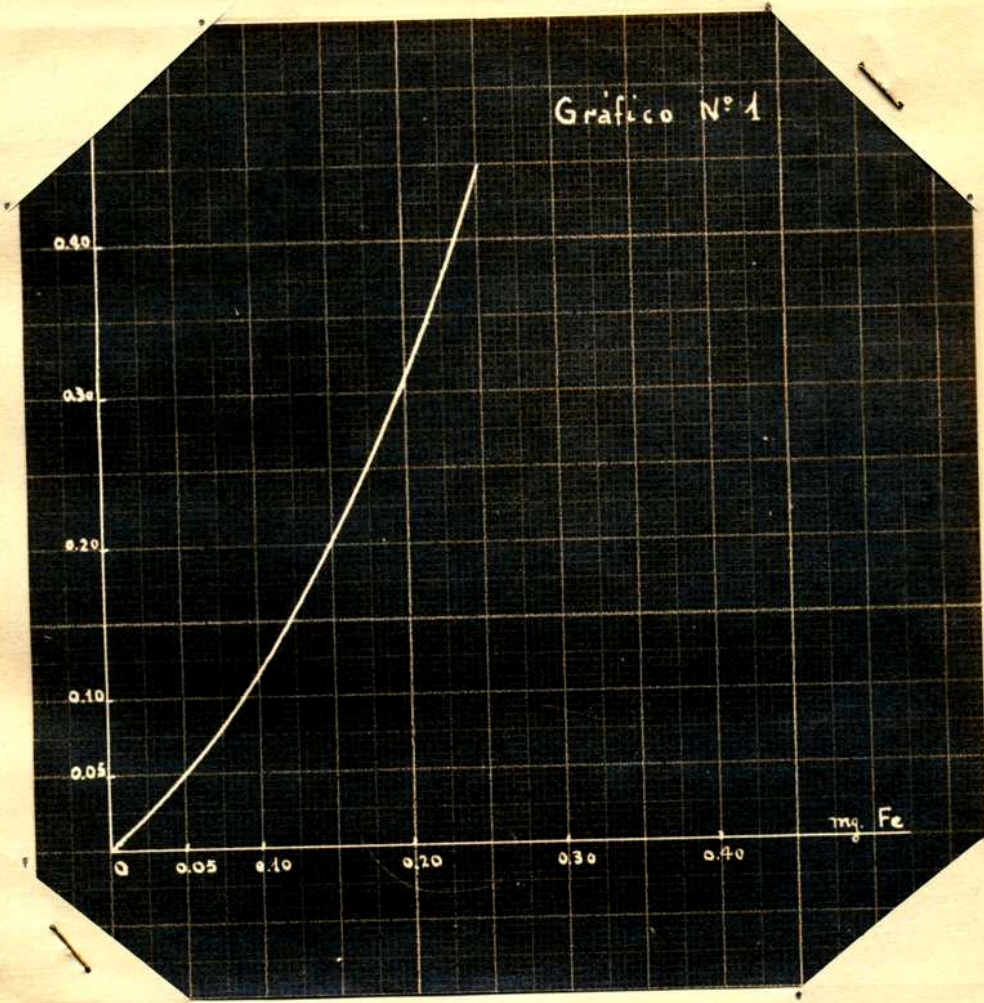
Por medio de un gráfico (Nº 1), obtenemos la cantidad de flúor, dada la equivalencia entre la cantidad de hierro determinado y el flúor a leer. La curva se obtiene experimentalmente.

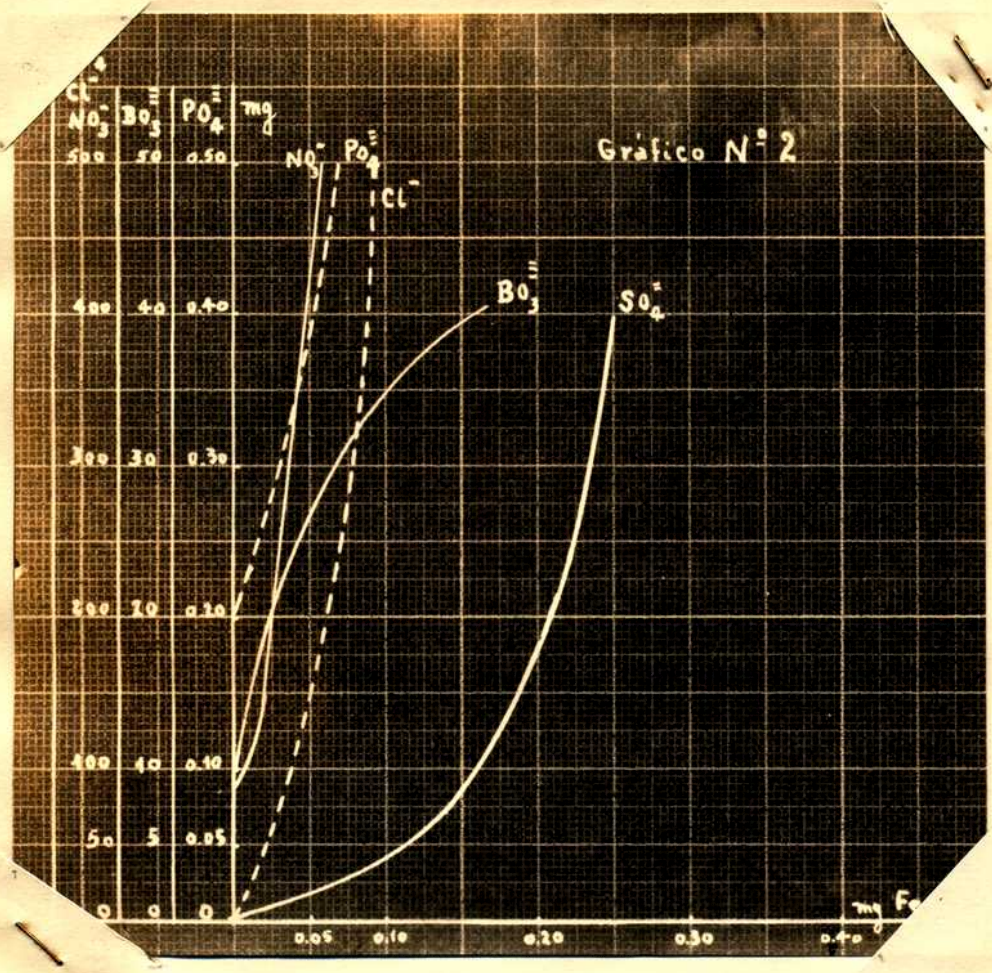
Según se observa, la cantidad de hierro combinado, no aumenta directamente con el aumento de flúor, es decir, no es reproducibile según la ecuación de la recta. Pequeñas cantidades de flúor causan, proporcionalmente, una mayor decoloración que grandes cantidades.

La muestra de agua, generalmente alcalina, debe neutralizarse y para ello se utiliza el ácido nítrico en determinada concentración. Se elige este ácido para neutralizar, debido a que la interferencia del ión nitrato es ínfima.

No ocurre lo mismo, en cuante a la interferencia de los iones sulfatos y cloruros, ya que siendo de mayor magnitud la acción de éstos, deben hacerse correcciones, y son hechas éstas de acuerdo con un gráfico experimental (Nº 2). También influyen en menor grado, fosfatos, boratos, etc.

FOEFN-BA.





Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución standard de fluoruro de sodio. Secar el F Na durante 2 horas a 110° . Pesar de esta sal 2,21 gr. y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 1 mg F^{-}).
- 1.2 - Solución diluida. Tomar 10 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 0.01 mg F^{-}).
- 1.3 - Solución de cloruro férrico. 75 mg Fe como $Cl_3 Fe$ en 1 litro, conteniendo 30 ml de ClH N (1 ml = 0.075 mg Fe).
- 1.4 - Solución de sulfocianuro de amonio. 24 gr. de sulfocianuro de amonio en 1 litro.
- 1.5 - Acido nítrico. 0.2 N - 1 ml neutraliza 10 mg CO_3Ca .
- 1.6 - Acido nítrico. 1 N - 1 ml neutraliza 50 mg CO_3Ca .

2.- Determinación.- Neutralizar la alcalinidad de 50 ml de agua con ac. nítrico 0.2 N (1.5). Si es muy alcalina usar el ac. nítrico 1 N (1.6), - de manera que la muestra neutralizada no exceda 60 ml. La cantidad de ácido nítrico es calculada en base a la alcalinidad, pues debe evitarse - el agregado de indicador.

Agregar 5 ml de la solución de $Cl_3 Fe$ (1.3) y el exceso necesario indicado por las curvas del gráfico N° 2, como indispensable para ser equivalente a los sulfatos y cloruros presentes en la muestra.

Agregar 10 ml de la solución de SCN (NH_4) (1.4). Diluir a 75 ml con agua destilada y mezclar. Comparar enseguida, con un patrón preparado con la misma solución de hierro, al mismo tiempo. Restar la cantidad de hierro hallada de 0.375 mg, la cantidad agregada, y leer en el gráfico N° 1 la cantidad de flúor presente.

No es necesario corregir los sulfatos y los cloruros por adición de exceso de hierro, si la cantidad presente es menor que 2,5 y 5,0 mg, respectivamente. Si más de 50 ó 100 mg están presentes, el método debe -

ser modificado.

3.- Aparatos.-

3.1 - Tubos de Nessler A.P.H.A. (American Public Health Association) de 100 ml. Estos tubos deben poseer las siguientes características : altura, 375 mm (aproximadamente); ~~altura entre el fondo y la graduación correspondiente a 100 ml - 300 mm~~ \pm 6 mm; diámetro interno - 20 mm; diámetro externo - 24 mm; fondo de caras paralelas. El vidrio será transparente e incoloro.

Resultados.-

Se ensayó este método con soluciones puras de fluoruro de sodio, en la siguiente forma : se preparó una escala de patrones con cantidades crecientes de la solución diluida de F Na (1.2), de manera que entre un patrón y el siguiente hubiese una diferencia de 0.2 mg/l de flúor. Utilicé tubos de Nessler A.P.H.A. de 100 ml. Agregándole a cada patrón 5 ml de la solución de Cl_3 Fe (1.3) y 10 ml de la solución SCN (NH_4) (1.4). La escala toma un color que varía desde el anaranjado fuerte al amarillo, aunque la diferencia entre un standard y el siguiente no es muy neta. - También se ensayó con la técnica inicial, con soluciones puras.

Observaciones.-

Las interferencias de este método son aniones, que se encuentran en el agua en cantidades tales, que es necesario hacer las correcciones indicadas con datos sacados de curvas experimentales. Pues en cantidades mayores de 50 mg/l de sulfatos y 100 mg/l de cloruros, debe hacerse la corrección gráfica. Y en cantidades mayores de 1000 mg/l de sulfatos y 2000 mg/l de cloruros debe modificarse la técnica del método.

También existe la interferencia del hierro disuelto, ya que este reacciona con el sulfocianuro, y por consiguiente, sería un error que daría una disminución de la cantidad de flúor con cantidades crecientes de hierro disuelto.

Conclusiones.-

Este método está sujeto a una serie de posibles errores, ya que - las correcciones se hacen en base a curvas experimentales. Estas, con - soluciones puras pueden dar un incremento determinado, que no es propor- cional a la cantidad de flúor, y además no es de exactitud absoluta - cuando se tiene una muestra de composición más o menos compleja, como o curre en la práctica.

Método de O.M. Smith y H.A. Dutcher (2)

Como solución reactivo utilizan una laca de zirconio - quinalizarina, preparada partiendo del nitrato de zirconio cristalizado $\{(NO_3)_4 Zr.5H_2O\}$ y de la quinalizarina (1.2.5.8 tetrahidroxiantraquinona), ésta es una solución de hidróxido de sodio dada su insolubilidad en agua - Según Willard y Winter, quienes usaban la quinolizarina como indicador en su método volumétrico, ésta tendría una mayor sensibilidad que el alizarina-sulfonato sódico usado en el método de Sanchis.

La acción complejante del flúor, actuaría en este caso, sobre el zirconio destruyendo en parte la laca, y por consiguiente, haciendo variar el color desde el anaranjado intenso al amarillo, al aumentar la concentración de flúor.

Dado que la interferencia de sulfatos es grande, se realiza como operación previa una precipitación de los mismos, por medio del ión bario, que a su vez es de acción nula con respecto al reactivo usado.

Eliminados los sulfatos, quedan como interferencias posibles, el aluminio en concentración superior a 0.5 mg/l. También interfieren los fosfatos en idéntica concentración. Y el hierro en concentración del orden de 10 mg/l.

Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución standard de F Na - Secar el F Na durante 2 horas a 110° . Pesar de esta sal 2.21 gr. y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 1 mg F^-).
- 1.2 - Solución diluída. Tomar 10 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 0.01 mg F^-).
- 1.3 - Solución de quinalizarina. 0.14 gr. de 1-2-5-8 tetrahidroxiantraquinona en 100 ml de solución de HO Na al 0.30 %.
- 1.4 - Solución de nitrato de zirconio. 0.87 gr. de $(NO_3)_4 Zr. 5 H_2O$ en 100 ml de agua destilada.

- 1.5 - Solución reactivo. Se toman 5 ml de la solución de quinalizarina (1.3) y se le agregan 5 ml de la solución de nitrato de zirconio (1.4), lentamente y con agitación constante. Preparar en esta forma la laca, se diluye 1 en 40 con agua destilada.
- 1.6 - Solución de $\text{Cl}_2 \text{Ba}$. 2 gr. de $\text{Cl}_2 \text{Ba}$ en 100 ml de agua destilada.
- 1.7 - Acido clorhídrico. 6 N.

2.- Preparación de los patrones.-

Tomar 0.0 - 2.0 - 4.0 - 6.0 - 8.0 - 10.0 - 12.0 - 14.0 - 16.0 - 18.0 y 20.0 ml de la solución diluida de FNa (1.2) y llevar a 100 ml con agua destilada, y hacerles el mismo tratamiento que se describe a continuación, para la muestra a determinar.

3.- Determinación.-

Tomar 100 ml de la muestra y precipitar los sulfatos con 5 ml de la solución de $\text{Cl}_2 \text{Ba}$ (1.6). Dejar sedimentar 24 horas y tomar 50 ml del líquido. En caso que no se haya sedimentado perfectamente, debe filtrarse.

Agregar 3 ml de ácido clorhídrico 6 N (1.7), y luego 5 ml de la solución reactivo (1.5). Comparar con los patrones a los 20 minutos.

Observaciones.-

Se obtiene una escala coloreada desde el anaranjado intenso al amarillo.

Tratan los autores de eliminar una sola de las muchas interferencias de estos métodos colorimétricos, y la realizan con una operación larga, como es la precipitación de sulfatos con el ión Ba^{++} .

Se hizo un ensayo para ver la magnitud de la interferencia de los mismos, eliminando la operación de precipitación.

Nº	F agregado mg/l	SO ₄ ⁼⁼ agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0.4	0	0.4
2	0.4	100	1.5
3	0.4	250	> 2.0
4	0.4	500	> 2.0
5	0.4	1000	> 2.0

A partir de la muestra N° 2 presenta una decoloración que va en aumento a medida que aumenta la concentración de sulfatos.

La posibilidad de agregar un exceso de iones sulfato, para que este exceso contrarreste los que pueda tener la muestra a determinar, fué también una operación estéril, ya que al agregado de ellos se produce un viraje de color al amarillo, haciendo imposible la lectura.

Conclusiones.-

No toma en cuenta errores posibles debidos a la variación de alcalinidad de la muestra, dado que el reactivo usado es un indicador que varía con el pH.

Es un inconveniente, en cuanto a razones de trabajo, la larga operación que representa el precipitado de los sulfatos por el método del - Cl₂ Ba.

Método de I.M. Kolthoff y M.E. Stansby (3)

Utilizan como reactivo una laca de zirconio-purpurina partiendo del oxiclорuro de zirconio ($\text{Cl}_2 \text{ O Zr. } 8 \text{ H}_2\text{O}$) y de la purpurina (1.2.4 - trihidroxiantraquinona).

Comprende una determinación cualitativa y otra cuantitativa, ésta a su vez tiene una técnica aplicable a la determinación de microcantidades.

En la determinación cualitativa el reactivo debe encontrarse en medio clorhídrico, cuya normalidad debe hallarse entre 7 y 10 N, debido a que una acidez mayor que 10 N, el color en ausencia de flúor es amarillo, y si es menor que 6 N se presenta turbia la solución.

Es de hacer notar como ventaja principal, el uso de este medio fuertemente ácido, que intervendría como medio de eliminación de posibles interferencias. Sin embargo, el método no está exento de ellas y las principales son las siguientes : De Boer y Bassart dan como interferencias los ácidos oxálicos y sulfúrico; Stone menciona el ácido fosfórico. Los fosfatos causarían la precipitación del fosfato de zirconio, insoluble. También interfieren los boratos, en forma tal, que en pequeña cantidad de fluoruros, el flúor se complejaría con aquellos y solo, en exceso, serían acusables, dando el color amarillo en la determinación cualitativa. Los nitratos no interfieren inmediatamente, pero si, después de actuar un cierto tiempo, destruyendo el color. También actuarían destruyendo la laca, los oxidantes fuertes como cloratos, boratos, iodatos, etc..

Los fluoruros complejos como fluosilicatos y borofluoruros actúan en la misma forma que los fluoruros.

Para eliminar dichas interferencias se puede hacer uso de un método por destilación como tetrafluoruro de silicio.

El método cuantitativo dá como límites de utilización desde 0.5 a 15 mg de fluoruro, y en el micrométodo su zona útil se reduce desde 0.01 a 0.05 mg.

En la determinación cuantitativa utiliza los mismos reactivos, aun

que la acidez en clorhídrico es 10 N, y además se prepara un patrón permanente con una solución de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, y otra de bicromato de potasio ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$). Luego se realiza una titulación con la solución de zirconio, cuyo punto final se determina por comparación con el standard, y de acuerdo a la cantidad de zirconio gastado, se tiene una cierta cantidad correspondiente de flúor.

El color del standard cobalto - bicromato se puede hacer en varios tonos, desde el amarillo - naranja hasta el rojizo, manteniendo fijo la cantidad de nitrato de cobalto y disminuyendo la cantidad de bicromato de potasio. Corresponden estos colores a diversas cantidades de zirconio, que se debe restar de la cantidad total gastada en la titulación, en base a un ensayo de corrección en blanco, que se hace previamente. Esta corrección empírica es necesario hacerla, debido a que los complejos formados entre el zirconio y el flúor son varios :

$\text{Zr}_3 \text{F}_{17}^-$, $\text{Zr}_2 \text{F}_{13}^-$, ZrF_5^- , ZrF_6^- , ZrF_7^- , etc., y que la estabilidad de los mismos no es constante, ni tampoco se sabe cual de ellos se forma en mayor cantidad, y por lo tanto, es imposible determinar con exactitud la relación entre el flúor y el zirconio. Parece ser que las soluciones complejas más diluidas contienen mucho menos flúor.

La comparación con el standard cobalto bicromato debe hacerse en las mismas condiciones de temperatura, a la cual se hizo dicho patrón permanente, dado que si bien éste no cambia de color por efecto de la misma, no ocurre lo mismo en el caso de la laca de zirconio - purpurina. Se cometen errores del 0.5 %, por grado de temperatura de diferencia.

La acidez final en ácido clorhídrico ha sido llevada a 8.5 N, - aunque pequeños cambios con respecto a la misma difícilmente afectan los resultados, no así si la acidez se varía grandemente, como sería si fuese 6 N, la solución se presentaría turbia, y al ser llevada a 10 N varía profundamente el color.

En la determinación de microcantidades se usa la misma laca de zirconio - purpurina.

En cuanto a las sustancias que interfieren, son las mismas que las descriptas en la determinación cualitativa, y son : fosfatos, sulfatos,

tos, oxalatos, nitritos, ácido bórico, sustancias oxidantes, aluminio, - etc.. No interfieren nitratos, sulfitos, acetatos, bromuros, zinc, cal - cio, bario, magnesio y sales alcalinas.

En esta determinación, el punto final puede ser dado dentro de una seguridad de 0.002 mg de flúor.

Técnica.-

Método cualitativo.-

1.- Reactivos.-

1.1 - Solución de oxiclорuro de zirconio en ClH 6 N. Pesar 0.16 gr. de $\text{Cl}_2\text{O Zr. 8 H}_2\text{O}$ y disolverlos en 100 ml de ClH concentrado (d = 1.19) y agregar luego 100 ml de agua destilada.

1.2 - Solución de purpurina en etanol. Pesar 9 mg de 1.2.4 trihidroxiantraquinona que se disuelven en 30 ml de etanol.

1.3 - Acido clorhídrico concentrado (d = 1.19).

1.4 - Acido clorhídrico 6 N.

1.5 - Solución reactivo. Tomar la solución de $\text{Cl}_2\text{O Zr. 8 H}_2\text{O}$ (1.1), a la cual se le agrega la solución de purpurina (1.2), lentamente y con agitación constante.

Añadir 620 ml de ClH conc. (d = 1.19).

Llevar a 1 litro con agua destilada. El reactivo así preparado, pue de usarse despues de 24 horas, y tiene una duración de un mes.

2. Determinación.-

El residuo sólido de la muestra se trata con 2 ml de ClH 6 N, y luego con 2 ml de la solución reactivo (1.5). El color rosado del reactivo se vuelve amarillo inmediatamente con 0.003 mg de F^- . Se hace una con traprueba, agregando oxiclорuro de zirconio sólido en pequeña cantidad. El color recobra su primitivo tono rosado. En caso que no ocurriese así,

mostrándose anaranjado, se debe a la presencia de elementos que interfieren que habrían destruido el color indicado.

Es importante que la acidez final de la muestra se encuentre entre 7 y 10 N con respecto al ClH.

Método cuantitativo : 0.5 a 15 mg de flúor.

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución de oxiclорuro de zirconio. 2.826 gr. de $\text{Cl}_2\text{O Zr} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ llevar a 1 litro con ClH 10 N (1 ml = 0.8 mg Zr).
- 1.2 - Solución de purpurina. 300 mg de 1.2.4 trihidroxiantraquinona llevar a 1 litro con etanol.
- 1.3 - Acido clorhídrico 10 N.
- 1.4 - Solución de nitrato de cobalto. 19.60 gr. de $(\text{NO}_3)_2 \text{Co} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ llevar a 1 litro con agua destilada.
- 1.5 - Solución de bicromato de potasio. 0.132 gr. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ llevar a 1 litro con agua destilada.

2.- Preparación del standard cobalto - bicromato.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	Ensayo en blanco teniendo el mismo color que el standard.	Color
mg/40 ml	mg/40 ml	mg de Zr.	
784	5.28	0.50	amar. anaranjado
784	4.00	0.64	anaranjado
784	3.28	0.72	anaranjado
784	2.52	0.80	anaranj.-rosado
784	1.96	1.00	rosado

3.- Determinación.-

Tomar 2 ml de la muestra llevada a una acidez 10 N con respecto - al ClH. Agregar 10 ml de ClH 10 N de una bureta, y 2 ml de solución de - purpurina (1.2) con pipeta, exactamente medidos.

Tomar 40 ml de la solución standard cobalte - bicromato, para com - parar el color. Agregar de una bureta la solución de zirconio en ClH - (1.1), hasta que el color se asemeje al del standard. Agregar ClH 10 N - hasta un volumen inferior a 40 ml; agregar nuevamente solución de zirco - nio, hasta que se igualen los colores con el standard y también el volu - men de 40 ml del mismo.

La solución de zirconio debe ser agregada lentamente y agitando, de manera que la titulación requiera, por lo menos, de 1 a 2 minutos.

Corrección según ensayo en blanco previo.

El standard cobalte - bicromato tiene el mismo color amarillo-na - ranja de una solución conteniendo 0.5 mg de Zr, 38 ml de ClH 10 N y 2 ml de solución de purpurina.

Cálculo del flúor presente.

Al número de mg de Zr gastados en la titulación se le resta 1 mg (según ensayo en blanco previo). Y la correspondiente cantidad de flúor se lee en la tabla siguiente :

Zr gastado mg	F presente mg	Zr gastado mg	F presente mg	Zr gastado mg	F presente mg
1	0.40	10	4.15	19	8.90
2	0.75	11	4.65	20	9.50
3	1.20	12	5.10	21	10.10
4	1.60	13	5.60	22	10.72
5	2.00	14	6.12	23	11.40
6	2.47	15	6.63	24	12.08
7	2.90	16	7.15	25	12.90
8	3.25	17	7.73	26	13.70
9	3.70	18	8.26	27	14.53
				28	15.40

Micrométodo : 0.01 a 0.05 mg de flúor.

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución de oxiclورو de zirconio en ClH 6 N. 0.16 gr. de $\text{Cl}_{20}\text{Zr.8 H}_2\text{O}$, disolverlos en 100 ml de ClH concentrado (d = 1.19), agregar luego 100 ml de agua destilada.
- 1.2 - Solución de purpurina en etanol. 9 mg de 1.2.4 trihidroxiantraquinona se disuelven en 30 ml de etanol.
- 1.3 - Acido clorhídrico concentrado (d = 1.19).
- 1.4 - Acido clorhídrico 6 N.
- 1.5 - Acido clorhídrico 8 N.
- 1.6 - Solución reactivo. Tomar la solución de $\text{Cl}_2\text{OZr.8 H}_2\text{O}$ (1.1) a la cual se le agrega la solución de purpurina (1.2), lentamente y con agitación constante. Añadir 620 ml de ClH conc. (d = 1.19). Llevar a 1 litro con agua destilada. El reactivo así preparado puede usarse después de 24 horas, y tiene una duración de un mes.
- 1.7 - Solución standard de fluoruro de sodio. Secar el F Na durante 2 horas a 110° . Pesar 4.42 gr. y llevar a 1 litro con ClH 8 N (1 ml =

2 mg F^-).

1.8 - Solución diluida. Tomar 10 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con ClH 8 N (1 ml = 0.02 mg F^-).

2.- Determinación.-

Medir 10 ml de la solución reactivo (1.6) en cada uno de dos tubos de ensayo, de diámetro uniforme. Agregar a uno de ellos 2 ml de la muestra preparada con una acidez 6 N respecto al ClH. En el otro agregar 2 ml de ClH 6 N.

Al segundo tubo se le agrega 2.4 ml de la solución standard diluida de F Na (1.8), de una microbureta, dando un color naranja. Luego agregar de la misma solución de F Na al otro tubo, y la suficiente cantidad de ClH 8 N, de manera que los colores se igualen cuando el volumen sea el mismo. La diferencia en el volumen de solución de F Na agregado a ambos tubos, corresponde a la cantidad de flúor en el desconocido.

El punto final puede ser reconocido dentro de 0.1 ml de la solución standard diluida de F Na; este es, el método es seguro dentro de 0.002 mg de flúor.

Conclusiones.-

Este método fué ensayado con soluciones puras, ya sea en su fase cualitativa como en la cuantitativa y el micrométodo. Obteniéndose buenos resultados.:

El método cuantitativo no es de aplicación práctica en nuestras determinaciones, ya que no es sensible para el orden de cantidades de flúor contenidas en aguas de consumo.

En cuanto al micrométodo, si bien es sensible para cantidades de 0.01 a 0.05 mg (que sería la cantidad absoluta de flúor en 100 ml de agua), su zona de trabajo es muy reducida y de poca utilidad práctica para nuestras determinaciones.

Es así que, con algunas modificaciones de orden práctico adoptaremos este método utilizando su laca de zirconio - purpurina como reactivo.

Método de J.M. Sanchis (4)

Es una modificación práctica al método de J.G. Thompson y H.J. - Taylor, usado en la determinación de flúor en las aguas de mar, quienes a su vez se fundaron en los métodos de Casares y Casares, y de De.Boer.

La laca de zirconio - alizarina es preparada con nitrato de zirconio cristalizado y alizarina - sulfonato sódico.

La muestra a determinar flúor, así como los standards de comparación, se los prepara agregando iguales cantidades de ácido sulfúrico - 3 N y ácido clorhídrico 3 N, cuyos iones sulfatos y cloruros en exceso, impedirían la interferencia de los mismos contenidos en el agua. Esto, dentro de ciertos límites, ya que Sanchis señala las interferencias del método en cloruros y sulfatos en cantidades mayores de 500 mg/l. En este mismo orden interfieren bicarbonatos, sodio, calcio y magnesio. El manganeso en cantidades mayores de 200 mg/l. Los silicatos en 50 mg/l. Fosfatos, boro, cobre e hierro en 5 mg/l. También señala la interferencia producida por la materia orgánica que puede contener la muestra.

Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución standard de fluoruro de sodio. Secar el FNa a 110° durante 2 horas. Pesar 2.21 gr. y llevar a 1 litro con agua destilada. (1 ml = 1 mg F^{-}).
- 1.2 - Solución diluida de fluoruro de sodio. Tomar 10 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con agua destilada. (1 ml = 0.01 mg F^{-}).
- 1.3 - Solución de alizarina roja S. Disolver 0.17 gr. de alizarina - sulfonato sódico $[C_6H_4(CO_2)C_6H(OH)_2SO_3Na]$ en 100 ml de agua destilada.
- 1.4 - Solución de nitrato de zirconio cristalizado. Pesar 0.87 gr. de $3ZrO_2 \cdot 2H_2O_5$ en 100 ml de agua destilada.
- 1.5 - Solución de laca madre. Agregar 10 ml de la solución de alizarina-sulfonato sódico (1.3) a 10 ml de la solución de nitrato de zirconio

nie (1.4), lentamente y agitando constantemente.

La solución así obtenida es colocada en frasco acaramelado, al abrigo de la luz, y puede ser usada después de 12 horas, por lo menos, de preparada. Como esta solución se altera con el transcurso del tiempo, es necesario renovarla cada 10 días.

- 1.6 - Solución diluida de laca. En el momento de usarse, se diluye la laca madre (1.5), tomando 20 ml y llevando a 100 ml con agua destilada.
- 1.7 - Acido sulfúrico 3 N.
- 1.8 - Acido clorhídrico 3 N.
- 1.9 - Mezcla ácida. Se mezclan partes iguales de los ácidos anteriores (1.7 y 1.8).

2.- Preparación de los patrones.-

Medir 0.0 - 2.0 - 4.0 - 6.0 - 8.0 - 10.0 - 12.0 - 14.0 - 16.0 - 19.0 - 22.0 - 25.0 y 30.0 ml de la solución diluida de F Na (1.2) y llevar a 100 ml con agua destilada. Se les trata en la misma forma que la muestra desconocida, según el siguiente procedimiento.

3.- Determinación.-

Se miden 100 ml de la muestra, libre de turbidez, filtrando si es necesario, y se los coloca en Erlenmeyer de 250 ml. Agregar 4.0 ml, exactamente medidos, de la mezcla ácida (1.9), y a continuación 2.0 ml de la solución diluida de laca (1.6) medidos con pipeta.

Se calientan la muestra y los standards simultáneamente hasta ebullición incipiente, retirándolos de la fuente calorífica; se los deja durante 5 horas, por lo menos, a temperatura ambiente. Se colocan los patrones en una serie de tubos de Nessler A.P.H.A. de 100 ml; y se compara la solución problema con esta escala.

Si el flúor contenido es mayor que 2.0 mg/l, es necesario efectuar nueva determinación, partiendo de 50, 25, 10 ó 5 ml de muestra, completando el volumen a 100 ml con agua destilada.

Observaciones.-

Influencia de la cantidad de zirconio en el preparado de la laca.-

Dado que el método de Sanchis indica usar el nitrato de zirconio cristalizado $(\text{NO}_3)_4 \text{Zr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, y habiendo usado en nuestras determinaciones el siguiente nitrato de zirconio $3 \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_5$, es que ha sido necesario comparar escalas de standards preparados con las cantidades de zirconio estipuladas por el método original.

El $(\text{NO}_3)_4 \text{Zr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ contiene teóricamente 27.7 % de zirconio y el $3 \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_5$ contiene 46.5 % de zirconio. En base a estos datos es que se calculó la cantidad de $3 \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_5$ que debe contener la solución de nitrato de zirconio (1.4) y es así que se preparó la solución con 0.51 gr. de $3 \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_5$ en 100 ml de agua destilada. Se hicieron comparaciones de ambas escalas de standards y también muestras de aguas leídas en las respectivas escalas.

Con el objeto de diferenciarlas es que las llamo escala 0.87 y escala 0.51, según la cantidad de $3 \text{Zr} \cdot \text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_5$ contenida en la solución de nitrato de zirconio de la laca madre.

El standard 0.0 mg/l de flúor de la escala 0.87 tiene un color rojizo, siendo la gama de colores que abarca la escala de standard, desde el rojizo al anaranjado y amarillo en los últimos patrones.

En la escala 0.51 el color del primer patrón es anaranjado, en tal forma que los standard 0.6 mg/l y 0.8 mg/l de flúor tienen un color amarillo de difícil lectura, siendo menor la sensibilidad ya que no hay diferencias bien netas entre un patrón y el siguiente. Los últimos patrones toman un color amarillo muy semejante.

Comparando las dos escalas entre sí se obtuvieron los siguientes datos :

Escala 0.51

F mg/l

0.0	se lee
0.2	" "
0.4	" "
0.6	" "
0.8	" "
1.0	" "

Escala 0.87

F mg/l

0.6
0.8
1.1
1.4
1.8
2.2

Lecturas de muestras en las dos escalas dan iguales resultados.

Escala 0.51

1.1
0.4
0.3
0.2
0.5
1.0
0.9
0.6
0.8

Escala 0.87

1.1
0.4
0.3
0.2
0.5
1.0
0.9
0.6
0.8

Estos resultados comprueban que una mayor cantidad zirconio contenido en la solución reactivo, no influye en la determinación y el flúor es perfectamente dosado, aunque se varíe el zirconio inicial. Es de mayor ventaja práctica, el usar una solución reactivo preparada con una solución de nitrato de zirconio de 0.87 gr. de $3 \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_5$ por 100 ml de agua destilada, pues la lectura se hace en óptimas condiciones con la escala 0.87.

Principales interferencias.-

Influencia del ión sulfato.-

Se usó una solución de SO_4Na_2

Nº	F presente mg/l	SO_4^- agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0	50	0
2	0	100	0
3	0	200	0
4	0	300	0.1
5	0	500	0.2
6	0	750	0.3
7	0	1000	0.4
8	0	2500	0.8
9	0	5000	1.1

Nº	F presente mg/l	SO_4^- agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0.1	50	0.1
2	0.1	100	0.1
3	0.1	200	0.1
4	0.1	300	0.2
5	0.1	500	0.3
6	0.1	750	0.4
7	0.1	1000	0.5
8	0.1	2500	0.9
9	0.1	5000	1.2

Nº	F presente mg/l	SO ₄ ⁼⁼ agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0.5	50	0.5
2	0.5	100	0.5
3	0.5	200	0.5
4	0.5	300	0.6
5	0.5	500	0.7
6	0.5	750	0.8
7	0.5	1000	0.9
8	0.5	2500	1.2
9	0.5	5000	1.6

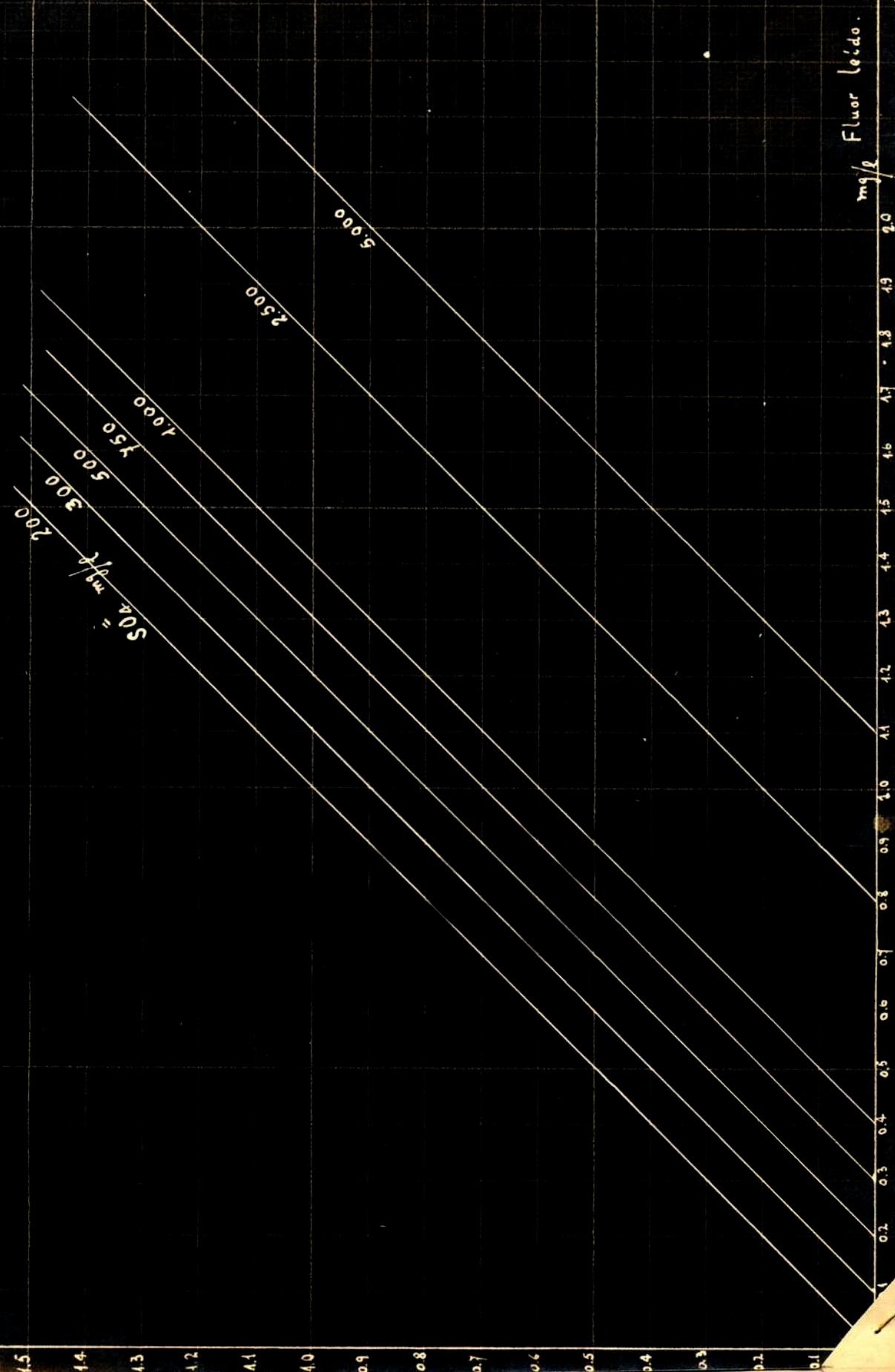
Nº	F presente mg/l	SO ₄ ⁼⁼ agregado mg/l	F hallado mg/l
1	1.0	50	1.0
2	1.0	100	1.0
3	1.0	200	1.0
4	1.0	300	1.1
5	1.0	500	1.2
6	1.0	750	1.3
7	1.0	1000	1.4
8	1.0	2500	1.8
9	1.0	5000	2.0

Como se observa la influencia de los sulfatos incrementando la - cantidad de flúor presente, se hace notar a partir de una concentración de los mismos de 200 mg/l. Estos reaccionan con el zirconio de la solución reactivo, en la misma forma que actúa el flúor, y el ión complejo que se forma sería el $\left[\text{Zr O}(\text{SO}_4)_2 \right]^-$ (5).

La posibilidad de corregir esta interferencia, que incrementa la lectura de flúor, ya que actúa sobre la laea en idéntica forma que este anión, sería aplicando el siguiente gráfico, ya que de lo contrario sería necesario utilizar el método por destilación de Willard y Winter para eliminar dicha interferencia.

Influencia de los Sulfatos

d/c
Fluor
Corregido



Influencia del ión cloruro.-

Se usó una solución de Cl Na.-

Nº	F presente mg/l	Cl ⁻ agregado mg/l	K ⁻ hallado mg/l	Observaciones
1	0 -	50	0 -	En general dá coloración más brillante exaltándose su color rosado.
2	0 -	100	0 -	
3	0 -	300	0 -	
4	0 -	500	< 0	
5	0 -	1000	< 0	
6	0 -	2000	< 0	
7	0.1	50	0.1	
8	0.1	100	0.1	
9	0.1	300	0.1	
10	0.1	500	0 -	
11	0.1	1000	0 -	
12	0.1	2000	0 -	
13	0.5	50	0.5	
14	0.5	100	0.5	
15	0.5	300	0.5	
16	0.5	500	0.5	
17	0.5	1000	0.4	
18	0.5	2000	0.4	
19	1.0	50	1.0	
20	1.0	100	1.0	
21	1.0	300	1.0	
22	1.0	500	0.9	
23	1.0	1000	0.9	
24	1.0	2000	0.9	

La influencia de los cloruros se manifiesta a partir de una con-

centración de 500 mg/l, y actúan disminuyendo la cantidad real de flúor.

Influencia del ión fosfato.-

Se usó una solución de $\text{PO}_4 \text{Na}_3 12 \text{H}_2\text{O}$.-

Nº	F presente mg/l	PO_4 agreg. mg/l	F hallado mg/l	Observaciones
1	0 -	0.5	0	
2	0 -	1.0	0	
3	0 -	2.0	0.1	Algo decolorado
4	0 -	5.0	0.2	Decolorado y precipitado
5	0.1	0.5	0.1	
6	0.1	1.0	0.1	
7	0.1	2.0	0.2	Algo decolorado
8	0.1	5.0	0.3	Decolorado y precipitado
9	0.5	0.5	0.5	
10	0.5	1.0	0.5	
11	0.5	2.0	0.6	Algo decolorado
12	0.5	5.0	0.7	Decolorado y precipitado
13	1.0	0.5	1.0	
14	1.0	1.0	1.0	
15	1.0	2.0	1.1	Algo decolorado
16	1.0	5.0	1.2	Decolorado y precipitado

A partir de una concentración de 2.0 mg/l de PO_4^{---} , la interfe -
 rencia del mismo incrementa la lectura de flúor presente. Se observa a -
 demás, una decoloración y a mayor concentración de fosfatos hay una pre -
 cipitación de los mismos como fosfato de zirconio.

Influencia del arsénico.-

Se usó una solución de $\text{As O}_4 \text{ H Na}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.-

Nº	F presente mg/l	As agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1.0	0.-
3	0 -	2.0	0 -
4	0 -	5.0	0 -
5	0.1	0.5	0.1
6	0.1	1.0	0.1
7	0.1	2.0	0.1
8	0.1	5.0	0.1
9	0.5	0.5	0.5
10	0.5	1.0	0.5
11	0.5	2.0	0.5
12	0.5	5.0	0.5
13	1.0	0.5	1.0
14	1.0	1.0	1.0
15	1.0	2.0	1.0
16	1.0	5.0	1.0

La acción del arsénico en el método de Sanchis es completamente nula, para las concentraciones consideradas, muy por encima de los límites tolerados en aguas de bebida (0.15 mg/l).

Influencia del vanadio.-

Se usó una solución de $\text{VO}_3 \text{ Na.4 H}_2\text{O.}$ -

Nº	F presente mg/l	V agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1.0	0 -
3	0 -	2.0	0 -
4	0 -	5.0	0 -
5	0.1	0.5	0.1
6	0.1	1.0	0.1
7	0.1	2.0	0.1
8	0.1	5.0	0.1
9	0.5	0.5	0.5
10	0.5	1.0	0.5
11	0.5	2.0	0.5
12	0.5	5.0	0.5
13	1.0	0.5	1.0
14	1.0	1.0	1.0
15	1.0	2.0	1.0
16	1.0	5.0	1.1

Tampoco tiene ninguna influencia en este método el vanadio en las concentraciones ensayadas. El límite tolerado es hasta 0.5 mg/l de vanadio, en las aguas de bebida.

Influencia del zinc.-

Se usó una solución de Cl_2 Zn.-

Nº	F presente mg/l	Zn agregado mg/l	F hallado mg/l	Observaciones
1	0 -	0.5	0 -	Foma un tono
2	0 -	1.0	0 -	más brillante
3	0 -	2.0	0 -	que no influye
4	0 -	5.0	0 -	para su lectura.
5	0.1	0.5	0.1	
6	0.1	1.0	0.1	
7	0.1	2.0	0.1	
8	0.1	5.0	0.1	
9	0.5	0.5	0.5	
10	0.5	1.0	0.5	
11	0.5	2.0	0.5	
12	0.5	5.0	0.5	
13	1.0	0.5	1.0	
14	1.0	1.0	1.0	
15	1.0	2.0	1.0	
16	1.0	5.0	1.0	

El zinc en las concentraciones vistas no tiene influencia.

Influencia del boro.-

Se usó una solución de $\text{BO}_3 \text{H}_3$.-

Nº	F presente mg/l	B agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1.0	0 -
3	0 -	2.0	0 -
4	0 -	5.0	0 -
5	0.1	0.5	0.1
6	0.1	1.0	0.1
7	0.1	2.0	0.1
8	0.1	5.0	0.1
9	0.5	0.5	0.5
10	0.5	1.0	0.5
11	0.5	2.0	0.5
12	0.5	5.0	0.5
13	1.0	0.5	1.0
14	1.0	1.0	1.0
15	1.0	2.0	1.0
16	1.0	5.0	1.0

El boro en las concentraciones consideradas no tiene influencia.

Influencia del ión férrico.-

Se usó una solución de $\text{Cl}_3 \text{Fe} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.-

Nº	F presente mg/l	Fe agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1.0	0 -
3	0 -	2.0	0 -
4	0 -	5.0	0.2
5	0.1	0.5	0.1
6	0.1	1.0	0.1
7	0.1	2.0	0.1
8	0.1	5.0	0.2
9	0.5	0.5	0.5
10	0.5	1.0	0.5
11	0.5	2.0	0.5
12	0.5	5.0	0.6
13	1.0	0.5	1.0
14	1.0	1.0	1.0
15	1.0	2.0	1.0
16	1.0	5.0	1.1

Concentraciones de 5.0 mg/l de hierro disuelto incrementan en - 0.1 mg/l, la lectura de flúor. Esta concentración es muy superior a la que se puede encontrar en el agua de bebida.

Influencia del aluminio.-

Se usó una solución de $Cl_3 Al.6 H_2O.-$

Nº	F presente mg/l	Al agregado mg/l	F hallado mg/l	Observaciones
1	0 -	0.5	0 -	Se observa una <u>co</u> <u>loración</u> más bri- <u>llante</u> , que no in- <u>fluye</u> para la <u>lec</u> <u>tura</u> .
2	0 -	1.0	0 -	
3	0 -	2.0	0 -	
4	0 -	5.0	0 -	
5	0.1	0.5	0.1	
6	0.1	1.0	0.1	
7	0.1	2.0	0.1	
8	0.1	5.0	0.1	
9	0.5	0.5	0.5	
10	0.5	1.0	0.5	
11	0.5	2.0	0.5	
12	0.5	5.0	0.4	
13	1.0	0.5	1.0	
14	1.0	1.0	1.0	
15	1.0	2.0	1.0	
16	1.0	5.0	0.9	

Podrían tener influencia cantidades de aluminio del orden 5.0 mg/l. Esta concentración no se encuentra en aguas de bebida.

Influencia del ión calcio.-

Se usó CO_2Ca sólido.-

La cantidad de calcio ensayada se calculó en base a una muestra cuya dureza superara el límite tolerado para aguas de bebida.

Se preparó una muestra con 900 mg/l de CO_2Ca cuyo contenido en calcio sería de 360 mg/l.

Nº	F presente mg/l	Ca agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0 -	360	0 -
2	0.1	360	0.1
3	0.5	360	0.5
4	1.0	360	1.0

Este elemento no tendría influencia.

Influencia del magnesio.-

Se usó $\text{CO}_3 \text{ Mg}$ sólido.-

Basado en las mismas consideraciones anteriores, se preparó una muestra con 900 mg/l de $\text{CO}_3 \text{ Mg}$ cuyo contenido en magnesio es de 216 - mg/l.

Nº	F presente mg/l	Mg agregado mg/l	F hallado mg/l	Observaciones
1	0 -	216	0 -	Toma un tono
2	0.1	216	0.1	más brillante.
3	0.5	216	0.5	
4	1.0	216	1.0	

En las concentraciones consideradas no tendría influencia el magnesio.

Influencia de la alcalinidad.-

Se prepararon muestras con cantidades crecientes de una solución de bicarbonato de sodio.

Se hicieron determinaciones de pH en las muestras y en los standards, ya que se sospechaba que la concentración de iones hidrógeno agregados, de la mezcla ácida, no era suficiente para estabilizar la muestra en un pH determinado. Las determinaciones se hicieron con electrodo de vidrio y la exactitud de la misma es de 0.05 de pH.

Los standards en las diversas determinaciones realizadas me han dado un pH de 0.90.

Nº	F presente mg/l	Alcalinidad en CO ₃ Ca mg/l	pH	F leído mg/l	Error %
1	1.0	0	0.90	1.00	0 -
2	1.0	45	0.90	1.00	0.-
3	1.0	110	0.90	0.95	5 -
4	1.0	225	0.90	0.95	5 -
5	1.0	335	0.90	0.95	5 -
6	1.0	450	0.95	0.90	10 -
7	1.0	670	0.95	0.85	15 -
8	1.0	785	0.95	0.85	15 -
9	1.0	1010	1.00	0.75	25 -
10	1.0	1230	1.05	0.70	30 -
11	1.0	1450	1.10	0.65	35 -

Si bien el método no da una exactitud mayor que 0.1 mg/l de flúor, cuando los patrones tienen una diferencia de 0.2 mg/l entre cada uno, en las lecturas realizadas con soluciones puras con respecto a una escala de patrones cuya diferencia entre uno y otro era de 0.1 mg/l, se puede apreciar hasta 0.05 mg/l de flúor. Notándose así una disminución del 5 % en la lectura de flúor, cuando las alcalinidades son superiores a 100 - mg/l expresadas en CO₃Ca.

En cuanto a dicha interferencia, Lamarr y Seegmiller en su trabajo de modificación al método de zirconio alizarina, expresan que es ne-

cesaria su corrección. Establecen como indispensable realizarla en aguas cuya alcalinidad sea mayor que 100 mg/l en CO_3H^- equivalente a 164 mg/l en CO_3Ca .

También se realizaron experiencias, en forma tal, de obtener un pH final en la muestra menor que el del patrón. Se utilizó para ello el ácido clorhídrico 3 N, y se comparó con standards preparados en condiciones especiales, en cuanto a la cantidad de cloruros, ya que el uso de este ácido para bajar el pH, hace que la cantidad en exceso agregada interfiera en la lectura de flóor.

Nº	F agregado mg/l	ClH 3 N agrega do. ml	pH final	F leído mg/l	Cantidad de Cl a- gregado en exceso mg/l	Error %
1	1.0	1.8	0.70	1.6	1911	60 -
2	1.0	0.9	0.80	1.3	956	30 -
3	1.0	0 -	0.90	1.0	0 -	0 -

Se hizo la misma determinación preparando aguas con el agregado de NO_3H 0.2 N en lugar de ClH 3 N. Es usado este ácido para ver su posible influencia sobre la laça de zirconio - alizarina, ya que siendo un oxidante se duda si tiene o no acción sobre la solución reactivo.

Nº	F agregado mg/l	NO_3H 0.2 N ml	pH final	F leído mg/l	Error %
1	1.0	13.5	0.80	1.3	30 -
2	1.0	27.0	0.70	1.6	60 - algo decolorado.

Estos datos son concordantes con los obtenidos utilizando el ácido clorhídrico.

Se comprueba que las variaciones en el pH final de la muestra, influyen enormemente en la determinación, ya que la solución reactivo es también un indicador de pH y actúa como tal.

El error a cometer más grave es, en cuanto a la interferencia de alcalinidad, pues es difícil que nos encontremos con muestras cuyo pH - final esté por debajo que el del patrón, porque la gran mayoría de las aguas son alcalinas.

Se puede corregir dicha interferencia con el agregado de ácido - nítrico, de acuerdo con Lamarr y Seegmiller, he usado en la operación - un ácido de concentración 0.2 N (1 ml neutraliza 10 mg de CO_3Ca). Se le agrega la cantidad necesaria de ácido para llevar la alcalinidad a 100 mg/l en CO_3Ca , ya que de acuerdo a lo comprobado, con esta alcalinidad no hay causa posible de error.

Alcalinidad CO_3Ca mg/l	F ⁻ mg/l (Sanchis)	Alcalinidad corregida CO_3Ca mg/l	F ⁻ mg/l después de co- rregir alcalinidad (Sanchis)
482	0.8	100	0.9
460	1.0	100	1.1
500	0.8	100	0.9
553	0.9	100	1.0
485	1.0	100	1.1
520	0.7	100	0.8
522	0.6	100	0.7
503	0.8	100	0.9
517	0.9	100	1.0
522	0.7	100	0.8
177	0.5	100	0.5
516	0.7	100	0.8
290	0.3	100	0.3
273	0.2	100	0.2
247	0.2	100	0.2
930	0.7	100	0.9
529	1.0	100	1.1
511	0.8	100	0.9

Conclusiones.-

El inconveniente principal de este método es no fijar un pH determinado para los patrones y la muestra; pues actuando la laca zirconio - alizarina como un indicador de pH con pequeñas variaciones de pH se producen errores en la lectura del flúor. Y es así que la alcalinidad actúa como principal interferencia.

También influyen los sulfatos en la lectura del flúor, así como los cloruros y fosfatos, considerando estos como principales inconvenientes en las determinaciones de flúor en aguas de consumo.

Modificaciones del método de Sahchis.-

1 - Modificación de R.D. Scott (6)

Existen algunas modificaciones a dicho método, en lo que se refiere a la técnica operatoria, y una de ellas es la de R.D. Scott, que consiste en lo siguiente : varía las concentraciones de la solución de ni -trato de zirconio, de la solución de alizarina - sulfonato sódico y tan -bién la normalidad de los ácidos sulfúrico y clorhídrico; todo esto con el objeto de formar una única solución reactivo, compuesta por la mezcla ácida y la laca zirconio - alizarina, de manera de realizar una sola ope -ración de medida.

También elimina el calentamiento posterior al agregado de la la -ca.

La lectura se realiza después de permanecer una hora a temperatura ambiente, ya que el color de la laca varía con la temperatura.

Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución standard de fluoruro de sodio. Secar el $F Na$ a 110° durante 2 horas. Pesar 2.21 gr. y llevar a 1 litro con agua destilada - (1 ml = 1 mg F^{-}).
- 1.2 - Solución diluida de fluoruro de sodio. Tomar 10 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 0.01 mg F^{-}).
- 1.3 - Solución de alizarina roja S. Disolver 0.2 gr. de alizarin - sulfonato sódico en 100 ml de agua destilada.
- 1.4 - Solución de nitrato de zirconio. Disolver 1.0 gr. de $3 ZrO_2 \cdot 2 H_2O_5$ en 10 ml de agua destilada.
- 1.5 - Solución de laca madre. Agregar 50 ml de la solución de alizarin - sulfonato sódico (1.3) a 50 ml de la solución de nitrato de zirconio (1.4), lentamente y agitando constantemente.

1.6 - Acido clorhídrico 2.6 N.

1.7 - Acido sulfúrico 2.6 N.

1.8 - Mezcla ácida. Mezclar volúmenes iguales de los dos ácidos anteriores (1.6 y 1.7).

1.9 - Solución reactivo. Medir 70 ml de la laca madre. (1.5) y llevar a 1 litro con la mezcla ácida (1.8). Guardar en heladera.

2.- Preparación de los patrones.-

Medir 0.0 - 2.0 - 4.0 - 6.0 - 8.0 - 10.0 - 12.0 - 14.0 - 16.0 - 18.0 - y 20.0 ml de la solución diluída de F Na (1.2), llevar a 100 ml con agua destilada. Se les hace el mismo tratamiento que será descrito a continuación para la muestra.

3.- Determinación.-

A 100 ml de la muestra, filtrada si es necesario, se le agrega 5.0 ml de la solución reactivo (1.9), exactamente medidos con pipeta. - Mezclar y comparar con la escala de patrones, después de 1 hora. Los patrones y la muestra deben tener la misma temperatura. Si el flúor contenido en la muestra es mayor que 1.8 mg/l, es necesario efectuar una nueva determinación, tomando 50, 25, 10 ó 5 ml de muestra, completando el volumen a 100 ml con agua destilada.

Conclusiones.-

La ventaja de la modificación de Scott radica en la economía de tiempo, ya sea en la reducción de las operaciones, como es el agregado de las soluciones reactivos en forma única y además, hacer la lectura después de una hora.

La escala de patrones es de buena sensibilidad, siendo la gama de colores semejante a la escala del método de Sanchis.

Es de hacer notar que también en este método hemos usado el $3 \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_5$, es decir, con mayores cantidades de zirconio que si hubiésemos usado el $(\text{NO}_3)_4 \text{Zr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Las consideraciones vistas en el método de Sanchis son semejantes en este caso.

En lo que se refiere a las interferencias, estamos en el mismo caso que las observadas en el método de Sanchis.

Influencia de la temperatura.-

Comparaciones realizadas con respecto a una escala de patrones a 17°,5.

Nº	F presente mg/l	Temperatura °C.	F leído mg/l
1	0.5	5°	0.3
2	0.5	10°	0.4
3	0.5	15°	0.5
4	0.5	17°,5	0.5
5	0.5	20°	0.5
6	0.5	25°	0.6
7	0.5	30°	0.7

Se observa que se pueden cometer errores en la lectura del flúor, si no se tiene la precaución de uniformar las muestras y los patrones a la misma temperatura.

2 - Modificación de Collins.- (7)

También es una modificación de la técnica operatoria y consiste en la eliminación del calentamiento, haciendo la lectura después de dejar durante 12 horas.

Esta modificación se ensayó con éxito, comparando con diversas muestras cuyo contenido en flúor se había determinado por el método de Sanchis.

F	mg/l
Método de Sanchis	Modificación de Collins
0.8	0.8
0.7	0.7
0.3	0.3
1.1	1.1
1.0	1.0
0.8	0.8
0.6	0.6

Conclusiones.-

Con respecto al método de Sanchis tiene la ventaja que elimina la operación de calentamiento de las muestras y patrones. Dando resultados concordantes con aquel método.

Tiene la ventaja con respecto a la modificación de Scott, que ésta tiene el inconveniente de las variaciones de la lectura con la temperatura.

En el caso de la modificación de Collins esto no es inconveniente, ya que en un período largo de horas a temperatura ambiente, no hay diferencias de la misma entre las muestras y los patrones, si originariamente las hubiese. Si bien en este método la lectura se hace después de 12 horas, se tiene mayor seguridad en cuanto a que la determinación no está afectada por diferencias de temperatura, ya que las temperaturas se igualan después de este período de tiempo.

Método de R.D. Scott.- (8)

Prepara la laca zirconio - alizarina con oxiclورو de zirconio en lugar de nitrato de zirconio, esto en base a que la solución de esta sal sería mucho más estable.

En cuanto a la técnica utiliza una semejante a su modificación al método de Sanchis.

Las condiciones diferentes de temperatura pueden traer errores de lectura, ya que el color de la laca zirconio - alizarina varía con la misma.

En cuanto a las sustancias que interfieren, estamos en parecidas condiciones que en el método de Sanchis.

Dá como cifras de interferencias las siguientes :

Sulfatos :	per encima de	250	mg/l.
Cloruros :	" " "	500	" .
Hierro :	" " "	0.5	" .
Aluminio :	" " "	0.2	" .

Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución standard de fluoruro de sodio. Secar el F Na a 110° durante 2 horas. Pesar 2.21 gr. y llevar a 1 litro con agua destilada - (1 ml = 1 mg F^{-}).
- 1.2 - Solución diluida de fluoruro de sodio. Tomar 10 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 0.01 mg F^{-}).
- 1.3 - Solución de alizarina roja S. Disolver 0.2 gr. de alizarin - sulfonato sódico en 100 ml de agua destilada.
- 1.4 - Solución de oxiclورو de zirconio. Disolver 0.86 gr. de $\text{Cl}_2\text{O Zr.8H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada.
- 1.5 - Solución de laca madre. Agregar 50 ml de la solución de alizarin -

sulfonato sódico (1.3) a 50 ml de la solución oxiclورو de zirconio (1.4), lentamente y agitando constantemente.

1.6 - Acido clorhídrico 3 N.

1.7 - Acido sulfúrico 3 N.

1.8 - Mezcla ácida. Mezclar volúmenes iguales de los dos ácidos anteriores (1.6 y 1.7).

1.9 - Solución reactivo. Medir 70 ml de la laca madre (1.5) y llevar a 1 litro con la mezcla ácida (1.8).

La solución reactivo toma un color rojo y rápidamente cambia a un tono naranja-amarillento (antes de una hora) y es, entonces, cuando está listo para ser usado.

El color de la laca vuelve a ser rojo con la dilución; y es así, que agregando 5 ml de la solución reactivo a 100 ml de muestra, que no contenga flúor el color es rosado.

La solución reactivo debe ser guardada al abrigo de la luz.

2.- Preparación de los patrones.-

Medir 0.0 - 2.0 - 4.0 - 6.0 - 8.0 - 10.0 - 12.0 - 14.0 - 16.0 - 18.0 y 20.0 ml de la solución diluida de F Na (1.2) y llevar a 100 ml con agua destilada. Tratarlos en igual forma que a la muestra.

3.- Determinación.-

A 100 ml de la muestra, filtrada si es necesario, se le agrega 5.0 ml de la solución reactivo (1.9), exactamente medidos con pipeta. Mezclar y comparar con la escala de patrones, después de 1 hora a temperatura ambiente. Los patrones y la muestra deben tener la misma temperatura, pues el color de la laca varía con la temperatura.

Conclusiones.-

En esencia, este método es de idénticos resultados que la modificación de su autor al método de Sanchis. Y como única ventaja apreciable, encontraríamos la mayor estabilidad de la solución reactivo, ya que según Nichols la laca zirconio - alizarina preparada con oxiclورو en lugar de nitrato, es mucho más estable.

FOFNA

Método de William L. Lamarr y Charles G. Seegmiller.- (9)

Es una modificación al método de zirconilo- alizarina, usando como sustancias reactivos el nitrato de zirconio ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$) y el alizarin - sulfonato sódico.

Modifica el agregado previo de los dos ácidos sulfúrico y clorhídrico, utilizando sólo el sulfúrico que interfiere con mayor intensidad; y dado que parece ser, que el indicador zirconilo- alizarina es más estable en ácido sulfúrico que en ácido clorhídrico o en la mezcla de los dos.

Otra modificación de importancia es la neutralización de la alcalinidad con ácido nítrico, ya que aquella era una interferencia que actuaba haciendo variar el pH de la solución.

Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución standard de fluoruro de sodio. Secar el F Na a 110° durante 2 horas. Pesar 2.21 gr. y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 1 mg F^-).
- 1.2 - Solución diluida de fluoruro de sodio. Tomar 10 ml de la solución anterior y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 0.01 mg F^-).
- 1.3 - Solución de alizarina roja S. Disolver 0.14 gr. de alizarin - sulfonato sódico en 100 ml de agua destilada.
- 1.4 - Solución de nitrato de zirconilo. Disolver 0.70 gr. de $(NO_3)_2 ZrO \cdot 2 H_2O$ en 100 ml de agua destilada.
- 1.5 - Solución reactivo. Tomar 10 ml de la solución de alizarin - sulfonato sódico (1.3), y llevar aproximadamente a 50 ml con agua destilada. Agregar lentamente y con agitación 10 ml de la solución de nitrato de zirconilo (1.4). Llevar a 200 ml con agua destilada. Guardar al abrigo de la luz. Esta solución envejece en pocos días.
- 1.6 - Acido sulfúrico 2,1 N.

1.7 - Acido nítrico 0.2 N. 1 ml neutraliza 10 mg CO_3Ca .

2.- Preparación de los patrones.-

Tomar 0.0 - 2.0 - 4.0 - 6.0 - 8.0 - 10.0 y 12.0 ml de la solución diluida de F Na (1.2), y llevar a 105 ml con agua destilada. Tratarlos - en igual forma que a la muestra.

3.- Determinación.-

Tomar 100 ml de la muestra, filtrando si es necesario, y neutralizar la alcalinidad con la solución de ácido nítrico (1.7). Aguas con me- nos de 150 mg/l de alcalinidad (en CO_3Ca) no es necesario neutralizarlas. Llevar a 105 ml con agua destilada. Agregar 5 ml de la solución de ac. sulfúrico (1.6), y luego 5 ml de la solución reactivo (1.5), medidos exactamente con pipeta. Mezclar bien y dejar durante la noche, de manera de hacer la lectura después de 18 horas.

La escala de patrones tiene como concentración superior 1.2 mg/l de flúor, pero puede hacerse desde 0.4 a 1.8 mg/l, usando ácido sulfúrico 1.8 N en lugar de 2.1 N.

Observaciones.-

Dada la pequeña interferencia que representan los cloruros en el método de Sanchis, es que estos autores han eliminado el agregado previo de iones Cl^- . También la concentración de ácido sulfúrico agregado es menor. Debido a estas modificaciones y a la distinta concentración de las soluciones reactivos, es que la escala se reduce a una zona comprendida entre 0 y 1.2 mg/l de flúor. Esto es un inconveniente, ya que una zona más amplia de trabajo, como en la escala usada en el método de Sanchis es de mayor resultado práctico. Existe la variante posible de modificar la concentración de ácido sulfúrico, pero esto solo hace que la zona - útil de la escala esté comprendida entre 0.4 y 1.8 mg/l de flúor.

La principal ventaja de éste método es el haber fijado el pH de la muestra a determinar, ya que realiza una neutralización previa de la misma con ácido nítrico. De esta manera, la muestra se encuentra en un pH de 4,2 antes del agregado de la solución de zirconio - alizarina.

La alcalinidad del agua es un inconveniente grande, según lo hemos hecho notar en las interferencias posibles del método de Sanchis, ya que la mezcla ácida no es suficiente para llevar a un pH igual al de los patrones. Y es así, como alcalinidades de 500 mg/l expresadas en CO_3Ca dan un error del 10 %. El pH final fué determinado en varios patrones, como también en muestras de aguas tratadas, fué coincidente e igual a 1,10. De terminaciones realizadas con electrodo de vidrio.

El uso del ácido nítrico para neutralizar, ha sido ensayado con éxito y comprobado en las diversas determinaciones, que su acción en estas concentraciones, a pesar de ser un oxidante, es nula con respecto a la laca zirconio - alizarina. Como ventaja en la técnica operatoria, tenemos la de eliminar el calentamiento posterior al agregado de la laca, indicado en el método de Sanchis.

En cuanto a las demás interferencias, siguen siendo del mismo orden que en el método de Sanchis, ya sea la de sulfatos 250 mg/l, cloruros 500 mg/l, fosfatos, boratos, etc.

Conclusiones.-

La ventaja principal es haber fijado el pH, siendo esto de vital importancia en una reacción colorimétrica, en la que se utiliza como reactivo una laca que es también un indicador de pH, ya que sufre variaciones grandes de color con las diferentes concentraciones de H^+ .

Método por destilación de H.H. Willard y O.B. Winter.- (10)

Wöhler, Offermann, Wagner y Ross, Reynolds, Ross y Jacob, Reynolds y Jacob, Ebner y otros utilizan métodos de volatilización para determinar el flúor de sustancias insolubles. Descomponen el material con sílice y ácido sulfúrico, recogiendo el gas tetrafluoruro de silicio en agua u otros disolventes, y determinando el fluoruro soluble por alguno de los muchos métodos analíticos.

Schrenck y Ode determinan sílice en sustancias conteniendo flúor, por volatilización del flúor como trifluoruro de boro o ácido fluorbórico.

Willard y Winter volatilizaron el flúor como ácido fluorosilícico ($F_6 SiH_2$) destilando en presencia de sílice y ácido sulfúrico o perclórico. La destilación debe hacerse dentro de ciertas condiciones indicadas en la técnica, ya sea en cuanto al aparato en sí, como en lo relativo a temperatura de destilación, etc.-

El dosaje de flúor lo hacen con un método volumétrico, titulando con una solución de nitrato de torio y como indicador una laca de zirconio - alizarina.

En nuestras determinaciones lo hemos realizado con métodos colorimétricos, ya que la destilación tiene por objeto eliminar las interferencias vistas para dichos métodos por colorimetría.

En cuanto a las interferencias posibles del método por destilación tenemos que el ácido bórico y la sílice gelatinosa retardan la volatilización. Y las sales de aluminio, en gran cantidad, interfieren con la volatilización del flúor.

Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Acido sulfúrico p.a. (d = 1.84). Conviene calentar el ácido hasta vapores sulfúricos, para eliminar el flúor que pudiera contener.
- 1.2 - Perlas de vidrio de 3 mm de diámetro.
- 1.3 - Papel de ternasol.
- 1.4 - Solución de hidróxido de sodio al 4 %.

2.- Aparato.-

Similar al esquema.

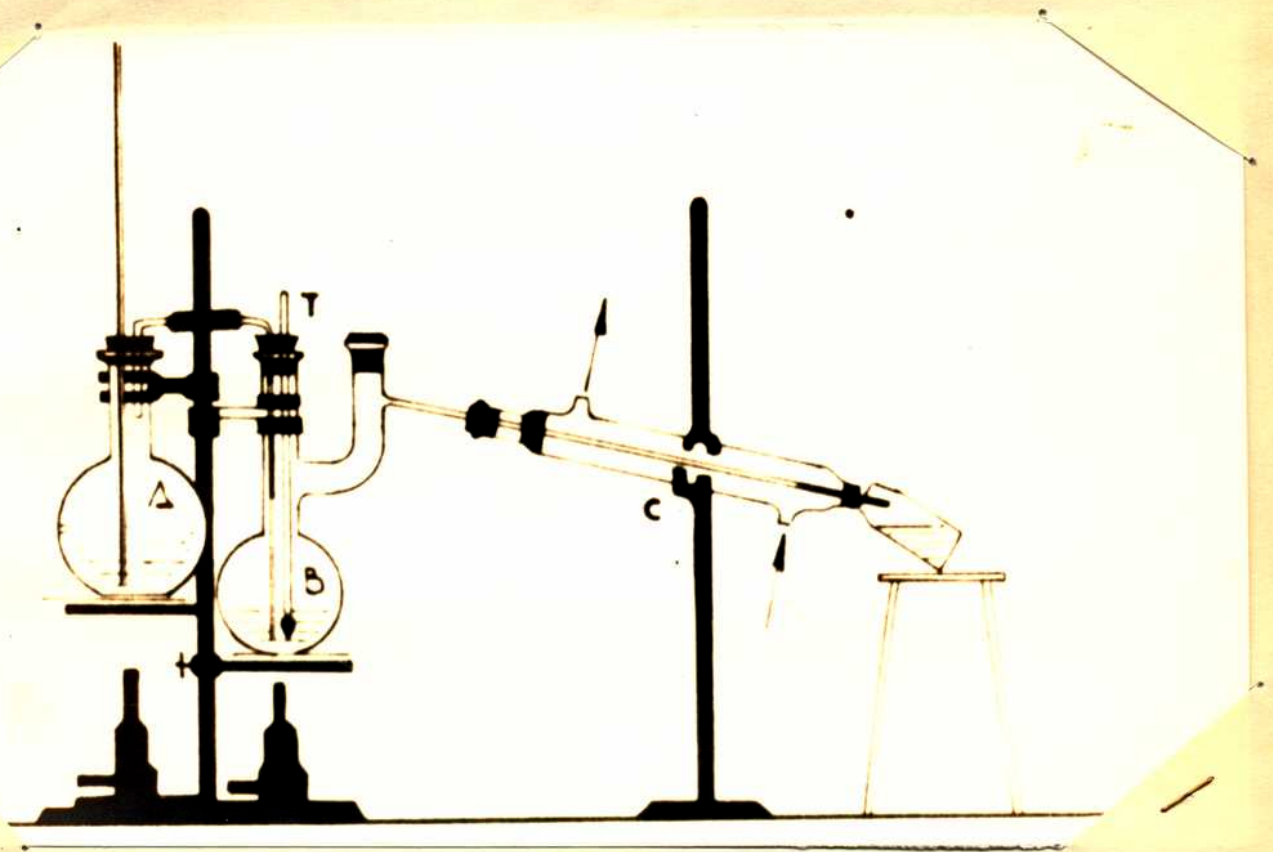
- A. Matraz de 1000 ml de capacidad.
- B. Balón de destilación de Claissen de 250 ml de capacidad.
- C. Refrigerante de 60 cm de largo.
- T. Termómetro de 0° a 180° C. (graduación al grado).

Los balones A y B se unen con tubo de 3 mm de diámetro.

Piedra pómez cocida en lejía de sosa y encandecida (Merck) para regular la ebullición.

3.- Concentración y destilación.-

Se toman 100 ml de la muestra y se alcaliniza ligeramente con la solución de hidróxido de sodio (1.4); se concentra hasta unos 20 ml. La aparición de un precipitado de sales de calcio y magnesio no es un inconveniente. Una vez fría se acidifica con 3 o 4 gotas de ácido sulfúrico (1.1). Se coloca en el balón B, 5 a 6 perlas de vidrio. Se pasa el líquido al balón B, lavando el vaso y el cuello del balón con no más de 10 ml de agua destilada. Se enfría el balón bajo un chorro de agua de la canilla, mientras se añade con cuidado 20 ml de ácido sulfúrico (1.1). Se conecta el balón con el resto del aparato y se inicia la destilación, calentando el



balón A que contiene agua destilada y tres trocitos de piedra pómez para obtener una ebullición tranquila. También se calienta suavemente el balón B. La temperatura debe mantenerse durante el tiempo que dura la destilación entre 125° y 135° . Debe ser superior a 125° C. pues en esas condiciones pasa todo el flúor, como ácido fluosilícico en el volumen destilado. Y no debe sobrepasarse los 135° C. pues se corre peligro, que haya arrastre de ácido sulfúrico y ácido fosfórico de los fosfatos de la muestra.

Además la destilación debe mantenerse con un ritmo de 30 gotas por minutos, cuidando que no llegue mucho vapor de A a B.

El volumen a recoger de líquido destilado será de 90 a 100 ml.

El volumen de líquido contenido en el balón B, debe ser semejante al que se tenía al iniciar la destilación.

En el destilado se determinó flúor siguiendo la técnica vista para el método de Sanchis.

Como el ácido clorhídrico proveniente de los cloruros, es arrastrado en la destilación, conviene neutralizar, dosificar cloruros y preparar los standards con idéntica concentración de cloruros. También es necesario hacer un ensayo cualitativo de sulfatos en el líquido destilado, una vez llevado a volumen, con el objeto de asegurarse la ausencia de éstos.

Resultados.-

Se hicieron varias determinaciones con soluciones puras de flúoruro de sodio, así como diversos ensayos en blanco.

En las determinaciones iniciales se había usado un balón de destilación Claissen de 125 ml de capacidad, y en esta forma la temperatura de destilación debe mantenerse entre 110° y 120° C., para que no haya arrastre de ácido sulfúrico y en el volumen destilado - 90 a 100 ml - pase todo el flúor. Usando el balón de destilación Claissen de 250 ml de capacidad se hicieron diversos ensayos. Con temperaturas que oscilan entre 110° y 125° C., una muestra con 1.0 mg/l de flúor, se encontró en el volumen destilado - 150 ml - solamente 0.7 mg/l - Reacción de SO_4^{--} : ne-

gativa.

Manteniendo la temperatura entre 120° y 125° C., en una muestra con idéntica concentración de flúor, encontramos en el destilado 0.9 - mg/l. Volumen destilado : 95 ml - Reacción de SO_4^{--} : negativa.

Con temperaturas entre 125° y 135° C., en idéntica muestra inicial se encontró 1.0 mg/l. - Volumen destilado : 90 ml - Reacción de SO_4^{--} : negativa.-

Es de hacer notar que se ha eliminado en nuestras determinaciones el uso de la sílice indicado en el método original. Siendo pequeñas las cantidades de flúor a destilar, es suficiente la sílice contenida en las perlas de vidrio para que destile el ácido fluosilícico.

Otras experiencias :

1.- Se ensayó el método de J.J. Fahy (11), usado en la determinación de flúor en rocas, y en aguas cuyo contenido en flúor sea como mínimo 1 mg/l. Usa como reactivo el ácido 7 - iodo - 8 - oxiquinoleína - 5 - sulfónico (ferrón), conjuntamente con soluciones de cloruro férrico 0.1 N y de ácido clorhídrico 2 N.

Se trató de sensibilizar dicho método, para ser utilizable en aguas con menor concentración de flúor, variando las condiciones de pH y otros factores, sin conseguir ningún resultado práctico.

2.- También se experimentó con dos métodos para determinaciones colorimétricas de hierro. El flúor compleja el ión férrico - $(Fe F_6)^{3-}$ - y de esta manera se encontrarían diferencias entre una muestra con flúor y otra que no lo contenga.

Uno de los métodos ensayados fué, el que usa como reactivo el sulfocianuro (12), en medio ácido, pero haciendo una extracción posterior con acetato de etilo.

El otro, utilizando como reactivo el α - nitroso - β naftol (13), en medio ácido (ácidos clorhídrico o acético), también con extracción de acetato de etilo.

No se consiguió ningún resultado de aplicación práctica.

3.- En otros ensayos se trató de obtener como solución reactivo una laca coloreada, cuyo catión fuese otro que el zirconio, dado el inconveniente de éste, de complejarse fácilmente con el ión SO_4^{2-} .

Se experimentó con los siguientes cationes : aluminio, titanio, torio e hierro (Fe^{+++}); y con las sustancias orgánicas siguientes : quinizarina, alizarina - sulfonato sódico y purpurina.

En medio ácido el torio dió buenas lacas con las diversas sustancias orgánicas usadas, pero tiene el inconveniente que interfieren los sul

fatos.

En medio alcalino los otros cationes dan buenas lacas.

Resulta un inconveniente este medio, ya que precipitarían algunos cationes como el hierro, aluminio, calcio, magnesio, etc., de manera que habrían posibles pérdidas al adsorberse el flúor en el precipitado.

Aplicación y modificación del autor al método de I.M.Kolthoff y H.E. Stansby para determinaciones de flúor en aguas.-

Se ha modificado este método en lo que se refiere a las cantidades de zirconio, en la constitución de la laca. Y en la eliminación de los sulfatos, precipitándolos con una solución de clorhidrato de bencidina (14).

Este método ha sido usado con éxito en aguas cuyo contenido en sulfatos era superior a 250 mg/l.

Técnica.-

1.- Reactivos.-

- 1.1 - Solución standard de fluoruro de sodio. Secar el $F Na$ durante 2 horas a 110° . Pesar 2.210 gr. y llevar a 1 litro con agua destilada. (1 ml = 1 mg F^{-}).
- 1.2 - Solución diluida. Tomar 10 ml de la solución anterior, y llevar a 1 litro con agua destilada (1 ml = 0.01 mg F^{-}).
- 1.3 - Solución de oxiclорuro de zirconio. Pesar 0.26 gr. de $Cl_2O Zr.8H_2O$ (30.9 % de Zr) y disolver en 100 ml de agua destilada.
- 1.4 - Solución de purpurina en etanol. Pesar 9 mg de 1 - 2 - 3 trihidroxiantraquinona y disolver en 30 ml de etanol.
- 1.5 - Acido clorhídrico concentrado.
- 1.6 - Solución reactivo. Agregar la solución de purpurina (1.4) a la solución de oxiclорuro de zirconio (1.3), lentamente y con agitación constante. Agregar 720 ml de ácido clorhídrico concentrado (1.5), a la mezcla, y llevar a 1 litro con agua destilada.
- 1.7 - Solución de clorhidrato de bencidina. Disolver 11.2 gr. de clorhidrato de bencidina en 400 ml de agua destilada y mezclar con 100 ml de $Cl H$ al 5 %.

2.- Preparación de los patrones.-

Medir 0.0 - 2.0 - 4.0 - 6.0 - 8.0 - 10.0 - 12.0 - 14.0 - 16.0 - 18.0 y 20.0 ml de la solución diluida de F Na (1.2) y llevar a 100 ml - con agua destilada. Se tratarán en forma similar que a la muestra.

3.- Determinación.-

Tomar 100 ml de la muestra y precipitar los sulfatos con 10 ml de la solución de clorhidrato de bencidina (1.7). Agitar. Dejar decantar durante 10 minutos. Filtrar. En caso que filtre turbio volver a filtrar. Lavar el precipitado con no más de 5 ml de agua destilada.

Agregar 10 ml de la solución reactivo (1.6). Agitar y dejar durante 1 hora.

Comparar con la escala de patrones en tubos de Nessler A.P.H.A. - de 100 ml. En caso que la concentración de sulfatos sea superior a 1000 mg/l es necesario aumentar la cantidad de clorhidrato de bencidina, ya que esa cantidad de reactivo solo alcanza para precipitar 100 mg de SO_4^{--} .

Resultados.-

La escala de patrones es apropiada, tomando un tono rosado fuerte el primero (0 mg/l de F^-) que decrece al amarillo, gradualmente. El pH final en estas determinaciones es de 0.50, realizado potenciométricamente con electrodo de vidrio; y también en muestras de diversas aguas se encuentra el mismo valor.

Interferencias.-

Interferencia del ión sulfato.-

Se usó una solución de SO_4Na_2 .

Nº	F presente mg/l	SO_4^{--} agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0.5	0	0.5
2	0.5	100	0.5
3	0.5	200	0.5
4	0.5	300	0.5
5	0.5	500	0.5
6	0.5	750	0.5
7	0.5	1000	0.5

Como se observa la precipitación de los sulfatos ha sido total, evitándose la acción de éstos, sobre la laca de zirconio - purpurina.

Interferencias de SO_4^{--} y NO_3^- .

Debido a la posibilidad de que los iones nitratos, dado su caracter de oxidantes, interfieran coloreando la solución de clorhidrato de bencidina, se realizó este ensayo previo.

Se usaron soluciones de sulfato de sodio y nitrato de sodio.

Nº	F presente mg/l	SO_4^{--} agregado mg/l	NO_3^- agregado mg/l	F hallado mg/l
1	0.5	250	0	0.5
2	0.5	250	10	0.5
3	0.5	250	20	0.5
4	0.5	250	50	0.5
5	0.5	250	100	0.5
6	0.5	250	300	0.5
7	0.5	250	500	0.5

Hasta 500 mg/l de NO_3^- , no existe interferencia alguna. En general, la concentración de nitratos en aguas de bebida es inferior a 500 mg/l.

Interferencia de cloruros.-

Se usó una solución de cloruro de sodio.

Nº	F ⁻ presente mg/l	Cl ⁻ agregado mg/l	F ⁻ hallado mg/l
1	0 -	100	0 -
2	0 -	250	0 -
3	0 -	500	0 -
4	0 -	750	0 -
5	0 -	1000	0 -
6	0 -	1500	0 -
7	0 -	2000	0 -
8	0.5	100	0.5
9	0.5	250	0.5
10	0.5	500	0.5
11	0.5	750	0.5
12	0.5	1000	0.5
13	0.5	1500	0.5
14	0.5	2000	0.5
15	1.0	100	1.0
16	1.0	250	1.0
17	1.0	500	1.0
18	1.0	750	1.0
19	1.0	1000	1.0
20	1.0	1500	1.0
21	1.0	2000	1.0

Se observa que los cloruros no interfieren, aún en concentraciones grandes. Esto era de preverse, dado el exceso de iones Cl⁻ que contiene la solución reactivo, por su fuerte concentración en Cl H.

Interferencia de los nitratos solamente.

Se usó una solución de nitrato de sodio.

Nº	F presente mg/l	NO ₃ ⁻ agregado mg/l	F hallado mg/l	observaciones
1	0 -	100	0 -	
2	0 -	250	0 -	
3	0 -	500	0 -	
4	0 -	750	0 -	
5	0 -	1000	-	Al agregar el clorhidrato de bencidina, se coloreó el agua.
6	0.1	100	0.1	
7	0.1	250	0.1	
8	0.1	500	0.1	
9	0.1	750	0 -	
10	0.1	1000	-	Al agregar el clorhidrato de bencidina, se coloreó el agua.
11	0.5	100	0.5	
12	0.5	250	0.5	
13	0.5	500	0.5	
14	0.5	750	0.4	
15	0.5	1000	-	Al agregar el clorhidrato de bencidina, se coloreó el agua.
16	1.0	100	1.0	
17	1.0	250	1.0	
18	1.0	500	1.0	
19	1.0	750	1.0	
20	1.0	1000	0.9	Al agregar el clorhidrato de bencidina, se coloreó el agua.

Concentraciones de nitratos de 750 mg/l interfieren en la lectura de flúor, debido que a esa concentración colorea débilmente la solución de clorhidrato de bencidina, y cuando se llega a 1000 mg/l, se colorea intensamente siendo imposible hacer la lectura.

Interferencia de los fosfatos.-

Se usó una solución de $\text{PO}_4\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.-

Nº	F ⁻ presente mg/l	PO ₄ ⁻⁻⁻ agregado mg/l	F ⁻ hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1	0 -
3	0 -	2	0 -
4	0 -	5	0 -
5	0.1	0.5	0.1
6	0.1	1	0.1
7	0.1	2	0.1
8	0.1	5	0 -
9	0.5	0.5	0.5
10	0.5	1	0.5
11	0.5	2	0.5
12	0.5	5	0.4
13	1.0	0.5	1.0
14	1.0	1	1.0
15	1.0	2	1.0
16	1.0	5	0.9

Concentraciones del orden de 5 mg/l de fosfatos interfieren algo en la lectura de flúor. Estas concentraciones no son halladas en aguas de bebida.

Interferencia del zinc.-

Se usó una solución de cloruro de zinc.

Nº	F ⁻ presente mg/l	Zn ⁺⁺ agregado mg/l	F ⁻ hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1	0 -
3	0 -	2	0 -
4	0 -	5	0 -
5	0.5	0.5	0.5
6	0.5	1	0.5
7	0.5	2	0.5
8	0.5	5	0.5
9	1.0	0.5	1.0
10	1.0	1	1.0
11	1.0	2	1.0
12	1.0	5	1.0

No hay interferencia alguna por efecto de este catión, en las con
centraciones vistas.

Interferencia del boro.-

Se usó una solución de ácido bórico.

Nº	F ⁻ presente mg/l	B agregado mg/l	F ⁻ hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1	0 -
3	0 -	2	0 -
4	0 -	5	0 -
5	0.5	0.5	0.5
6	0.5	1	0.5
7	0.5	2	0.5
8	0.5	5	0.5
9	1.0	0.5	1.0
10	1.0	1	1.0
11	1.0	2	1.0
12	1.0	5	1.0

Tampoco interfiere el boro hasta concentraciones de 5 mg/l.

Interferencia del arsénico.-

Se usó una solución de $\text{AsO}_4 \text{ H Na}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.

Nº	F ⁻ presente mg/l	As agregado mg/l	F ⁻ hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1	0 -
3	0 -	2	0 -
4	0 -	5	0 -
5	0.1	0.5	0.1
6.	0.1	1	0.1
7	0.1	2	0.1
8	0.1	5	0 -
9	0.5	0.5	0.5
10	0.5	1	0.5
11	0.5	2	0.5
12	0.5	5	0.4
13	1.0	0.5	1.0
14	1.0	1	1.0
15	1.0	2	1.0
16	1.0	5	0.9

Interfieren cantidades grandes de arsénico como ser 5 mg/l. El límite tolerado de este elemento en aguas de consumo es 0.15 mg/l.

Interferencia del aluminio.-

Se usó una solución de $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Nº	F ⁻ presente mg/l	Al agregado mg/l	F ⁻ hallado mg/l
1	0 -	0.5	0 -
2	0 -	1	0 -
3	0 -	2	< 0
4	0 -	5	< 0
5	0.1	0.5	0.1
6	0.1	1	0.1
7	0.1	2	0 -
8	0.1	5	0 -
9	0.5	0.5	0.5
10	0.5	1	0.4
11	0.5	2	0.4
12	0.5	5	0.3
13	1.0	0.5	1.0
14	1.0	1	0.9
15	1.0	2	0.9
16	1.0	5	0.7

Se observa que el aluminio interfiere en la lectura de flúor en concentraciones de aproximadamente 1 mg/l.

Interferencia del hierro.-

Se usó una solución de $\text{Cl}_3 \text{Fe} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Interfiere coloreando la solución de clorhidrato de bencidina en tono azul, en cantidades superiores a 1 mg/l.

Es necesario eliminar el hierro precipitándolo con amoníaco.

Interferencia del cloro libre.-

Nº	F ⁻ presente mg/l	Cl ₂ libre agreg. mg/l	F ⁻ hallado mg/l	Observaciones
1	0.5	0.05	0.5	Colorea algo el clorhidrato de bencidina.
2	0.5	0.10	-	Colorea el clorhidrato de bencidina en azul.
3	0.5	0.15	-	Colorea fuertemente el clorhidrato de bencidina en azul.
4	1.0	0.05	1.0	Colorea algo el clorhidrato de bencidina.
5	1.0	0.10	-	Colorea el clorhidrato de bencidina en azul.
6	1.0	0.15	-	Colorea fuertemente el clorhidrato de bencidina en azul.

Interfiere en cantidades del orden de 0.05 mg/l de cloro libre. Es necesario eliminarlo con una solución de sulfito de sodio neutra (5 %).

Comparación del método de I.M. Kolthoff y M.E. Stansby modificado,
con los métodos de J.M. Sanchis y por destilación de H.H.

Willard y O.B. Winter.-

Con el objeto de observar la ventaja que representa el uso de la modificación propuesta al método de Kolthoff y Stansby, en lo que se refiere a aguas cuyo contenido en sulfatos es superior a 250 mg/l, se hicieron comparaciones con el método de Sanchis, y también con el método por destilación de Willard y Winter, ya que en éste se hace la determinación sin la interferencia de los sulfatos.

Se preparó un agua sintética con una composición "límite", en lo que se refiere a los elementos comunes en un agua de bebida.

Composición química de la misma :

Sulfatos	500 mg/l
Cloruros	360 "
CO ₃ H Na	500 "
Calcio	300 "
Magnesio	50 "
Hierro disuelto	0.5 "
Aluminio disuelto	0.5 "
Arsénico	0.2 "
Vanadio	0.5 "
Fosfatos	1.0 "
Nitratos	50 "
Flúor	1.0

pH	7.8
Alcalinidad	126 mg/l (CO ₃ Ca).

Determinaciones de flúor :

Mét.de Kolthoff y Stansby modificado.	{ sobre 100 ml de muestra: 1.0 mg/l " 50 " " " " 0.5x2 = 1.0 mg/l

Método de Sanchis.	{	sobre 100 ml de muestra:1.2 mg/l
	{	" 50 " " " 0.6 x 2 = 1.2 mg/l
Método por destilación Willard y Winter y co- lorimetría posterior - por Sanchis.	{	Sobre 50 ml de destilado:0.5 x 2 = 1.0 mg/l

Además se hicieron determinaciones en muestras de aguas de diversas partes de la República, cuya concentración en sulfatos fuese superior a 250 mg/l, ya que en esta concentración influyen en la lectura de flúor en el método de Sanchis. Y se hicieron las determinaciones por los tres métodos, para comparar la eficacia de la modificación propuesta.

Mue- stra Nº	Resi- duo mg/l	Sulfa- tos mg/l	Flúor mg/l			
			Método de Sanchis	Sanchis, Corre- cción gráfica (por influencia de los sulfatos)	Método por destila- ción * #	Método de Kolthoff y Stansby mo- dificado
1	5713	2227	2.0	1.2	1.2	1.0
2	29616	1761	0.6	-	2.8	0.4
3	30848	2631	1.8	-	3.2	0.9
4	2365	906	1.3	0.9	0.8	0.8
5	8925	2801	4.0	3.0	3.0	2.2
6	1830	710	2.4	2.2	2.0	2.0
7	5430	1893	1.8	1.0	1.2	0.9
8	3700	1644	2.6	2.0	2.3	2.4
9	2004	773	2.6	2.4	2.4	2.5
10	3272	1575	1.2	0.6	0.8	0.7
11	1588	502	0.7	0.6	0.6	0.6
12	1212	481	1.6	1.5	1.4	1.4
13	1788	665	2.4	2.2	2.2	2.2
14	2420	827	1.8	1.5	1.5	1.4
15	10050	1756	1.4	-	1.8	1.0
16	23400	7650	2.0	-	2.6	-
17	11025	2400	1.6	-	2.2	-
18	6065	1871	3.8	3.0	3.4	3.3
19	1110	362	2.4	2.4	2.2	2.2

Las muestras números 1 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 18 y 19 dan resultados semejantes en la comparación del método por destilación, con la modificación al método de Kolthoff y Stansby y la corrección gráfica propuesta al método de Sanchis. En las muestras 2 - 3 - 15 - 16 y 17 es imposible hacer comparaciones, ya que el método de Sanchis dá resultados más bajos que el método por destilación, a pesar de la alta concentración en sulfatos. Es de hacer notar la alta mineralización de estas muestras.

* Determinación colorimétrica por el método de Sanchis.

Observaciones.-

En varias muestras se observa que el dato del método por destilación es superior al método directo de Sanchis. De acuerdo a nuestras previsiones, por influencia de los sulfatos, este último dato debe ser superior al dado por el método por destilación.

Se trabajó con las muestras 15 - 16 y 17, con el objeto de ver - cual era la causa de esta anomalía.

Existiendo la posibilidad que hubiese en las muestras una suspensión coloidal, que contuviese flúor en su constitución, y éste no fuese determinado por el método de Sanchis, y si en un ataque ácido en caliente como se realiza en la destilación; por esto es que se hicieron determinaciones por ambos métodos, una vez filtradas las muestras por papel y por bujía Berkefeld, y en otras, una vez centrifugadas (2500 revoluciones por minuto, durante 60 minutos).

Muestra	Filtrada por papel		Filtrada por bujía		Centrifugada	
	Sanchis	Destil.(Sanchis)	Sanchis	Destil.(Sanchis)	Sanchis	Destil.(Sanchis)
18	1.4	1.8	1.4	1.8	1.4	1.8
19	2.0	2.6	2.0	2.6	2.0	2.6
20	1.6	2.2	1.6	2.2	1.6	2.2

También se pensó en la posibilidad que el flúor de alguna sal compleja no fuese determinado por el método de Sanchis y si por medio del ataque ácido del método por destilación.

Se ensayó el fluosilicato de sodio, preparándose una solución con una sal de la siguiente composición :

$F_6 Si Na_2$: 98.10 gr. %

$FHF Na$: 0.05 " %

También se compararon aquéllos dos métodos :

<u>Muestra preparada</u>	<u>Sanchis</u>	<u>Destil.(Sanchis)</u>
Nº 1	0.8	0.8
Nº 2	1.8	1.8

Finalmente se pensó en que hubiese una diferencia de pH entre las muestras y el de los patrones. Y al notar que efectivamente las había, - es que se hicieron las determinaciones con soluciones puras indicadas en las páginas 38 a 40 de este trabajo.

<u>Muestra</u> Nº	<u>Sanchis</u> pH final	<u>Destilac.(Sanchis)</u> pH final
15	1.0	0.9
16	1.0	0.9
17	1.0	0.9

Se hicieron determinaciones ajustando el pH final, de manera de igualarle al de los patrones.

Se usó ClH 3 N; 0.9 ml para bajar el pH a 0.9

<u>Muestra</u> Nº	<u>Método de Sanchis</u>		<u>Diferencia en la lectura de flúor</u> mg/l
	<u>pH final - 0.9</u>	<u>pH final - 1.0</u>	
15	2.2	1.4	0.8
16	2.8	2.0	0.8
17	2.2	1.6	0.6

Conclusiones.-

La alta mineralización de las muestras, cuyo residuo sea superior a 10.000 mg/l, impide ajustar el pH final en igualdad de condiciones que el de los patrones, cometándose errores importantes en la dosificación colorimétrica por el método de Sanchis. Es necesario, en aguas muy mineralizadas - residuo superior a 10.000 mg/l - hacer determinaciones por el método por destilación y la determinación colorimétrica posterior por el método de Sanchis.

---oOo---

FOENBA

Conclusiones.-

De la comparación y estudio de los distintos métodos colorimétricos, y como resultado práctico de este trabajo, se deduce lo siguiente :

1.- El método de Sanchis está afectado de errores importantes, debidos en primer lugar a la influencia de la alcalinidad * y por lo tanto el pH de las muestras de agua a determinar flúor no era igual al de los patrones. Y en segundo término a las interferencias de iones sulfatos, cloruros y fosfatos principalmente.

2.- De las modificaciones propuestas a este método, la de Lamarr y Seegmiller, es la que introduce una verdadera ventaja, ya que corrige la influencia de la alcalinidad, neutralizándola.

3.- Como método práctico para uso en la determinación colorimétrica del flúor en aguas, propongo el método de Sanchis (o su modificación de Collins), con las siguientes modificaciones :

- a) usar en el preparado de la laca madre, una solución de $3 \text{ ZrO}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ al 0.87 %
- b) llevar la muestra a una alcalinidad uniforme - 100 mg/l en CO_3Ca - usando ácido nítrico 0.2 N (1 ml neutraliza 10 mg CO_3Ca)
- c) corregir la interferencia de los iones sulfatos, por medio del gráfico de la página 26 .

4.- La modificación al método de Kolthoff y Stansby tiene el peligro, que sustancias oxidantes contenidas en las aguas, actúen sobre el clorhidrato de bencidina coloreándolo y por lo tanto, interfiriendo.

* Este trabajo de tesis se inició en Setiembre 1941 fecha que trabajando en el método de Sanchis, se encontró la influencia de la alcalinidad. Posteriormente en Diciembre de 1941, apareció el trabajo de Lamarr y Seegmiller en Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition.

Noviembre de 1942



BIBLIOGRAFIA

- (1) - M.D. Foster.- Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 5 (1933).
- (2) - O.M. Smith y H.A. Dutcher.- Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 6 (1934).
- (3) - I.M. Kolthoff y M.E. Stansby.- Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 6 (1934).
- (4) - J.M. Sanchis.- Ind.Eng.Chem.Anal, Ed. 6 (1934).
- (5) - Van Niewenburg.- Manual Análisis Cualitativa Sistemática.
- (6) - Methods of determining fluorides - Committee Report - Jour. A.W. W.A. 33 (1941).
- (7) - Methods of determining fluorides - Committee Report - Jour. A.W. W.A. 33 (1941).
- (8) - Modification of the fluoride determination R.D. Scott - Jour. A.W.W.A. 33 (1941).
- (9) - W.L. Lamarr y Ch.G. Seegmiller.- Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 13 (1941).
- (10) - H.H. Willard y O.B. Winter.- Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 5 (1933).
- (11) - J.J. Fahey.- Ind.Eng.Chem.Anal. Ed. 11 (1939).
- (12) - R. Vanossi.- Anales Asoc.Quím.Arg. 29 (1941).
- (13) - R. Vanossi.- Anales Soc.Científ.Arg. 131 (1941).
- (14) - Standards Methods of Water Analysis.