

34
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"DETERMINACION DE IONES FLUORURO EN
ACIDO FOSFORICO INDUSTRIAL"



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
RAMIZ ROLDAN ASSAO
Q U I M I C O

MEXICO, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

Resumen	i
1. INTRODUCCION	
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivo	3
2. PARTE TEORICA	
2.1. Métodos de separación de iones fluoruro	5
2.1.1. Destilación como ácido fluorosilícico	5
2.1.2. Pirohidrólisis	6
2.1.3. Microdifusión	8
2.1.4. Métodos cromatográficos	8
2.2. Métodos de determinación de iones fluoruro	9
2.2.1. Gravimétricos	9
2.2.2. Titulométricos	11
2.2.3. Espectrofotométricos	13
2.2.4. Electroanalíticos	16
2.2.5. Otros métodos	17
2.3. Características de los métodos utilizados en el presente trabajo	18
2.3.1. Intercambio iónico	18
2.3.2. Espectrofotometría del complejo zirconio-alizarina roja S	22

2.3.3.	Espectrofotometría del complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro	25
2.3.4.	Electrodo selectivo de iones fluoruro	27
3.	PARTE EXPERIMENTAL	
3.1.	Reactivos y equipo	39
3.2.	Estudio de los métodos espectrofotométricos	41
3.2.1.	Características espectrales en el visible del complejo zirconio (IV)-alizarina roja S	41
3.2.2.	Características espectrales en el visible del complejo lantano (III)-alizarina complejona-fluoruro	42
3.2.3.	Aplicación a la determinación de iones fluoruro en ácido fosfórico industrial	43
3.2.3.1.	Curva de calibración	44
3.2.3.2.	Adiciones estándar	45
3.3.	Estudio del método potenciométrico	46
3.3.1.	Respuesta del electrodo selectivo de iones fluoruro	46
3.3.2.	Aplicación a la determinación de iones fluoruro en ácido fosfórico industrial	46
3.3.2.1.	Calibración directa	47
3.3.2.2.	Adición estándar	48
3.3.2.3.	Diagrama de Gran	48
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1.	Estudio de los métodos espectrofotométricos	50

4.1.1.	Características espectrales en el visible del complejo zirconio (IV)-alizarina roja S	50
4.1.2	Características espectrales en el visible del complejo lantano (III)-alizarina complejona-fluoruro	55
4.1.3.	Determinación espectrofotométrica de iones fluoruro en ácido fosfórico industrial	58
4.1.3.1.	Curva de calibración	59
4.1.3.2.	Adiciones estándar	60
4.2.	Estudio del método potenciométrico	64
4.2.1.	Respuesta del electrodo selectivo de iones fluoruro	64
4.2.2.	Determinación potenciométrica de iones fluoruro en ácido fosfórico industrial	66
4.2.2.1.	Calibración directa	66
4.2.2.2.	Adición estándar	71
4.2.2.3.	Diagrama de Gran	77
4.3.	Comparación de los métodos estudiados	81
4.3.1.	Cualitativamente	81
4.3.2.	Cuantitativamente	83
4.4.	Procedimiento recomendado	88
5.	CONCLUSIONES	
5.1.	Conclusiones de los resultados experimentales	91
5.2.	Conclusión general	94

6.	ANEXOS	
6.1.	Separación por intercambio iónico	95
6.1.1.	Preparación de la resina	95
6.1.2.	Intercambio iónico	96
6.1.3.	Determinación de cationes	99
6.1.4.	Recuperación de iones fluoruro	101
6.2.	Cálculos estadísticos	102
6.2.1.	Estimación de parámetros	102
6.2.1.1.	Estimación puntual	102
6.2.1.2.	Estimación por intervalo	103
6.2.2.	Prueba de hipótesis	104
6.2.2.1.	Prueba de medias	105
6.2.2.2.	Prueba de varianzas	106
	BIBLIOGRAFIA	108

R E S U M E N

Se evaluaron dos métodos espectrofotométricos y el electrodo selectivo de iones fluoruro para la determinación de iones fluoruro en muestras de ácido fosfórico industrial obtenido por vía húmeda. Para disminuir la concentración de posibles cationes interferentes se utilizó el método de separación por intercambio iónico. Los procedimientos de dilución y de adiciones estándar se usaron para corregir el efecto de matriz. El electrodo selectivo resultó ser menos susceptible que los métodos espectrofotométricos a la interferencia de otros iones en solución, además permitió la determinación de los iones fluoruro rápidamente y sin necesidad de utilizar el método de separación.

1. INTRODUCCION

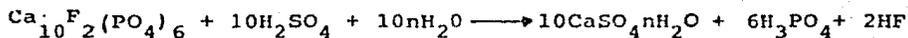
1.1. ANTECEDENTES

El ácido fosfórico industrial es de dos calidades diferentes según su forma de fabricación. El que se obtiene -- por vía térmica es de una gran pureza, en tanto el obtenido -- por el llamado proceso de vía húmeda o "ácido verde" contiene una gran cantidad de elementos solubilizados en el transcurso del ataque ácido del mineral:

Composición promedio del ácido fosfórico
obtenido por vía húmeda. (1)
 H_3PO_4 (300-600 g/l)

<u>Componente</u>	<u>Contenido (g/l)</u>	<u>Componente</u>	<u>Contenido (g/l)</u>
Ag	0.02	Mn	0.01-1.5
Al	2-25	Mo	0.01-0.08
As	0.02-1.16	Na	0.01-5
Ca	0.1-5	Ni	0.02-0.1
Cd	menor a 0.006	Sc	0.001-0.006
Co	0.001-0.003	Sj	2-4
Cr	0.01-1.4	SO ₄	30-60
Cu	0.01-0.9	Ti	0.1-5
F	10-20	U	0.05-2
Fe	4.5-15	V	0.1-5
K	0.1-0.4	Zn	0.01-5
Mg	2-C		

En la actualidad, debido principalmente a factores económicos, el 84% de la producción estimada de ácido fosfórico a nivel mundial proviene del proceso por vía húmeda. Mediante este proceso el ácido fosfórico se obtiene generalmente de la reacción del ácido sulfúrico y la roca fosfórica. La reacción principal se puede representar por la ecuación química:



en donde se utiliza la fluorapatita para representar a la roca fosfórica, n es 0, $\frac{1}{2}$ ó 2 dependiendo de la forma hidratada en la que cristaliza el sulfato de calcio.

La calidad del ácido fosfórico depende esencialmente de su contenido en pentóxido de fósforo y de la naturaleza de las impurezas presentes. Hay algunas de alto valor comercial interesantes de recuperar como: uranio, vanadio y tierras raras e impurezas tóxicas como cadmio, bario, arsénico, metales pesados y iones fluoruro que deben eliminarse. Ciertas aplicaciones del ácido fosfórico, tales como el tratamiento de superficies metálicas o su uso en la alimentación humana y de animales requieren de un producto de gran pureza. El ácido fosfórico que se obtiene por vía húmeda no cumple con tal condición por lo que debe someterse a diversas técnicas de purificación que dependen de las impurezas que contenga. Por consiguiente, el conocimiento del contenido de los constituyentes menores presentes en el ácido fosfórico resulta de gran importancia práctica y científica.

1.2. OBJETIVO

El presente estudio forma parte de un trabajo de investigación en el cual se tiene interés de disponer de métodos de análisis confiables de elementos que se encuentran en el ácido fosfórico industrial (tales como arsénico, cadmio, cobre, uranio, vanadio, metales pesados, y iones fluoruro, entre otros) con el objeto de poder ensayar posteriormente diferentes técnicas de eliminación o recuperación de estas especies.

En un trabajo anterior (2) se describe la determinación simultánea de cobre, plomo y cadmio en ácido fosfórico industrial. En el presente enfocamos nuestro interés en estudiar y comparar las características analíticas de diferentes métodos reportados en la literatura para la determinación de iones fluoruro en este medio.

Debido a que el nivel de concentración de los iones fluoruro en el ácido fosfórico industrial puede variar entre 0.8 y 20 g/l (3) las técnicas analíticas que más frecuentemente se utilizan para su determinación son: espectrofotometría visible o potenciometría con el electrodo selectivo de iones fluoruro. En este trabajo se estudiaron los siguientes métodos:

i) Espectrofotometría con el complejo zirconio (IV) - alizarina roja S (1,2-dihidroxiantraquinona-3-sulfonato de sodio).

ii) Espectrofotometría con el complejo lantano (III) -

alizarina complejona (ácido 1,2-dihidroxi-antraquinon-3-ilmetilamina-N,N-diacético)-fluoruro.

iii) Potenciometría con el electrodo selectivo de iones-fluoruro.

2. PARTE TEORICA

La literatura concerniente al análisis de flúor es -- quizá la más vasta que existe respecto a un elemento. Esto se debe al interés que se tiene en conocer o determinar el -- contenido de flúor en agua, aire, insecticidas, fertilizantes etcétera, así como a las características químicas de este elemento que dificultan su análisis. La mayoría de los fluoruros son insolubles en diferentes grados, lo que hace difícil disolver los materiales que contienen este elemento. El -- flúor es el elemento más electropositivo así como el más reactivo dando lugar a que la interferencia por otros iones en -- los diferentes procesos de análisis sean considerables debido a la precipitación como fluoruros o bien por la formación de complejos metálicos muy estables. Debido a esto, la separación del flúor antes de su determinación resulta por lo general necesaria.

2.1. METODOS DE SEPARACION DE IONES FLUORURO

2.1.1. Destilación como ácido fluorosilícico (4) (1933)

Tradicionalmente las separaciones de los iones fluoruro estaban basadas en la volatilidad del fluoruro de silicio.

(SiF_4). Sin embargo a partir de 1933 fueron sustituidas por la destilación por arrastre de vapor del ácido fluorosilícico (H_2SiF_6) de ácido perclórico o sulfúrico a 135°C . Desde su introducción el método ha sido investigado por un gran número de autores, muchos de los cuales informan una recuperación -- cuantitativa de iones fluoruro de materiales particulares -- (5,6,7). Diversas modificaciones a la composición del ácido-- en el matraz de destilación y al diseño del aparato de destilación se han descrito para evitar el acarreo de otros iones-- o para aumentar la cuantitatividad de la recuperación. En -- principio ningún elemento metálico se acarrea, pero la sílice el aluminio y el hierro retardan la volatilización. Las fuentes potenciales de error son:

i) La posibilidad de una recuperación incompleta debido a efectos adversos causados por los complejos metal-fluoruro en el material original.

ii) La interacción del fluoruro con el material de vidrio.

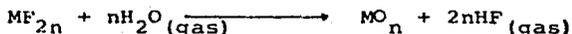
iii) La adsorción de fluoruros en el equipo de destilación.

El tiempo que involucra la operación hace difícil el tratamiento de un gran número de muestras aunque se pueden -- utilizar aparatos de destilación automáticos. Cuando se necesitan separar cantidades micro o submicro de iones fluoruro,-- el gran volumen de agua requerida para una recuperación cuantitativa ocasiona una muy baja concentración de éste. La evaporación a un volumen menor puede ocasionar pérdidas aún en --

soluciones alcalinas. Este método ha sido empleado en la separación de iones fluoruro de rocas, alimentos, agua y otros tipos de muestras. Después de la separación, los métodos que comúnmente se utilizan para la determinación de iones fluoruro son la titulación con nitrato de torio, la determinación - espectrofotométrica con el reactivo alizarina complejona o el electrodo selectivo de iones fluoruro.

2.1.2. Pirohidrólisis (8,9,10) (1954)

En ausencia de materia orgánica y particularmente para rocas y materiales refractarios, la pirohidrólisis es un excelente método de separación de fluoruros. Consiste en calentar el material con vapor sobrecalentado y recuperar los fluoruros en forma de ácido fluorhídrico (HF). La reacción puede ser representada por la ecuación:



donde M representa un metal dado.

Los fluoruros de metales pesados se hidrolizan rápidamente a 1000°C. Los de metales ligeros más lentamente, pero si se mezclan con un catalizador (óxido de uranio), la reacción se completa en un tiempo corto. Con el fin de reducir la excesiva dilución del fluoruro en la pirohidrólisis, en lugar de vapor sobrecalentado se ha utilizado oxígeno húmedo -- (pirolisis). Miligramos de fluoruros se han separado en 20 - minutos o menos. La pirohidrólisis de cantidades de fluoru--

ros en el orden de los miligramos presenta una recuperación -
baja. El fluoruro recuperado se determina generalmente -
usando el electrodo selectivo o espectrofotométricamente con-
el reactivo alizarina complejona.

2.1.3. Microdifusión (11,12) (1954)

La difusión como técnica de separación de fluoruros -
en materiales biológicos es importante. Los iones fluoruro -
son liberados como HF por ácidos minerales, y adsorbidos en -
soluciones de álcali. La determinación posterior se realiza-
utilizando un método espectrofotométrico. Normalmente la can-
tidad de fluoruro separada es menor a 10 μg . Una ventaja es-
pecial de la difusión es que evita el uso de altas temperatu-
ras. El tiempo relativamente largo que involucra este méto-
do, hasta 24 horas es una desventaja.

2.1.4. Métodos cromatográficos (13,14,15,16) (1956)

Intercambio iónico (nota 1) y otros métodos cromato-
gráficos se pueden utilizar para separar a los cationes o -
aniones que interfieren en la determinación de iones fluoruro
Si la determinación se hace utilizando el método espectrofot-
ométrico con el reactivo alizarina complejona, los iones que -

Nota 1. Las características de los métodos utilizados en el -
presente trabajo se describen en el apartado 2.3.

compiten con el lantano por el reactivo o que forman complejos con los iones fluoruro deben ser removidos. Esto puede realizarse, por ejemplo con una resina de intercambio catiónico. Una resina de intercambio aniónico permite la separación de aniones, particularmente el fosfato presente en materiales biológicos. La separación del fluoruro en estos casos puede ser afectada por la presencia de complejos metal-fluoruro. Complejando los cationes con EDTA se han separado aniones y cationes de los iones fluoruro. Newman (17) aplicó este método a muestras de roca fosfórica seguido de la titulación del fluoruro con nitrato de torio.

Otras formas de cromatografía han sido usadas. Fosfatos y fluoruros pueden ser separados fácilmente por cromatografía en papel. También puede aislarse al fluoruro por cromatografía en capa fina sobre celulosa o gel de sílice. La cromatografía de gases y la cromatografía iónica de alta resolución ofrecen posibilidades interesantes de separación y determinación de iones fluoruro.

2.2. METODOS DE DETERMINACION DE IONES FLUORURO

2.2.1. Gravimétricos

El principio del análisis gravimétrico es la formación de un compuesto insoluble a partir del componente a determinar, el cual es separado de la fase líquida y pesado en su forma elemental o en la forma de un compuesto de composi-

ción constante fácil de pesar. Mediante la separación del sólido y la fase líquida otros constituyentes de la muestra original pueden ser removidos.

a). Precipitación como fluoruro de calcio (18) (1925)

Este es uno de los métodos más antiguos, sus principales desventajas son la formación de un precipitado gelatinoso y la interferencia de iones como el sulfato y el fosfato. En la actualidad este método es poco usado.

b). Precipitación como clorofluoruro de plomo (19) (1929)

La precipitación del clorofluoruro de plomo ($PbFCl$) - como medio de determinación de fluoruros es uno de los primeros métodos utilizados. Las ventajas de este método son la formación de un precipitado granular en diferentes condiciones y la posibilidad de realizar la determinación gravimétrica o volumétrica (titulando el exceso de plomo o cloro). Existen ciertas desventajas como la ligera solubilidad del clorofluoruro de plomo en el agua (325 mg/l a $18^{\circ}C$), y las interferencias en presencia de aluminio, hierro, sulfatos y sulfuros. Se ha utilizado en la determinación de cantidades macro y semimacro de iones fluoruro.

c). Precipitación como fluoruro de litio (20) (1959)

Es un método relativamente reciente que tiene pocas interferencias debido a la gran solubilidad de las sales de litio. Pero debido a esto existe una precipitación incompleta en agua por lo que debe agregarse un reactivo orgánico miscible con el agua y de constante dieléctrica menor, como el etanol. Hay una fuerte interferencia de los sulfatos, ya que puede existir la coprecipitación del sulfato de sodio o litio. Esta precipitación es útil en la determinación de 20 a 200 mg de fluoruros.

d). Otros

También se han determinado los iones fluoruro precipitándolos como fluoruro de lantano (21) o como fluoruro de trifenilestano $((C_6H_5)_3SnF)$ (22).

2.2.2. Titulométricos.

Comprende los análisis basados en las titulaciones. - Estas son un procedimiento en donde se determina la concentración de una sustancia A mediante la adición de una sustancia B (casi siempre en la forma de una solución de concentración conocida). Para deducir la concentración de A es necesario: - i) tomar las disposiciones para determinar, química o instrumentalmente, el momento en que la totalidad de A ha reaccionado con B; ii) conocer la cantidad de B añadida hasta este punto; y iii) conocer la estequiometría de la reacción.

a). Titulación con nitrato de torio (4) (1933)

El principio de esta valoración es la reacción del torio (IV) con los iones fluoruro para formar el complejo incoloro $(\text{ThF}_6)^{2-}$, la reacción se puede representar en soluciones muy diluidas y de $\text{pH} > 3.2$ como:



Cuando se utiliza a la alizarina roja S como indicador existe reproducibilidad en condiciones controladas rigidamente. La reacción no es estequiométrica ya que se pueden formar otros complejos. Para bajas concentraciones de fluoruros existe competencia por estos entre el indicador y el titulante. Para cantidades mayores a 400 μg se forma un precipitado de fluoruro de torio. Si el indicador se adsorbe sobre él, se puede oscurecer el punto final de la reacción. Además existen interferencias por varios iones que forman complejos o precipitados con el torio (IV) o con los iones fluoruro. A pesar de estos inconvenientes esta titulación o sus innumerables variaciones (23, 24, 25, 26) han sido muy usadas en la determinación de cantidades micro.

b). Titulaciones complejométricas (27,28) (1953)

Están basadas en la precipitación del fluoruro por un metal y la titulación del exceso del metal con EDTA. Por ejemplo la precipitación como fluoruro de calcio o clorofluo-

ruro de plomo y valoración posterior de calcio o plomo, respectivamente. Los iones que precipiten o formen complejos con el metal, el fluoruro, o el titulante interfieren. El intervalo de utilización de estos métodos es de 2 a 20 mg de fluoruro.

c). Otros

Existen otros métodos titulométricos como el basado en la formación del complejo AlF_6^{3-} (29). El lantano, cerio e itrio han sido utilizados para titular el fluoruro (30). El sulfato de tetrafenilantimonio $((C_6H_5)_4Sb)_2SO_4$ es usado como un titulante extractante (31).

2.2.3. Espectrofotométricos

La espectrofotometría por absorción de radiación es un método general, cuyo principio consiste en pasar un haz de radiación de longitud de onda (λ) dada a través de la solución a analizar. De la proporción de intensidad absorbida por la solución se deduce la concentración de la sustancia absorbente. Consideremos un recipiente transparente que contiene una sustancia absorbente. Supongamos que un haz de radiación monocromática atraviesa un espesor b de ésta. Sea I_0 la intensidad de la radiación incidente, I su intensidad emergente y c la concentración de la sustancia absorbente. La ley de Lambert y Beer relaciona estas cantidades:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc \dots (2.1)$$

donde A es la absorbancia, a el coeficiente de absorptividad - si c se expresa en gramos / litro y b en cm. Cuando c se expresa en moles/litro y b en cm, la ley de Lambert-Beer se expresa generalmente como:

$$A = \xi bc \dots (2.2)$$

donde ξ es el coeficiente de absorptividad molar.

a). Complejo zirconio-alizarina roja S (32) (1934)

Es el método indirecto tradicional. Se ha aplicado en el análisis de aguas ya que debido a su simplicidad permite realizar análisis de rutina. La separación de los iones fluoruro es necesaria antes de su determinación. La especificidad y sensibilidad de este método son bajas. Se utiliza para la determinación de miligramos de fluoruros. (Nota 1)

b). Complejo zirconio-cianina de solocromo R (33) (1954)

Este es también un método indirecto. Se basa en la decoloración por el ion fluoruro del complejo formado por el zirconio y la cianina de solocromo R. Las ventajas que presenta son la sensibilidad, simplicidad, y la posibilidad de trabajar en medios ácidos (pH de 1 a 2). Por otra parte, no

existen relaciones estequiométricas simples que se puedan establecer entre la cantidad de fluoruros y la decoloración del complejo, es muy importante el tiempo de desarrollo del color de éste. Existen interferencias de iones que complejen a los iones fluoruro o al zirconio. Se ha utilizado para la determinación de microgramos de fluoruros.

c). Complejo zirconio-SPANDS (34) (1958)

Se emplea como estándar en el análisis de agua (35). Su sensibilidad es más baja que la de otros métodos espectrofotométricos y se recomienda hacer una destilación previa a la determinación. La simplicidad, rapidez y la posibilidad de trabajar en medios ácidos (pH de 0.5 a 1) son algunas de las ventajas del método. El intervalo de aplicación recomendado es de 0 a 64 ppm.

d). Complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro (36) (1958)

Es un método directo. Es altamente sensible y puede ser utilizado para la determinación de trazas de fluoruros. Se basa en la formación de un complejo ternario en relación 1:1:1 de fluoruro, lantano y alizarina complejona. Existe la competencia de otros iones por el complejo lantano-alizarina complejona y la interferencia de iones que formen complejos con los iones fluoruro. Se emplea en la determinación de 2 a 40 μg de fluoruros (Nota 1).

e). Otros

Se han usado varios cloranilatos de metales como el estroncio (37) y lantano (38) para la determinación indirecta de los iones fluoruro.

2.2.4. Electroanalíticos

Estos métodos comúnmente involucran por lo menos dos de estas tres magnitudes eléctricas: voltaje, corriente, y resistencia, bajo condiciones que permiten, directa o indirectamente, asociar la magnitud de la propiedad medida y la concentración de alguna especie química. En algunos casos la propiedad eléctrica puede ser una función del tiempo, por lo que éste puede ser también una variable a medir. Los métodos electroanalíticos son frecuentemente aplicados en el análisis titulométrico, el punto final de la titulación se localiza por consideración del cambio de volumen del titulante relativo al de la propiedad eléctrica medida. Cuando se aplica en otro tipo de análisis, el proceso comúnmente empleado es controlar una de las propiedades eléctricas mencionadas y medir una o ambas propiedades restantes. Cálculos directos usando formulas apropiadas, o una técnica de calibración, proveen la relación entre la propiedad medida y la concentración de alguna especie química.

a). Electrodo selectivo de iones fluoruro (39) (1966)

Se puede utilizar como indicador de punto final en ti tu laciones potenciométricas o en un método potenciométrico di recto. Como su nombre lo indica responde a la actividad del ion fluoruro. Esta respuesta depende del pH, y para concentraciones cercanas al límite de detección es lenta por lo que debe tenerse un control rígido de las condiciones de trabajo. El electrodo selectivo sobrepasa a todos los métodos espectro fotométricos respecto a rapidez y precisión, tiene una aplica ción muy extensa y gran versatilidad. Su intervalo de utili zación es muy amplio, de 1 a 10^{-6} M (Nota 1).

b). Otros

Se ha titulado el fluoruro con iones lantano genera dos electroquímicamente (40). El punto final de la titulación del fluoruro con nitrato de torio puede ser detectado conduc tímicamente. (26). Varios métodos polarográficos han sido propuestos (41).

2.2.5. Otros métodos (42,43)

Existen otros métodos como los radioquímicos, catalí ticos, las titulaciones termométricas, los cromatográficos en

tre otros, que se encuentran en desarrollo y sólo han tenido una aplicación específica por ser menos accesibles que los anteriores.

2.3. CARACTERISTICAS DE LOS METODOS UTILIZADOS EN EL PRESENTE TRABAJO.

2.3.1. Intercambio iónico (44,45)

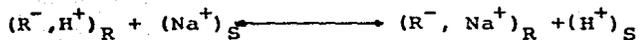
La cromatografía es un método de separación poderoso y de amplia aplicación. Se basa en el flujo de una muestra fluida a través de una columna que contiene un sólido finamente dividido o un sólido como soporte de una fase líquida. En general, diferentes solutos se distribuyen en diferentes grados entre la fase sólida estacionaria y la fase fluida (solución líquida o gas) de manera que se formen bandas en diferentes posiciones de la columna. Dependiendo de la naturaleza de la fase estacionaria, el proceso de distribución puede involucrar adsorción de los solutos, reparto de los solutos entre la fase móvil y la fase líquida sobre el soporte sólido, o intercambio iónico. La separación de las bandas requiere el paso de un fluido adecuado a través de la columna después de haber añadido la muestra; este proceso se conoce como elución.

En el caso particular del intercambio iónico, se lleva a cabo un intercambio reversible de iones en solución con iones unidos electrostáticamente a alguna clase de soporte insoluble. El intercambiador iónico es el soporte al cual es--

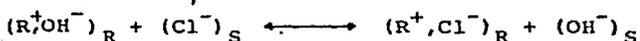
tan unidos covalentemente grupos funcionales positivos (en el caso de un intercambiador aniónico) o negativos (en el caso de un intercambiador catiónico). Cualquier ion unido electrostáticamente al intercambiador se conoce como contraion. El valor de esta técnica en la separación o aislamiento de compuestos cargados radica en que se pueden encontrar condiciones bajo las cuales algunos compuestos estén unidos electrostáticamente al intercambiador mientras que otros no.

Los intercambiadores iónicos más ampliamente usados son las resinas sintéticas. Estas están constituidas por una red tridimensional de un gran polímero. Un copolímero de estireno y divinilbenceno se utiliza para formar la red polimérica tridimensional en la cual las cadenas de poliestireno están enlazadas con unidades de divinilbenceno. Sobre esta red se insertan grupos funcionales ionisables que le confieren la propiedad de intercambiador de iones. Las resinas de intercambio catiónico contienen grupos ácidos: sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxílico ($-\text{COOH}$), fenólico ($-\text{OH}$), etcétera. Las de intercambio aniónico contienen grupos básicos: amonio cuaternario ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$), amino terciario ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), amonio secundario ($-\text{NHCH}_3$), entre otros.

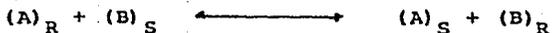
Las resinas son prácticamente insolubles en agua, pero siendo la red macromolecular porosa, el agua puede penetrar en el interior, lo que produce un hinchamiento notable de la resina. La acción de una resina de intercambio catiónico (RH) puede ser ilustrada por la reacción que ocurre cuando la ponemos en contacto con una solución de cloruro de sodio:



La reacción puede desplazarse cuantitativamente hacia la derecha pasando la solución (S) a través de una columna -- que contiene la resina (R). De esta manera el cloruro de so-- dio es convertido en una cantidad equivalente de ácido clorhídrico. La resina puede ser regenerada (reconvertida a la forma ácida) tratándola con un ácido fuerte. Con una resina de intercambio aniónico, (ROH, base fuerte), la reacción que se -- lleva a cabo con la solución de cloruro de sodio es:



Dado el carácter reversible de las reacciones de intercambio de dos iones A y B entre una resina (R) y una solución (S):



se puede aplicar la ley de acción de masas al equilibrio que se establece:

$$K_{A/B}^{\circ} = \frac{(a_B)_R (a_A)_S}{(a_B)_S (a_A)_R}$$

$K_{A/B}^{\circ}$ es la constante termodinámica de equilibrio, para -- una temperatura dada, a_A y a_B representan las actividades de los iones A y B, respectivamente. Cuando se utilizan concentraciones en lugar de las actividades, se define entonces -- una constante aparente de intercambio:

$$K_{A/B} = \frac{(C_B)_R (C_A)_S}{(C_B)_S (C_A)_R}$$

donde C_A y C_B son las concentraciones de los iones A y B respectivamente. Se puede también caracterizar el reparto de -- uno de los iones al equilibrio, por su coeficiente de reparto (D):

$$D_A = \frac{(C_A)_R}{(C_A)_S}; \quad D_B = \frac{(C_B)_R}{(C_B)_S}$$

La constante de equilibrio $K_{A/B}$ es entonces igual al cociente de los coeficientes de reparto de B y de A:

$$K_{A/B} = \frac{D_B}{D_A}$$

Cualitativamente para un intercambiador de cationes - (resina sulfónica) en soluciones diluidas a temperatura ambiente:

i) La afinidad de la resina por un cation aumenta con la carga de éste.

ii) Para diferentes cationes de la misma carga, la afinidad aumenta generalmente con el número atómico del elemento.

Se define como capacidad de una resina el número de -- equivalentes de iones que pueden ser intercambiados por una -- unidad de peso o volumen de resina.

Las principales técnicas para la aplicación del intercambio iónico son:

i) El proceso discontinuo que consiste en poner en -- contacto el intercambiador con el electrolito en un recipiente hasta que se haya establecido el equilibrio.

ii) El proceso de columna en donde el intercambiador -- se empaca en una columna y el electrolito se hace fluir a través de ésta.

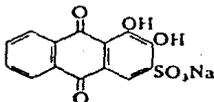
iii) El proceso continuo, el intercambiador y el electrolito se mueven en columnas a contracorriente (proceso industrial).

2.3.2. Espectrofotometría del complejo zirconio-alizarina roja S

El método espectrofotométrico que hace uso de este compuesto se caracteriza por ser indirecto y se basa en la capacidad del ion fluoruro de formar complejos metálicos muy estables. Por consiguiente, la adición de iones fluoruro a una solución que contiene inicialmente el complejo colorido alizarina-zirconio (ligando-metal), provoca la liberación del ligando y la formación de un complejo incoloro zirconio-fluoruro (metal-fluoruro). El logaritmo de las constantes globales de estabilidad de los complejos ZrF^{3-} , ZrF_2^{2-} , ZrF_3^- es -- (46): 8.8, 16.1, 21.9 respectivamente, todas a una fuerza iónica (μ) de 2.

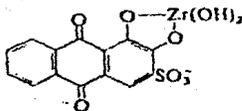
La molécula de la alizarina roja S (1,2-dihidroxiantraquinona-3-sulfonato de sodio) monohidratada tiene un peso molecular de 360.3 g/gmol y un punto de fusión superior a -- 300°C y las siguientes constantes de acidez $pK_{a1} = 5.49$ (ioni-

zación del grupo hidroxilo en la posición 2) y $pK_{a_2} = 10.85$ a una fuerza iónica de 0.5 y 25°C . Su estructura es:

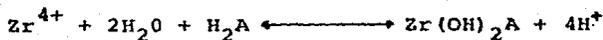


Se ha usado durante mucho tiempo para la determinación espectrofotométrica de metales tri- y tetravalentes, particularmente aluminio, zirconio y tierras raras (47). Anteriormente, los productos de reacción, coloridos, se referían como lacas que eran consideradas como hidróxidos metálicos -- que tenían adsorbida a la molécula de la alizarina roja S. Sin embargo, se ha demostrado que frecuentemente es posible obtener productos de reacción en donde el metal (aluminio o zirconio) y la alizarina roja S se combinan en una relación entera o casi entera, de donde se deduce que quelatos de composición definida se forman por lo menos en ciertas condiciones.

Los quelatos, generalmente rojos, pueden estar cargados y su composición varía con la acidez de la solución que determina la concentración de la alizarina y la forma del metal (especies hidróxidas). En soluciones de ácido mineral diluidas, el zirconio (probablemente como ZrO^{2+} o un ion equivalente) reacciona con la alizarina roja S en una relación -- muy cercana a la 1:1. Aunque la estequiometría del complejo es conocida, su estructura aún está sujeta a controversia. Probablemente la estructura del complejo 1:1 del zirconio y la alizarina roja S sea (48):



La constante de equilibrio (K) para la reacción:



basada en la estructura anterior es (48):

$$K = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{A}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Zr}^{4+}] [\text{H}_2\text{A}]} = 4.2 \times 10^4 \text{ a } 25^\circ\text{C} \text{ y } \mu = 1.6$$

donde H_2A representa a la alizarina roja S.

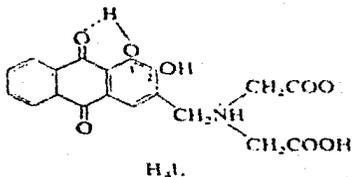
La alizarina roja S forma complejos con muchos cationes a determinados valores de pH. Al contrario de los complejos con otros metales, el del zirconio es estable en medios ácidos. Este complejo es rojo-café en soluciones ácidas si la alizarina está en exceso y color violeta si el zirconio está en exceso. La cinética del complejo es lenta. Por lo que es necesario establecer un tiempo para el desarrollo del color y medida de la absorbancia.

En el análisis de los iones fluoruro, grandes cantidades de cloruro de sodio y cloruros de metales divalentes causan resultados bajos. Además de los fluoruros, al complejo zirconio-alizarina roja S lo decoloran el fosfato, sulfato, arsenato, tiosulfato, oxalato e hidroxiaácidos orgánicos. Debido a ello se utiliza, por lo general, la destilación como -

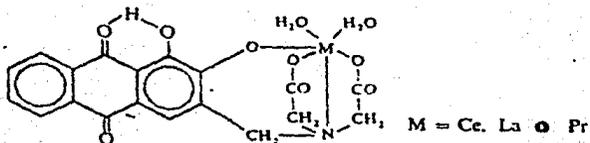
ácido fluorosilícico para separar los iones fluoruro antes de realizar su determinación.

2.3.3. Espectrofotometría del complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro.

La determinación de los iones fluoruro por este método se basa en la formación de un complejo ternario 1:1:1 de la alizarina complejona (ácido 1,2-dihidroxiantraquinon-3- -- ilmetilamina-N,N-diacético), cuya estructura es:



los iones fluoruro y el lantano (III), cerio (III) o praseodimio (III). El complejo metal-alizarina complejona es de color rojo-lila y tiene la siguiente estructura (36):



Para los lantanidos se encontró que la sensibilidad en la determinación de los iones fluoruro es mayor en el orden lantano, cerio, praseodimio. Por lo que se prefiere el primero. La entrada del ion fluoruro a la esfera de coordinación por desplazamiento de una de las moléculas de agua da lugar a la pérdida del protón del grupo hidróxido de la posición uno en la molécula de la alizarina complejona produciendo un color púrpura característico del complejo ternario. Este complejo muestra a pH cercano a 4 un espectro similar al de la alizarina complejona en soluciones fuertemente básicas.

Al incrementar el pH, cuatro protones se pierden sucesivamente de la alizarina complejona (H_4L) y los siguientes iones se forman: H_3L^- , el proton del grupo carboxilo se pierde solución amarilla; H_2L^{2-} , el proton fenólico de la posición 2 se pierde, solución roja; HL^{3-} el proton del grupo imino se pierde, solución roja; L^{4-} , el proton fenólico de la posición 1 se pierde solución azul. Las constantes de disociación de la alizarina complejona son (49): $pk_1 = 4.89$, $pk_2 = 7.55$, $pk_3 = 10.42$, $pk_4 = 11.19$ todas a una fuerza iónica de 0.1 y 25°C.

Trabajos recientes(50, 51) indican que posiblemente el complejo alizarina complejona-lantano-fluoruro es un dimero ($LaHL$)₂ con un ion fluoruro coordinado a cada uno de los átomos metálicos o que tenga la composición $[La(LaL)_4F_2]^{3-}$.

En la determinación de los iones fluoruro existen interferencias de dos tipos de iones. i) Los que afectan la formación del complejo lantano-alizarina complejona, y ii) los que afectan la formación del complejo ternario. Algunos de estos

iones son: fierro (II), fierro (III), cobre (II), aluminio, -- zinc, níquel, calcio, fosfato, sulfato, citrato, carbonato y -- sulfuro. Este método se ha establecido como altamente selectivo y sensible en la determinación de trazas de iones fluoruro. Se ha utilizado en el análisis de fluoruros en la atmósfera, roca fosfórica, ácido fosfórico, silicatos, sulfato de calcio, compuestos orgánicos, agua, agua marina y orina.

2.3.4. Electrodo selectivo de iones fluoruro

Un cristal de una sal insoluble en agua constituye -- una fase conductora en el sentido general del término si uno de los dos iones que lo componen es capaz, por efecto de un -- campo eléctrico, de desplazarse en la red cristalina. En general, la conducción está asegurada por un solo tipo de ion: -- el ion de menor carga y menor tamaño, que puede moverse en -- los defectos de la red. El potencial químico de los iones -- que componen una sal insoluble, en fase cristalina, sólo depende de la temperatura y de la presión. Por lo tanto, un -- cristal de una sal insoluble en agua y de resistencia baja puede -- constituir la membrana de un electrodo selectivo de uno de -- los dos iones que componen esta sal. La membrana sensitiva -- del electrodo selectivo de iones fluoruro es un monocristal -- de fluoruro de lantano (LaF_3), dopado con Eu^{2+} el cual baja -- la resistencia eléctrica y ayuda en el transporte iónico, en -- forma de un disco de aproximadamente un centímetro de diámetro y de unos pocos milímetros de ancho, colocado al final de

un tubo de cloruro de polivinilo (figura 1).

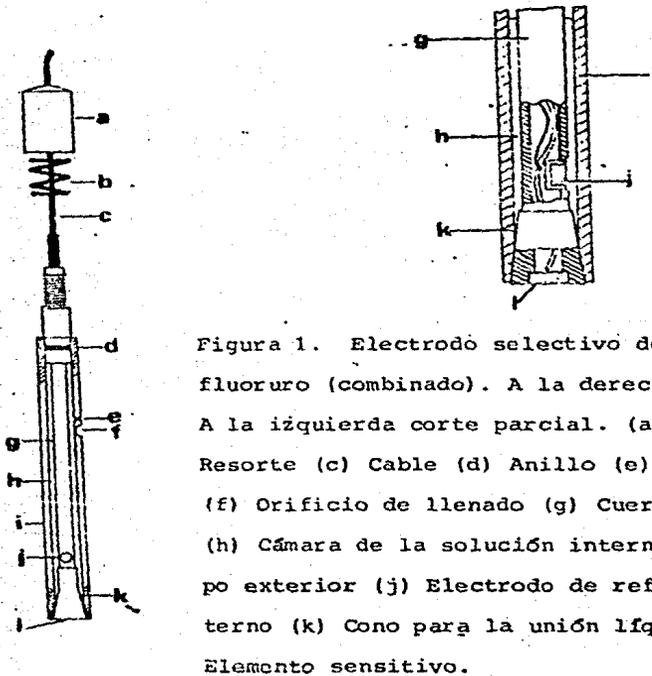
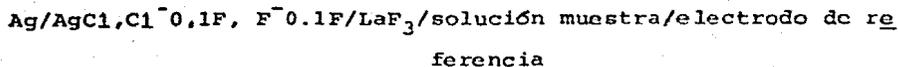


Figura 1. Electrodo selectivo de iones - - fluoruro (combinado). A la derecha, esquema. A la izquierda corte parcial. (a) Tapa (b) - Resorte (c) Cable (d) Anillo (e) Abertura - (f) Orificio de llenado (g) Cuerpo interior (h) Cámara de la solución interna (i) Cuerpo exterior (j) Electrodo de referencia interno (k) Cono para la unión líquida (l) -- Elemento sensitivo.

El monocristal es un conductor iónico en el cual solamente los iones fluoruro tienen movilidad. La solución interna es una mezcla de fluoruro de sodio 0.1F y cloruro de sodio 0.1F. El potencial del electrodo interno de plata-cloruro de plata está fijado por la actividad del ion cloruro y la actividad del ion fluoruro controla el potencial de la superficie interna de la membrana de fluoruro de lantano. Cuando el - - electrodo se sumerge en una solución de fluoruros, una diferencia de potencial eléctrico se establece a través de la mem

brana, y su magnitud depende de la razón de las actividades - del ion fluoruro en la solución interna y externa. El potencial del electrodo se mide en relación a un electrodo de referencia. La celda puede ser representada por:



Su fuerza electromotriz obedece a una relación del tipo de Nernst de la forma (39):

$$E = K + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{F^{-}})_{\text{interna}}}{(a_{F^{-}})_{\text{externa}}}$$

Esta relación es la esperada para el potencial a través de una membrana selectiva a una sola especie iónica, lo que indica que la membrana de fluoruro de lantano es sólo selectiva a los iones fluoruro.

Puesto que la actividad del ion fluoruro en la solución interna es constante, de la ecuación anterior se obtiene:

$$E = b - \frac{2.3RT}{F} \log (a_{F^{-}})_{\text{externa}} \dots (2.3)$$

donde b representa la suma del potencial del electrodo de plata-cloruro de plata, el electrodo de referencia, el potencial de unión líquida, y el potencial a través de la membrana cuando la actividad del ion fluoruro es unitaria.

En la práctica el uso del electrodo requiere de un procedimiento de calibración, es decir b se evalúa, mediante so

luciones de concentraciones o actividades conocidas de ion -- fluoruro. La respuesta es lineal, es decir que se verifica -- la ley de Nernst, de 1 M (19 000 ppm) hasta 10^{-6} M (0.019 ppm) con una desviación de la linealidad debajo de esta concentra- -- ción debido a la solubilidad del fluoruro de lantano (39).

En solución acuosa la respuesta del electrodo es fun- -- ción del pH. A bajos valores de pH, la actividad del ion -- fluoruro se ve afectada por la formación de las especies HF y HF_2^- . La respuesta del electrodo sigue la ley de Nernst en -- función de la actividad de los iones fluoruro libres, a con- -- dición de que la actividad del ion hidronio permanezca cons- -- tante. A valores altos de pH el hidróxido interfiere, la res- -- puesta del electrodo no se ve afectada cuando la concentra- -- ción de fluoruros es diez veces mayor a la del ion hidróxilo.

Los electrodos selectivos responden a cambios en la -- actividad del ion, y la relación entre la concentración y la -- actividad depende de la fuerza iónica. La adición de una so- -- lución amortiguadora de pH con un alto contenido en iones a -- la solución muestra tiene como función:

i) Fijar la fuerza iónica, lo que permite trabajar en -- términos de concentración.

ii) Fijar el pH entre 5 y 6, evitando la interferencia -- de los iones hidróxilo e hidrónio.

iii) Formar complejos con posibles iones interferentes -- como fierro y aluminio, manteniendo así al fluor en la forma -- detectable de ion fluoruro.

Cuando se utiliza este tipo de solución amortiguadora la respuesta es más lenta para concentraciones bajas, la linealidad de la respuesta se ve afectada en esa zona, y el tiempo de vida del electrodo disminuye (52,53).

El electrodo selectivo de iones fluoruro tiene ciertas desventajas que son inherentes a los electrodos mismos. Una de éstas es el pequeño cambio de potencial con el tiempo en una solución de composición y temperatura constantes. Otro problema es que algunos electrodos cuando se sumergen en una solución estándar, luego se colocan en una solución muestra, y posteriormente en la misma solución estándar, no registran el potencial observado originalmente para la solución estándar.

El electrodo selectivo de iones fluoruro se ha utilizado en el análisis de roca fosfórica, ácido fosfórico, pasta dental, vegetales, suero, orina, silicatos, huesos, agua y aire, entre otros.

Diferentes procedimientos han sido descritos usando los electrodos selectivos de iones (fluoruro):

a). Calibración directa.

Es el procedimiento más utilizado. La respuesta del electrodo se determina colocandolo en una serie de soluciones estándar que cubren el intervalo de concentración de las muestras a analizar. Cuando se utiliza un potenciómetro, las diferencias de potencial pueden ser convertidas a concentración

por cualquiera de los siguientes métodos:

i) El valor de la concentración de la muestra puede ser obtenido de una curva de calibración preparada relacionando gráficamente en un papel semilogarítmico la concentración de soluciones estándar con las diferencias de potencial correspondientes, trazando una línea que pase por los puntos de terminados (ver figura 4.7 p. 65). Resulta interesante señalar la necesidad de establecer un cero de referencia y que una curva de calibración puede ser establecida para cubrir varias decenas de unidades de concentración de manera que con la misma curva es posible analizar muestras en varios ordenes de concentración.

ii) Alternativamente, la concentración de la muestra puede ser determinada de la siguiente manera de la ecuación (2.3) tenemos que el potencial para:

$$\text{Una solución estándar es } E = b - \frac{2.3RT}{F} \log(\gamma C)$$

$$\text{La solución muestra es } E_x = b_x - \frac{2.3RT}{F} \log(\gamma_x C_x)$$

donde γ y γ_x son los coeficientes de actividad molar de los iones fluoruro, C y C_x son las concentraciones, expresadas en molaridad, de la solución estándar y de la solución muestra respectivamente. Si se trabaja a temperatura y fuerza iónica constantes, entonces T , b , y γ son los mismos para ambas soluciones llegando a:

$$\Delta E = E - E_x = \frac{2.3RT}{F} \log \frac{C_x}{C}$$

definiendo $m = \frac{2 \cdot 3RT}{F}$ obtenemos:

$$C_x = C(10^{\Delta E/m}) \quad \dots \quad (2.4)$$

en donde m es la pendiente del electrodo que se puede determinar asignando los valores numéricos de R , T , y F o como la variación de potencial debida a un cambio de concentración de diez veces.

Por lo tanto si se desea obtener resultados precisos a partir de la calibración directa, las muestras y los estándares deben estar a la misma temperatura y fuerza iónica.

b). Adición estándar

La adición de una solución estándar a la muestra conviene particularmente para la determinación de la concentración total de iones fluoruro, en caso de que se encuentren formando complejos. En este procedimiento se adiciona un volumen conocido de una solución estándar de iones fluoruro a la muestra. El valor del potencial antes de la adición según la ecuación (2.3) es:

$$E_x = b_x - \frac{2 \cdot 3RT}{F} \log (\gamma_x (1 - \alpha_x) C_x)$$

C_x es la concentración inicial en iones fluoruro de la muestra, expresada en molaridad, γ_x su coeficiente de actividad molar, $(1 - \alpha_x)$ la fracción de iones fluoruro libres, α_x la fracción de iones fluoruro formando complejos. Después de la

adición de una cantidad de solución estándar, la diferencia de potencial ΔE está ligada a la variación de concentración ΔC de los iones fluoruro por la igualdad:

$$E_x + \Delta E = b - \frac{2.3RT}{F} \log (\gamma(1-\alpha) (C_x + \Delta C))$$

Trabajando en condiciones tales que la adición de la solución estándar no modifiquen prácticamente la fuerza iónica del medio y la temperatura. Se puede admitir que b , γ y T permanecen constantes, o sea que $\gamma_x = \gamma$, $b_x = b$, $T_x = T$: y si además la composición de la muestra es tal que la fracción de iones fluoruro en forma de complejos α , conserve su valor inicial entonces:

$$\Delta E = \frac{2.3RT}{F} \log \frac{(C_x + \Delta C)}{C_x}$$

$$\text{Rearreglando obtenemos: } C_x = \frac{C}{10^{\Delta E/m} - 1}$$

Si V y C representan la concentración y el volúmen de la solución estándar agregada y V_x el volumen en el que se encuentra la muestra entonces: $\Delta C = \frac{VC}{(V_x + V)}$

y de la relación anterior se deduce que:

$$C_x = \frac{VC}{(V_x + V) (10^{\Delta E/m} - 1)}$$

Definiendo $p = V/V_x$ resulta

$$C_x = \frac{pC}{(1 + p)(10^{\Delta E/m} - 1)} \quad \dots (2.5)$$

La precisión de esta técnica será óptima cuando una pequeña adición de la solución estándar provoque una gran diferencia de potencial sin modificar ni la fuerza iónica, ni la temperatura, ni la composición de la muestra apreciablemente.

La concentración de la muestra también puede ser determinada, de varias diferencias de potencial ΔE , obtenidas a partir de sucesivas adiciones de la solución estándar a la misma solución muestra. Por ajuste mediante mínimos cuadrados de m y C_x en la ecuación (2.5) o bien como el promedio de las concentraciones calculadas a partir de la ecuación (2.5) si se conoce el valor de la pendiente del electrodo.

c). Diagrama de Gran

Estos diagramas son en efecto un procedimiento de varias adiciones lo que puede conducir a resultados de una precisión más alta. En este procedimiento se utilizan varias diferencias de potencial, para una misma determinación, debidas a pequeñas adiciones de una solución estándar de fluoruros a la solución muestra. Una función proporcional a la diferencia de potencial se relaciona gráficamente con la cantidad de solución estándar añadida. La concentración original se determina por extrapolación de la recta obtenida.

De la ecuación (2.3) tenemos que la diferencia de potencial para una solución muestra, a la cual se le agregó una cantidad de fluoruros conocida es:

$$\Delta E = b - \frac{2.3RT}{f} \log \frac{\gamma(C_x V_x + CV)}{V_x + V}$$

donde C_x y V_x , C y V son respectivamente la concentración, expresada en molaridad, y el volumen, en litros, de la solución muestra y de la solución estándar, respectivamente, y γ el coeficiente de actividad molar de los iones fluoruro. De la ecuación anterior, se obtiene:

$$-\frac{\Delta E f}{2.3RT} \log \frac{(C_x V_x + CV)}{V_x + V} = \frac{b f}{2.3RT}$$

definiendo $m = 2.3RT/f$ y reorganizando resulta:

$$10^{-\Delta E/m} = \frac{(C_x V_x + CV) 10^{-b/m}}{V_x + V}$$

$$\text{Sea } f = 10^{-\Delta E/m}(V_x + V) \dots (2.6)$$

$$\text{y } k = 10^{-b/m}$$

$$\text{entonces } f = k(C_x V_x + CV)$$

Si la muestra es preparada de manera que su fuerza iónica se mantenga alta y casi constante durante las adiciones, y si además la temperatura no cambia. Entonces k es una constante, y relacionando gráficamente f con V se obtiene, según la ecuación anterior, una línea recta, la cual intercepta al eje de las abscisas ($f = 0$) para un volumen V_0 donde se cum--

ple $C_x V_x = - CV_0$. Por lo tanto la concentración inicial en iones fluoruro es

$$C_x = \frac{CV_0}{V_x} \dots (2.7)$$

Nótese que no es necesario calibrar el electrodo, pero el valor de la pendiente m debe ser calculado o determinado. Para confirmar que la respuesta del electrodo ha sido -- correcta se puede usar la gráfica del $\log(C_x + C_i)$ contra ΔE_i . Debiendo resultar una línea recta con una pendiente cercana a m . ΔE_i representa la diferencia de potencial obtenido después de la i -ésima adición y C_i la concentración total de estándar añadido hasta la i -ésima adición.

d). Titulación potenciométrica.

El fluoruro se valora con nitrato de torio, lantano o calcio utilizando el electrodo como indicador de punto final. Estas titulaciones generalmente menos convenientes que otros métodos dan una mayor precisión excepto para niveles bajos de concentración. Diferentes investigaciones se han realizado -- utilizando este método (54,55,56) encontrándose algunas limitaciones.

Las técnicas de adiciones (b,c,d) tienen dos desventajas comparadas con la calibración directa (a). La concentración de la solución muestra debe ser conocida de antemano -- dentro de un orden de magnitud que permita escoger correctamente la concentración de la solución estándar añadida. Por-

otra parte la cantidad de muestra y estándar usadas en el análisis deben ser determinadas volumétricamente.

Existen otras técnicas como la potenciometría de punto nulo (57), la adición de la muestra a un estándar (58), la substracción estándar (59), las cuales han tenido una aplicación reducida debida a las limitaciones que presentan.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS Y EQUIPO

a). Reactivos

Fluoruro de sodio R.A. (Merck)

Citrato de sodio R.A. (J.T. Baker)

Oxicloruro de zirconio (IV), octahidratado R.A.
(Merck)

Alizarina roja S monohidratada grado indicador (Merck)

Nitrato de lantano hexahidratado Q.P. (J.T. Baker)

Alizarina complejona dihidratada grado indicador (Al-
drich)

Acido succínico R.A. (J.T. Baker)

Hidróxido de sodio R.A. (Merck)

Resina de intercambio iónico Amberlite IR-120 (Rohm -
and Haas)

b). Equipo

Eléctrodo selectivo de iones fluoruro (combinado).

Orion, modelo 96-09.

Electrodo de pH (combinado). Sargent-Welch, modelo S 30073-15.

Potenciómetro. Beckman Century, modelo SS-1.

Espectrofotómetro U.V.- Visible. Varian Techtron, modelo 635.

Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Varian Techtron, modelo AA 6.

Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Perkin Elmer modelo 303.

Balanza analítica, Mettler, modelo H-15.

Balanza analítica, Mettler, modelo H-54 AR.

Agitador magnético, Tacussel, tipo Compact.

3.2 ESTUDIO DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

3.2.1. Características espectrales en el visible del complejo zirconio (IV)-alizarina roja S.

Existen diferentes técnicas en la literatura para la determinación de los iones fluoruro utilizando este complejo (32,35,60,61). Para definir las condiciones de trabajo se trazó el espectro de absorción del complejo y se preparó una curva de calibración:

a). Espectro de absorción del complejo.

Se trazó la curva $A = f(\lambda)$, desde 400 hasta 700 nm, de una solución de zirconio (IV) $1 \times 10^{-4} F$, en presencia de alizarina roja S $1 \times 10^{-4} F$, en ácido clorhídrico 0.1 F, usando una solución de alizarina roja S $1 \times 10^{-4} F$ en HCl 0.1 F como blanco. El trazo del espectro de absorción se realizó después de una hora de preparada la solución.

b). Curva de calibración.

Puesto que el método se basa en la destrucción del complejo zirconio-alizarina roja S por los iones fluoruro, para el trazo de la curva de calibración se preparó una solución de concentración conocida de iones fluoruro, una solución de alizarina roja S $1 \times 10^{-3} F$ y una solución de zirconio (IV) $5 \times 10^{-4} F$ en HCl 0.1 F. Posteriormente, a matraces aforados de 25 ml se agregaron volúmenes adecuados de la solución de iones fluoruro para cubrir el intervalo de 0 a 4 ppm. Ade-

más se adicionaron 5 ml de la solución de zirconio (IV) y 5 ml de la solución de alizarina roja S. Se llevó a la marca del aforo con una solución de HCl 0.1 F. Las soluciones se mezclaron y se dejaron reposar durante 1 hora, se leyeron las absorbancias en una celda de 1 cm, en la longitud de onda del máximo de absorción, usando como blanco una solución de alizarina roja S 2×10^{-4} F en HCl 0.1 F.

3.2.2. Características espectrales en el visible del complejo lantano (III)-alizarina complejona-fluoruro.

Se verificó el máximo de absorción del complejo ternario, y se preparo una curva de calibración según lo describe el Analytical Methods Comitee (25).

a). Espectro de absorción del complejo

Se trazó la curva $A = f(\lambda)$, desde 400 hasta 700nm de una solución 2×10^{-4} F de nitrato del lantano hexahidratado, 2.2×10^{-4} F de alizarina complejona y 4.21×10^{-5} M (0.8ppm) de iones fluoruro, fijando el pH en 4.6 con una solución amortiguadora, ácido succínico 0.01 F. Se usó como blanco una solución preparada como la anterior pero sin contener iones fluoruro. El trazo del espectro se realizó después de 30 minutos de preparada la solución.

b). Curva de calibración.

Para el trazo de la curva de calibración se prepararon las siguientes soluciones: una solución de concentración conocida de iones fluoruro, una solución de ácido succínico 0.1 F (solución amortiguadora de pH 4.6), y una solución del complejo lantano (III)-alizarina complejona: se mezclaron volúmenes iguales antes de usarse de una solución de nitrato de lantano hexahidratado 0.002 F, y de una solución de alizarina complejona 0.0022 F en ácido succínico 0.01 F de pH 4,6. A continuación se agregaron volúmenes adecuados de la solución de iones fluoruro para cubrir el intervalo de 0 a 0.8 ppm a matraces aforados de 50 ml. Además se agregaron 5 ml de la solución de ácido succínico, 10 ml de la solución del complejo lantano (III)-alizarina complejona y 10 ml de acetona. Se llevó a la marca del aforo con agua desionizada, se agitaron los matraces y se leyeron las absorbancias después de 30 minutos en una celda de 1 cm, a la longitud de onda del máximo de absorción, usando como blanco una solución preparada como se describió anteriormente pero sin contener iones fluoruro.

3.2.3. Aplicación a la determinación de iones fluoruro en muestras de ácido fosfórico industrial.

Se analizaron tres muestras de ácidos fosfóricos industriales obtenidos por vía húmeda. Estos ácidos fueron pro

porcionados por FERTIMEX, y contienen un Alto, Medio y Bajo - contenido en iones fluoruro, en lo sucesivo se designaran como A, M y B respectivamente.

En la determinación de los iones fluoruro en las muestras A, M y B por este método se aplicaron los procedimientos de curva de calibración y el de adiciones estándar. En ambos casos se trabajó en las siguientes condiciones:

- i) Previa separación de los cationes mediante intercambio iónico según se describe en el anexo 6.1.
- ii) Sin separar los cationes.

3.2.3.1. Curva de calibración.

Con el fin de determinar el contenido en iones fluoruro de las muestras a partir de la curva de calibración se procedió de la siguiente manera: Se agregó un volumen menor a 20 ml de muestra conteniendo no más de 0.8 ppm de iones fluoruro previamente neutralizado entre pH 4 y 5 a un matraz aforado de 50 ml. Se adicionaron 5 ml de ácido succínico 0.1 F (solución amortiguadora de pH 4.6) y se completó el procedimiento como se describió anteriormente para la curva de calibración. Se midió la absorbancia contra el blanco del mismo modo que en la curva de calibración. Se calculó la cantidad de fluoruro en la muestra utilizando la curva de calibración, o mediante la ley de Lambert-Beer (ecuación 2.1 ó 2.2).

3.2.3.2. Adiciones estándar

Se estudió la posibilidad de corregir el efecto de -- matriz mediante el procedimiento de adiciones estándar. Este procedimiento puede dar resultados más precisos, y eliminar -- el efecto de iones interferentes en la muestra si se verifi-- can las siguientes condiciones:

i) La fracción de iones fluoruro libre (que no se encuentra formando algún complejo) debe ser la misma para la -- muestra sola y una vez agregado el estándar.

ii) La concentración de la especie o las especies in-- terferentes en la muestra se debe encontrar en una concentra-- ción tal que no se vea modificada por la adición de diferen-- tes cantidades de estándar.

El procedimiento seguido es el mismo que para el tra-- zo de la curva de calibración, pero esta vez se agregó además del estándar de iones fluoruro, un volumen constante de mues-- tra de manera que el volumen total (estándar + muestra) no -- fuera mayor a 20 ml y cuya concentración total no fuera mayor a 0.8 ppm en fluoruro, el pH de la muestra debía estar entre 4 y 5. Se completó el procedimiento como se describió ante-- riormente para la curva de calibración. Mediante la utiliza-- ción de esta técnica se obtiene al relacionar gráficamente la absorbancia y la concentración del estándar añadido ($A=f(C)$), -- una recta que intercepta el eje de las abscisas para una con-- centración igual a la de la muestra.

3.3 ESTUDIO DEL METODO POTENCIOMETRICO

3.3.1 Respuesta del electrodo selectivo de iones fluoruro

Con el fin de verificar el intervalo en que la respuesta del electrodo es lineal, se procedió a trazar una curva de calibración para lo cual se prepararon soluciones de concentraciones 0.25, 2.5, 25 y 250 ppm en iones fluoruro empleando el siguiente procedimiento: Se agregaron 25 ml de soluciones 1, 10, 100 y 1000 ppm en iones fluoruro a matraces aforados de 100 ml. Se aforaron con una solución amortiguadora de pH de alto contenido iónico (citrato de sodio 1 M de pH 6). Las muestras recibirán el mismo tratamiento para asegurar que el pH y la fuerza iónica sean los mismos para los estándares y muestras.

Se calibró a 0.0 mV con el estándar de 2.5 ppm, posteriormente se midió la diferencia de potencial (d.d.p.) de las soluciones de 0.25, 25 y 250 ppm. Se relacionó gráficamente, en papel semilogarítmico, las lecturas de potencial en el eje lineal con la concentración en el eje logarítmico.

3.3.2. Aplicación a la determinación de iones fluoruro en ácido fosfórico industrial.

Las muestras analizadas por este método son las mismas que se mencionan al principio del apartado 3.2.3. Los procedimientos utilizados en las determinaciones de los iones fluoruro fueron: calibración directa, adición estándar y dia-

grama de Gran. Para los tres procedimientos las determinaciones se realizaron a diferentes diluciones, cuidando que la concentración en iones fluoruro quedara comprendida dentro del intervalo de concentración en el que la respuesta del electrodo es lineal.

La determinación de los iones fluoruro utilizando los procedimientos de calibración directa y la de adición estándar se realizaron en las siguientes condiciones:

i) Previa separación de los cationes mediante intercambio iónico según se describe en el anexo 6.1.

ii) Sin separar los cationes:

En el caso del diagrama de Gran las determinaciones se efectuaron únicamente antes de separar los cationes.

3.3.2.1. Calibración directa

El procedimiento empleado para la determinación de los iones fluoruro en las muestras A, M y B por calibración directa fué el siguiente: Se tomaron 25 ml de una dilución de la muestra y se aforó a 100 ml con citrato de sodio 1 M de pH 6. Se determinó la d.d.p. respecto al estándar de 2.5 ppm (cero de referencia). La concentración de la muestra se calculó mediante una curva de calibración o utilizando la relación 2.4, previo conocimiento del valor de la pendiente del electrodo.

3.3.2.2. Adición estándar.

A continuación se describe el procedimiento empleado: Se utilizó la misma solución que se preparó para la determinación de los iones fluoruro por calibración directa. Se registró su d.d.p. y se añadieron 10 ml de una solución estándar de fluoruros (1000 ppm), se registró su nueva d.d.p. y se calculó la variación de potencial, la concentración de la dilución de la muestra se obtuvo mediante la ecuación 2.5 tomando como valor de la pendiente del electrodo el obtenido para la curva de calibración usada en la determinación directa para la dilución y la muestra respectiva.

3.3.2.3. Diagrama de Gran.

En este caso se procedió de la siguiente manera: Se preparó una solución como se describió en la calibración directa. El potenciómetro se ajustó a 0.0 mV con esta solución. Se le añadieron pequeños volúmenes de una solución estándar de iones fluoruro (1000 ppm) hasta 10 ml o cuando la d.d.p. se encontraba dentro del intervalo de -40 mV y -60mV. Para cada adición se registró el volumen de la solución estándar de iones fluoruro agregado y el valor de la d.d.p. Se calcularon los valores de f utilizando la ecuación 2.6. Se relacionaron gráficamente éstos con los volúmenes de solución -

estándar añadidos (V). Se obtiene una recta que cruza el eje de las abscisas en un volumen V_0 y utilizando la ecuación 2.7 se calcula la concentración en iones fluoruro.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. ESTUDIO DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

4.1.1. Características espectrales en el visible del complejo zirconio (IV)-alizarina roja S.

A continuación se discuten los resultados de los experimentos realizados para definir las condiciones de trabajo.- Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo a las técnicas descritas en el apartado 3.2.1.

a). Espectro de absorción del complejo.

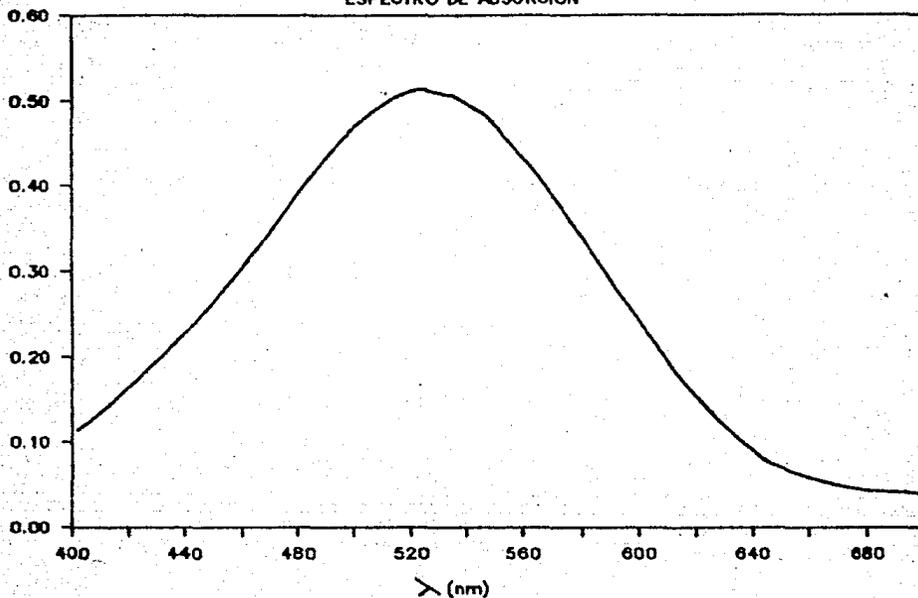
Se trazó el espectro de absorción del complejo zirconio (IV)-alizarina roja S para determinar los máximos de absorción. La figura 4.1 muestra la curva $A = f(\lambda)$ del complejo.

Se observa un máximo de absorción en $\lambda = 525 \text{ nm}$ con $\epsilon^{525} = 5300 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Es necesario señalar que el control del tiempo es un factor importante en la lectura de las absorbancias debido a que la reacción de formación del complejo no es rápida. Por consiguiente se debe tomar la precaución de que los tiempos de desarrollo del color tanto de los estándares utilizados --

en el trazo de la curva de calibración como el de la muestra-
sean los mismos. Parissakis y Kontoyannakos (62) informan --
que se requiere por lo menos diez horas para alcanzar el equi-
librio. Sin embargo, experimentalmente se observa que si se
deja reposar la solución del complejo por un largo periodo de
tiempo se forma un precipitado. Este problema se puede evi--
tar trabajando a concentraciones más bajas o en exceso de ali-
zarina roja S.

FIGURA 4.1
ESPECTRO DE ABSORCION



DETERMINACION DEL MAXIMO DE ABSORCION DEL COMPLEJO
ZIRCONIO-ALIZARINA ROJA S.

$[Zr(IV)] = 0.0001 F$ $[H_2A] = 0.0001 F$ $[HCl] = 0.1 F$

b). Curva de calibración.

Para determinar en que intervalo de concentración de iones fluoruro el decremento de la absorbancia es proporcional a su concentración, se trazó una curva de calibración.

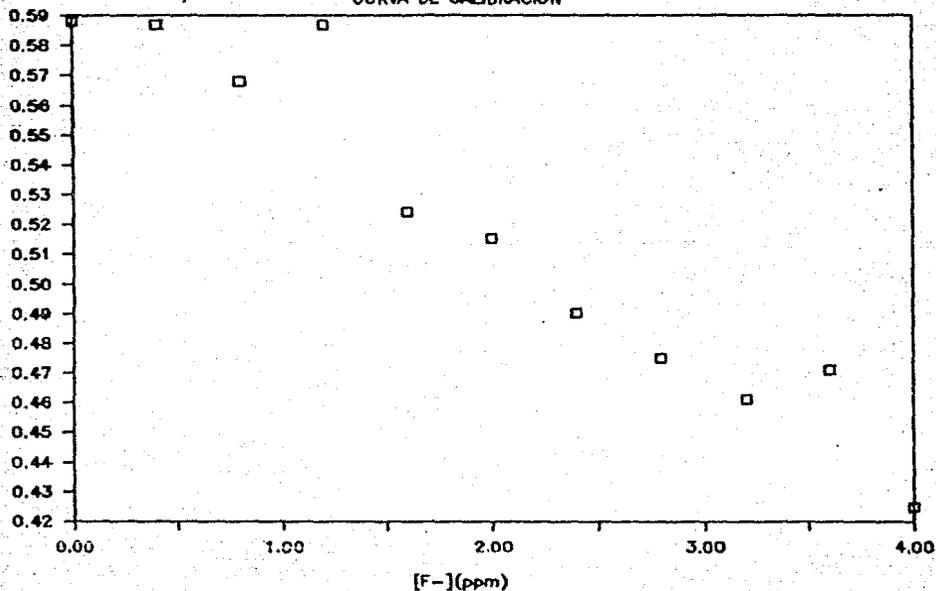
La figura 4.2 muestra la curva $A = f(C)$, donde C es la concentración de los iones fluoruro en ppm. Esta curva de calibración permite afirmar que existe linealidad dentro del intervalo de concentración de 0 ppm y 4 ppm en iones fluoruro, cuando la concentración de zirconio (IV) es $1 \times 10^{-4} F$ y la de la alizarina roja S $2 \times 10^{-4} F$, trabajando en HCl 0.1 N.

Se escogió la relación molar 1:2 (metal, ligando) para evitar la precipitación del complejo y favorecer su formación con el exceso de ligando. Por otra parte un exceso de zirconio no sería conveniente ya que el fluoruro agregado reaccionaría también con el zirconio libre en solución.

También se constata a partir de la gráfica 4.2 que la pendiente de la curva de calibración es baja (0.042 unidades de absorbancia/cm ppm de fluoruro) y que el cambio de absorbancia en el intervalo de concentración comprendido entre 0.4 ppm y 8.8 ppm es de sólo 0.020 unidades de absorbancia. De lo que se infiere que la sensibilidad del método es baja.

Por otra parte, dado que se trata de un método indirecto el uso de la técnica de adiciones estándar para corregir efectos de matriz se dificulta en gran medida. Todo esto aunado al hecho de que no existe una relación estequiométrica simple que relacione la concentración de iones fluoruro con -

FIGURA 4.2
CURVA DE CALIBRACION



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE IONES FLUORURO
CON EL COMPLEJO ZIRCONIO(IV)-ALIZARINA ROJA S.

$[Zr(IV)] = 0.0001$ F $[H_2A] = 0.0002$ F $[HCl] = 0.1$ F

$A = 0.6018 - 0.0420 [F^-]$
 $R = 0.9650$

la disminución de la absorbancia nos llevó a concluir que el método no es el más adecuado para la determinación de los iones fluoruro en el ácido fosfórico industrial obtenido por vía húmeda. Una aplicación correcta de este método requeriría en todo caso de un proceso de separación tal como la destilación como ácido fluosilícico de los iones fluoruro.

4.1.2. Características espectrales en el visible del complejo lantano (III)-alizarina complejona-fluoruro.

a). Espectro de absorción del complejo.

Se trazó la curva $A = f(\lambda)$, como se describió en el apartado 3.2.2. para obtener el máximo de absorción del complejo.

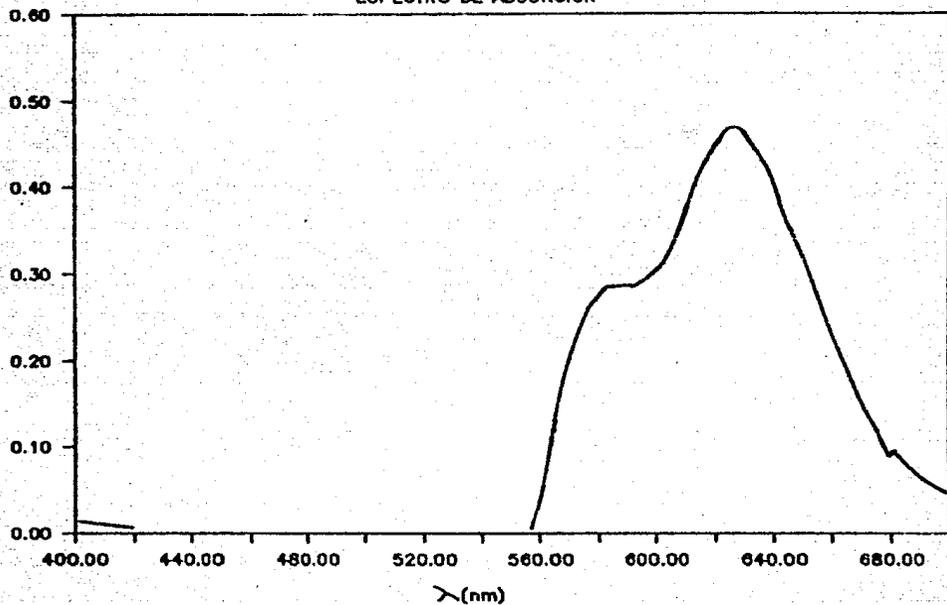
La figura 4.3 muestra el espectro de absorción del complejo lantano (III)-alizarina complejona-fluoruro. Se observa un máximo de absorción en $\lambda = 625$ con $\epsilon^{625} = 13474 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

b). Curva de calibración.

Para verificar el intervalo en que se cumple la ley de Lambert-Beer se trazó una curva de calibración de acuerdo a la técnica descrita en el apartado 3.2.2.

La figura 4.4 muestra, como ejemplo, la curva $A = f(C)$ obtenida, donde C es la concentración de iones fluoruro -

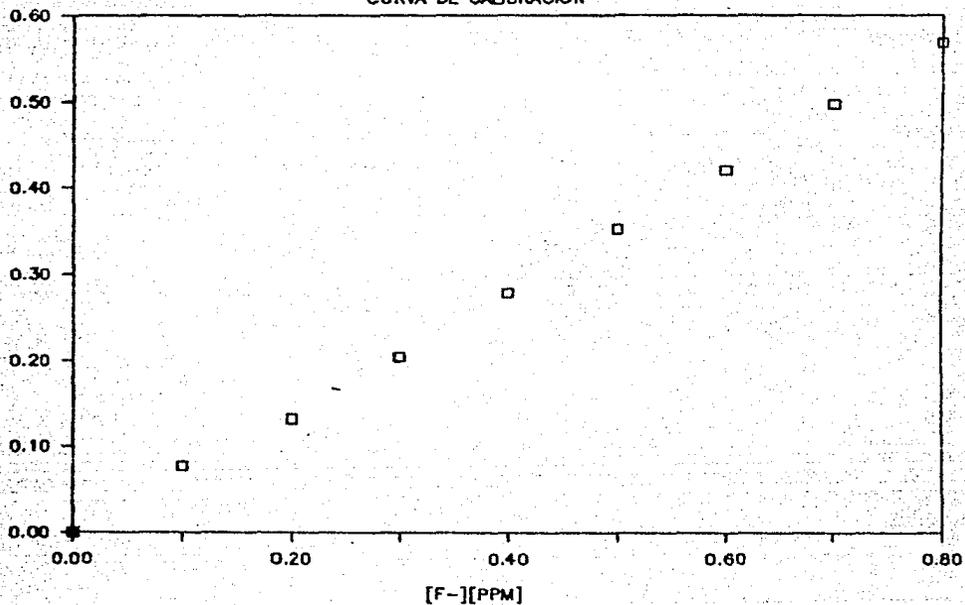
FIGURA 4.3
ESPECTRO DE ABSORCION



DETERMINACION DEL MAXIMO DE ABSORCION DEL COMPLEJO
LANTANO-ALIZARINA COMPLEJONA-FLUORURO.

$[La(III)] = 0.002 \text{ F}$ $[H_4L] = 0.0022 \text{ F}$ $[F] = 0.8 \text{ ppm}$

FIGURA 4.4
CURVA DE CALIBRACION



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE IONES FLUORURO
CON EL COMPLEJO LANTANO-ALIZARINA COMPLEJONA-FLUORURO.

$$[H_4L] = 0.0022 F$$

$$[La(III)] = 0.002 F$$

$$A = -0.0025 + 0.7092 [F]$$

$$R = 0.9996$$

expresada en ppm. Estas curvas de calibración permiten afirmar que la ley de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de concentración comprendido entre 0 ppm y 0.8 ppm de iones fluoruro.

Se observa de la gráfica 4.4 que la pendiente de la curva de calibración es de 0.709 unidades de absorbancia/cm ppm de fluoruro y que el cambio de absorbancia en el intervalo de concentración comprendido entre 0.4 ppm y 0.8 ppm es de 0.290 unidades de absorbancia. De lo anterior se infiere que la sensibilidad del método es alta.

Las siguientes observaciones son necesarias: i) la cinética de la reacción es rápida y la variación de la absorbancia con el tiempo una vez alcanzado el equilibrio no es importante; sin embargo, es conveniente que se establezca un tiempo de desarrollo del color (30 minutos); ii) el orden de adición de los reactivos puede influenciar la velocidad de desarrollo del color por lo que el orden establecido debe seguirse, y iii) en el caso de análisis de rutina, sólo es necesario establecer la curva de calibración una vez para cada conjunto de reactivos. Una recalibración es necesaria cuando uno de los reactivos se cambia o para obtener resultados de la mayor exactitud posible.

4.1.3. Determinación espectrofotométrica de iones fluoruro en ácido fosfórico industrial.

4.1.3.1. Curva de calibración.

Las determinaciones de los iones fluoruro en las muestras de ácido fosfórico industrial A, M y B por curva de calibración se llevaron a cabo de acuerdo a la técnica descrita en el apartado 3.2.3.1.

- Efecto de los cationes.

Con el fin de determinar la influencia de los cationes sobre este procedimiento se trabajó en las siguientes condiciones:

- i) Previa separación de los cationes
- ii) Sin separar los cationes

En el primer caso las determinaciones se realizaron por triplicado ($n = 3$). Y en el segundo caso por quintuplicado ($n = 5$). En ambos casos se estimó el valor de la concentración y su varianza como se indica en el anexo 6.2.1. En la tabla 4.1 se indica un intervalo de confianza al 95% ($\alpha = 0.05$) para la concentración de fluoruro (C), el valor estimado de la varianza (S^2), y la concentración promedio de iones fluoruro a la cual fué realizada la determinación (X).

MUESTRA	X (ppm)	Caso (i)		Caso (ii)	
		C (ppm)	S^2 (ppm)	C (ppm)	S^2 (ppm) ²
A	0.13	13608 \pm 1428	(1149) ²	12012 \pm 5078	(2044) ²
M	0.07	3486 \pm 378	(304) ²	3263 \pm 1063	(428) ²
B	0.11	949 \pm 102	(82) ²	1034 \pm 330	(133) ²

Tabla 4.1 Resultados obtenidos en la determinación espectrofotométrica de iones fluoruro por curva de calibración.

Para comparar los resultados obtenidos en la determinación de iones fluoruro por curva de calibración, previa separación de los cationes y sin separarlos (Tabla 4.1) en cuanto a precisión y exactitud se realizaron las pruebas de hipótesis de medias y varianzas para cada una de las muestras como se indica en el anexo 6.2.2.

Tanto las pruebas de varianza como las de medias no se rechazaron con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Por lo que la exactitud y precisión en ambos casos es la misma. De esto se infiere que en las condiciones de trabajo el efecto de los cationes no es significativo, sobre este procedimiento.

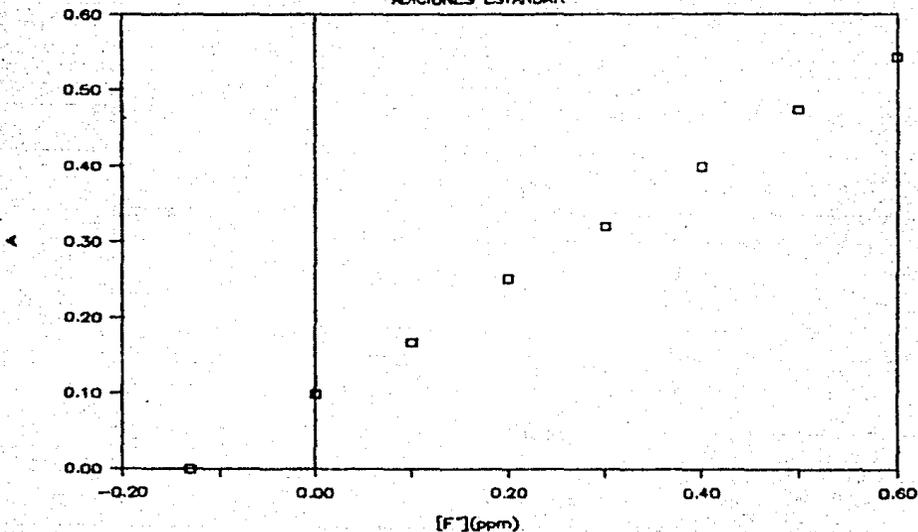
4.1.3.2. Adiciones estándar.

La técnica empleada en la determinación de los iones fluoruro en las muestras de ácido fosfórico industrial A, M y B por adiciones estándar es la descrita en el apartado 3.2. - 3.2.

La figura 4.5 muestra, como ejemplo, la curva $A = f - (C)$, obtenida utilizando este procedimiento donde C es la concentración de iones fluoruro expresada en ppm. Se obtuvieron rectas de pendiente cercana a la de la curva de calibración, para ninguna de las curvas se observó una desviación marcada.

Al interceptar estas rectas con el eje de las abscisas se determinó la concentración (de la dilución) de la muestra.

FIGURA 4.5
ADICIONES ESTANDAR



DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE IONES FLUORURO
CON EL COMPLEJO LANTANO-ALIZARINA COMPLEJONA-FLUORURO.

$$[H_2L] = 0.0022 F$$

$$[La(III)] = 0.002 F$$

$$A = 0.0971 + 0.7482 [F^-]$$

$$R = 0.9998$$

a). Efecto de los cationes

También en este caso con el fin de determinar la influencia de los cationes sobre este procedimiento se trabajó en las siguientes condiciones:

- i) Previa separación de los cationes
- ii) Sin separar los cationes

En el caso (i) las determinaciones se realizaron por triplicado ($n = 3$) y en el (ii) por quintuplicado ($n = 9$). En ambos casos se estimó el valor de la concentración y su varianza como se indica en el anexo 6.2.1. En la tabla 4.2 se indica un intervalo de confianza al 95% ($\alpha = 0.05$) para la concentración en iones fluoruro (C), el valor estimado de la varianza (S^2) y la concentración promedio de iones fluoruro a la cual fueron realizadas las determinaciones (X).

MUESTRA	X (ppm)	Caso (i)		Caso(ii)	
		C(ppm)	S^2 (ppm) ²	C(ppm)	S^2 (ppm) ²
A	0.12	12942±1323	(1064) ²	12141±2959	(1191) ²
M	0.08	4043±626	(503) ²	3575±1771	(713) ²
B	0.11	1157±99	(80) ²	1159±204	(82) ²

Tabla 4.2 Resultados obtenidos en la determinación espectrofotométrica de iones fluoruro por adiciones estándar.

Para comparar los resultados obtenidos en la determinación de los iones fluoruro por adiciones estándar, previa separación de los cationes y sin separarlos (Tabla 4.2), en-

cuanto a precisión y exactitud se realizaron las pruebas de hipótesis de medias y varianzas para cada una de las muestras como se indica en el anexo 6.2.2.

En todos los casos las pruebas de varianzas y de medias no se rechazaron con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Por lo tanto la exactitud y precisión en ambos casos es la misma. De esto se infiere que en las condiciones de trabajo el efecto de los cationes no es significativo sobre este procedimiento.

b). Efecto de matriz

Con el objeto de determinar el efecto de matriz en la determinación de los iones fluoruro por este método se realizaron las pruebas de hipótesis de medias y varianzas de los resultados obtenidos por curva de calibración y adiciones estándar. Las pruebas se realizaron como se indica en el anexo 6.2.2. Se compararon por una parte los valores obtenidos -- previa separación de los cationes (casos (i), tablas 4.1 y 4.2) y por otra parte los obtenidos sin separar los cationes (casos (ii), tablas 4.1 y 4.2) para cada una de las muestras.

Las pruebas de varianzas no se rechazaron en ningún caso, con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Por lo tanto la precisión de ambas técnicas es la misma, es decir que no existe una diferencia apreciable en las condiciones de trabajo.

Excepto para la muestra B antes de la separación de --

los cationes las pruebas de medias no se rechazaron con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. La diferencia que se encuentra para la muestra B se puede deber a su alto contenido de fosfatos (54%, ver tabla 6.1 p-100) y la imposibilidad de realizar una dilución mayor debido a la baja concentración de iones fluoruro. Por lo tanto si la muestra tiene un alto contenido de fosfatos, no se han separado los cationes y el contenido en iones fluoruro es bajo puede existir una diferencia entre el valor determinado por curva de calibración y adiciones estándar.

De esto se puede concluir que el efecto de matriz en las condiciones de trabajo no es significativo si no hay cationes presentes o si el cociente de la concentración de iones fluoruro y de la concentración de los fosfatos es grande.

4.2. ESTUDIO DEL METODO POTENCIOMETRICO

4.2.1 Respuestas del electrodo selectivo de iones fluoruro

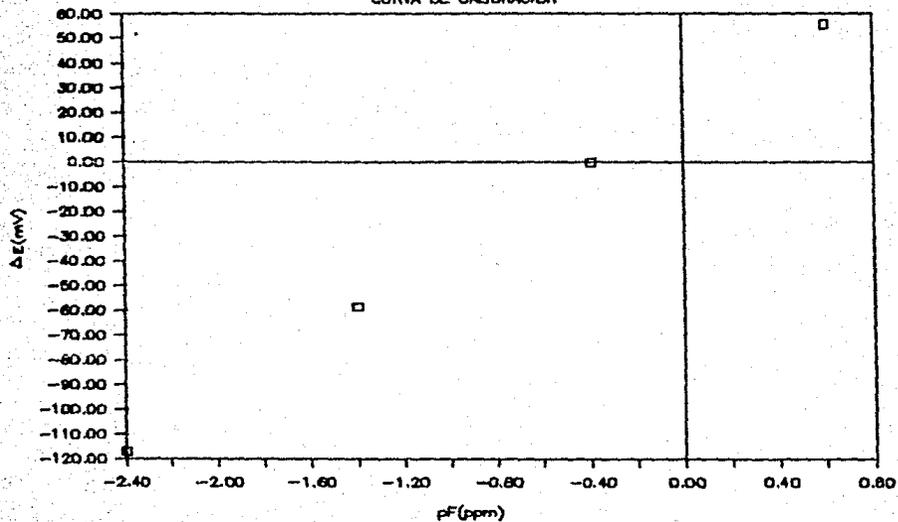
Con el objeto de determinar en que intervalo la respuesta del electrodo es lineal, es decir que cumple con la ley de Nernst, se procedió a trazar una curva de calibración.

La figura 4.6 muestra, a modo de ejemplo, una curva $\Delta E = f(C)$, donde ΔE es la d.d.p. registrada y C la concentración de iones fluoruro expresada en ppm.

Las curvas de calibración obtenidas, tienen una pen---

FIGURA 4.6

CURVA DE CALIBRACION



RESPUESTA DEL ELECTRODO SELECTIVO DE IONES FLUORURO
EN CITRATO DE SODIO 0.75 F.

$$\Delta E = 56.75 - 57.75 pF^-$$

$$R = 0.9999$$

diente cercana a -59 mV y dentro del intervalo de 0.25 a 250-ppm no se observaron desviaciones a la linealidad. Sin embargo debido a que el tiempo necesario para que se establezca el potencial de equilibrio para el estándar de 0.25 ppm es relativamente grande (10-15 minutos), se decidió trabajar en concentraciones superiores a 2.5 ppm donde la respuesta del electrodo es rápida. Además a muy bajas concentraciones de iones fluoruro era posible que existiera contaminación de los reactivos o el agua desionizada utilizada.

El potenciómetro se recalibraba después de 1 o 2 horas de uso. Si la temperatura no había cambiado simplemente se ajustaba el cero de referencia. En caso contrario se repetía el procedimiento descrito en el apartado 3.3:1.

4.2.2. Determinación potenciométrica de iones fluoruro en ácido fosfórico industrial

4.2.2.1. Calibración directa

Las determinaciones de los iones fluoruro en las muestras de ácido fosfórico industrial A, M y B por calibración directa se llevaron a cabo de acuerdo a la técnica descrita en el apartado 3.3.2.1. Con el fin de determinar la eficacia del citrato de sodio como agente esmascarante en la determinación de los iones fluoruro por este procedimiento se trabajó en las siguientes condiciones:

- i) Previa separación de los cationes
- ii) Sin separar los cationes.

Por otra parte, para determinar la influencia de los cationes y de la dilución sobre este procedimiento, las determinaciones se realizaron a diferentes diluciones, de manera que la concentración en iones fluoruro quedara comprendida dentro del intervalo de concentración de la curva de calibración (2.5 ppm a 250 ppm de iones fluoruro). En el caso (ii) se realizaron tres diluciones para cada muestra, y en el caso (i) se realizaron las diluciones permitidas por las condiciones de trabajo del intercambio iónico, que dependen principalmente de la concentración de los cationes y de la de los iones fluoruro.

En el caso (i) las determinaciones se realizaron por triplicado ($n = 3$) y en el (ii) por quintuplicado ($n = 5$), para cada muestra y para todas las diluciones. Para los resultados obtenidos de estos experimentos se estimó el valor de la concentración y su varianza como se indica en el anexo 6.2.1. En la tabla 4.3 se indica un intervalo de confianza al 95% ($\alpha = 0.05$) para la concentración en iones fluoruro (C), el valor estimado de la varianza y la concentración promedio en iones fluoruro a la cual fueron realizadas las determinaciones (X).

Para estudiar la influencia en la exactitud y precisión del procedimiento, de los factores antes mencionados, se realizaron las pruebas de hipótesis para las medias y las varianzas de los resultados obtenidos en las diferentes condiciones de trabajo. Estas pruebas de hipótesis se efectuaron como se indica en el anexo 6.2.2.

MUESTRA	X (ppm)	Caso (i)		Caso (ii)	
		C(ppm) S ²	(ppm) ²	C(ppm) S ²	(ppm) ²
A	140			4367±148	(119) ²
A	10	14672±942	(379) ²	14676±679	(546) ²
A	5	14448±1197	(482) ²	14699±244	(196) ²
M	110			1089±39	(31) ²
M	22			3546±73	(59) ²
M	4	4145±142	(57) ²	4310±209	(168) ²
B	30			917±61	(49) ²
B	12	1246±77	(31) ²	1287±78	(63) ²
B	3	1310±139	(56) ²	1303±90	(72) ²

Tabla 4.3 Resultados obtenidos en la determinación potenciométrica de iones fluoruro por calibración directa.

a). Eficiencia del agente enmascarante.

En este caso, se compararon los resultados obtenidos en la determinación de los iones fluoruro por calibración directa previa separación de los cationes (Tabla 4.3 casos (i)) y sin separarlos (tabla 4.3. caso (ii)) a una misma concentración de determinación (X).

Tanto las pruebas de varianza como las de medias no se rechazaron con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Por lo que la exactitud y precisión en ambos casos es la misma. Se puede concluir que en las condiciones de trabajo, para las diluciones comparadas y efectuando la determinación por calibración directa el citrato de sodio es eficaz como agente enmascarante.

b). Efecto de los cationes

Se compararon los resultados obtenidos por calibración directa sin separar los cationes (Tabla 4.3 caso (ii)) para una misma muestra, a las diferentes concentraciones de iones fluoruro a las que se realizaron las determinaciones.

La prueba de medias se rechazó para las primeras concentraciones de determinación $X = 140, 110$ y 30 de las muestras A, M y B respectivamente, al compararlas con cada una de las otras dos concentraciones de determinación. Esto se debe al alto contenido de cationes que presenta esa dilución de las muestras. En todos los demás casos la prueba no se rechazó.

Por lo tanto la exactitud del procedimiento dependerá del contenido de cationes. El citrato de sodio no es efectivo para una concentración alta de cationes. De acuerdo a eg to y al inciso(a) se puede concluir que si la concentración de cationes disminuye la efectividad del citrato de sodio como agente enmascarante es mayor.

De esto se infiere que si la concentración de iones fluo

ruro es grande entonces será posible realizar una dilución mayor de la muestra para disminuir la concentración de los cationes, de manera que el citrato de sodio sea eficaz como agente enmascarante.

En general, las pruebas de varianza no se rechazaron, con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. De esto se infiere que la exactitud del procedimiento no depende del contenido de cationes.

c). Efecto de dilución

Se compararon los resultados obtenidos por calibración directa previa separación de los cationes (tabla 4.3 caso (i)) para una misma muestra a las diferentes concentraciones de determinación de los iones fluoruro (X).

Las pruebas de medias y varianzas no se rechazaron con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$ para las muestras A y B. No se realizaron pruebas de hipótesis para la muestra M ya que la determinación de los iones fluoruro se efectuó a una sola dilución en estas condiciones. No se determinaron los iones fluoruro a X mayores debido a que no se cumplían las condiciones requeridas para un intercambio iónico y una recuperación de los fluoruros cuantitativas. Por esta razón no se compararon diluciones mayores.

Por lo tanto en el intervalo de concentración de iones fluoruro de trabajo (2.5 a 250 ppm), y las condiciones de operación establecidas, diluciones pequeñas (1:4) no afectan la exactitud y precisión del procedimiento.

4.2.2.2. Adición estándar

La técnica empleada en la determinación de los iones - fluoruro en las muestras de ácido fosfórico industrial A, M y B por adición estándar es la descrita en el apartado 3.3.2.2.

Se trabajó en las mismas condiciones (número de determinaciones, diluciones, previa separación de los cationes, y sin separarlos) que para calibración directa para estudiar los mismos factores (influencia de los cationes, eficiencia del agente enmascarante y dilución) sobre el procedimiento de adición-estándar.

La estimación de los diferentes parámetros estadísticos se realizó como se indica en el anexo 6.2.1. En la tabla 4.4. se indica un intervalo de confianza al 95% ($\alpha = 0.05$) para la concentración de iones fluoruro (C), el valor estimado de la varianza (S^2) y la concentración promedio de iones fluoruro a la que fueron realizadas las determinaciones (X).

MUESTRA	X (ppm)	Caso (i)		Caso (ii)	
		C(ppm)	S ² (ppm) ²	C(ppm)	S ² (ppm) ²
A	140			7397±398	(320) ²
A	10	14493±879	(354) ²	16323±1226	(986) ²
A	5	14551±1525	(614) ²	15239±701	(564) ²
M	110			5457±136	(109) ²
M	22			5677±509	(410) ²
M	4	4352±122	(49) ²	4657±256	(206) ²
B	30			1339±93	(74) ²
B	12	1284±147	(59) ²	1540±184	(148) ²
B	3	1323±156	(63) ²	1378±132	(106) ²

Tabla 4.4 Resultados obtenidos en la determinación potenciométrica de iones fluoruro por adición estándar.

Para estudiar la influencia en la exactitud y precisión del procedimiento, de los factores antes mencionados, se realizaron las pruebas de hipótesis para las medias y las varianzas de los resultados obtenidos en las diferentes condiciones de trabajo. Estas pruebas de hipótesis se efectuaron como se indica en el anexo 6.2.2. Todas las pruebas se realizaron a un nivel de significancia $\alpha = 0.05$

a). Eficiencia del agente enmascarante

En este caso se compararon los resultados obtenidos en la determinación de los iones fluoruro por adición estándar -- previa separación de los cationes (tabla 4.4 caso (i)) con los obtenidos sin separar los cationes, a una misma concentración de determinación de los iones fluoruro (X).

Las pruebas de medias no se rechazaron para las muestras y concentraciones de determinación A, $X = 5$ ppm y B, $X = 3$ ppm, en todos los demás casos se rechazaron.

De la tabla 6.1 (p.100) observamos que la muestra M tiene un alto contenido de cationes, pero la concentración de iones fluoruro es media lo que no permite realizar diluciones mayores como en el caso de la muestra A. La muestra B contiene un bajo contenido de fluoruros y de cationes por lo que el citrato de sodio enmascara eficazmente a los cationes a la mayor dilución a la que se determinaron los iones fluoruro.

De esto se infiere que sólo para concentraciones muy bajas de cationes, el citrato de sodio es eficaz como agente en-

mascarante al utilizar el procedimiento de adición estándar. - Es difícil que se dé el caso de que la fracción de iones fluoruro libres antes y después de la adición sea la misma por la composición tan compleja de los ácidos fosfóricos industriales. Por lo tanto, sólo si el citrato de sodio enmascara cuantitativamente a todos los cationes, es decir únicamente cuando los iones fluoruro se encuentren libres en solución, se obtendrán resultados satisfactorios al utilizar este procedimiento.

Las pruebas de varianza, en general no se rechazaron. Por lo tanto este factor no influye notablemente sobre la precisión del procedimiento.

b). Efecto de los cationes

Se compararon los resultados obtenidos por adición estándar sin separar los cationes (tabla 4.4 caso (ii)) para una misma muestra, a las diferentes concentraciones de determinación de los iones fluoruro (X).

Las pruebas de medias no se rechazaron para ninguna concentración de determinación de la muestra B. Para la muestra A se rechazaron para una concentración de determinación $X = 140$ respecto a las otras dos ($X = 10$ y $X = 5$). Y para la muestra M se rechazaron para una concentración de determinación $X = 4$ respecto a las otras dos ($X = 22$ y $X = 110$).

De la tabla 6.1 (p.100) se observa que la muestra B posee un bajo contenido de cationes por lo que no se encuentra una diferencia apreciable en los resultados obtenidos para las

diferentes concentraciones de determinación (X). Las muestras A y M tiene un alto contenido de cationes, debido a esto existe una diferencia entre los resultados obtenidos para concentraciones de determinación grandes y pequeñas.

Se infiere de lo anterior que la exactitud del procedimiento depende del contenido de cationes.

En general, las pruebas de varianza no se rechazaron. Por lo tanto este factor no influye notablemente sobre la precisión del procedimiento.

c). Efecto de dilución

Se compararon los resultados obtenidos por adición estándar previa separación de los cationes (tabla 4.4 caso (i)) para una misma muestra a las diferentes concentraciones de determinación de los iones fluoruro (X).

En ninguno de los dos casos (muestras A y B) en los que se efectuaron las pruebas de medias y varianzas se rechazaron.

De esto se infiere que para las diluciones realizadas y en las condiciones de trabajo establecidas, la dilución no afecta la precisión y exactitud del procedimiento.

d). Comparación de los procedimientos de calibración directa y adición estándar.

Con el objeto de determinar si existían diferencias entre estos procedimientos en cuanto exactitud y precisión, se realizaron las pruebas de hipótesis para las medias y las va-

rianzas de los resultados obtenidos en las mismas condiciones de trabajo. Estas pruebas de hipótesis se efectuaron como se indica en el anexo 6.2.2. Todas las pruebas se realizaron a un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Se obtuvieron los siguientes resultados:

i). Previa separación de los cationes

En ninguno de los casos se rechazaron las pruebas de hipótesis de medias y varianzas. Por lo que se puede concluir que la exactitud y precisión son las mismas para ambos procedimientos, en las condiciones de trabajo establecidas.

ii). Sin separar los cationes

Excepto en los casos de menor concentración de determinación de los iones fluoruro (X) se rechazaron las pruebas de medias. Sólo cuando la concentración en cationes es baja el citrato de sodio actúa eficazmente, y por lo tanto no existen diferencias entre los resultados obtenidos por ambos procedimientos.

En general las pruebas de varianza no se rechazaron, por consiguiente la precisión de los métodos es similar.

Los resultados obtenidos por adición estándar son, en este caso, mayores a los obtenidos por el procedimiento de calibración directa. Esto se debe a que la fracción de iones fluoruro libres antes de la adición del estándar es menor que la fracción de fluoruros libres después de la adición.

De lo anterior se puede concluir que el efecto de los cationes es importante el utilizar al electrodo selectivo en la determinación de los iones fluoruro. Y que sólo cuando la concentración en cationes es baja el citrato de sodio enmascara cuantitativamente a los cationes, y entonces se obtienen los mismos resultados por ambos procedimientos.

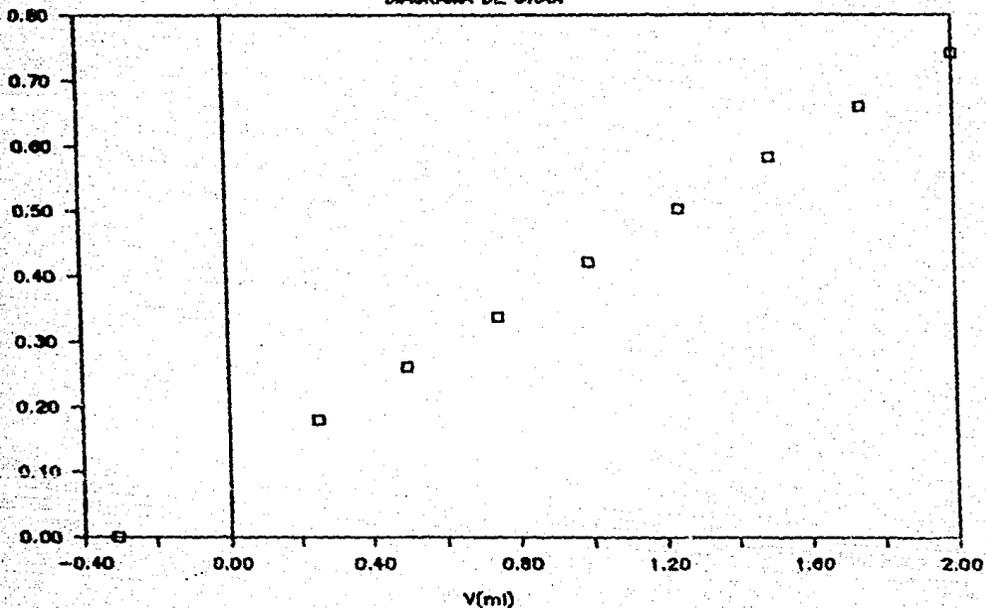
4.2.2.3. Diagrama de Gran

La determinación de los iones fluoruro utilizando el procedimiento de diagrama de gran, en las muestras de ácido fosfórico industrial, se realizó de acuerdo a la técnica descrita en el apartado 3.3.2.3.

La figura 4.7 muestra, como ejemplo, la curva $f = f(V)$, obtenida utilizando la ecuación 2.6, donde V es el volumen de la solución estándar agregada en ml. Se obtuvieron rectas de diferentes pendientes y para ninguna se observó una desviación marcada. Al interceptar estas rectas con el eje de las abscisas se determinó un volumen V_0 y posteriormente utilizando la ecuación 2.7 se determinó la concentración (de la dilución) de la muestra.

FIGURA 4.7

DIAGRAMA DE GRAN



DETERMINACION DE IONES FLUORURO CON EL ELECTRODO
SELECTIVO DE IONES FLUORURO.

$$f = 0.09975 + 321.22V$$

$$R = 0.9997$$

Las determinaciones se realizaron por triplicado ($n = 3$). Se estimó el valor de los diferentes parámetros estadísticos - de acuerdo al anexo 6.2.1. En la tabla 4.5 se indica un intervalo de confianza al 95% ($\alpha = 0.05$) para la concentración de los iones fluoruro (C), el valor estimado de la varianza (S^2) - y la concentración promedio de iones fluoruro a la cual se realizaron las determinaciones (X).

MUESTRA	X (ppm)	C(ppm)	Caso (ii) S^2 (ppm) ²
A	140	7118±579	(233) ²
A	10	19061±8149	(3280) ²
A	5	14963±2104	(847) ²
M	110	5379±221	(891) ²
M	22	6214±1548	(623) ²
M	4	5018±1920	(773) ²
B	30	1262±241	(97) ²
B	12	1698±296	(119) ²
B	3	1633±574	(231) ²

Tabla 4.5 Resultados obtenidos en la determinación potenciométrica de iones fluoruro por diagrama de Gran.

Para estudiar la exactitud y precisión del procedimiento, respecto a diferentes factores, se realizaron las pruebas de hipótesis de medias y varianzas de los resultados obtenidos en las diferentes condiciones de trabajo. Estas pruebas se efectuaron como se indica en el anexo 6.2.2. Todas las pruebas se realizaron a un nivel de significancia $\alpha = 0.05$

a). Efecto de los cationes

Se compararon los resultados obtenidos por diagrama de Gran sin separar los cationes (tabla 4.5 caso (ii)) para una misma muestra a las diferentes concentraciones de determinación de los iones fluoruro (X).

En general, las pruebas de medias y varianzas se rechazaron por lo que la precisión y la exactitud son afectadas por la presencia de los cationes.

b). Comparación de la técnica de Diagrama de Gran y calibración directa.

Se compararon los resultados obtenidos sin separar los cationes por diagrama de Gran (tabla 4.5 caso (ii)) y por calibración directa (tabla 4.3 caso(ii)), para una misma muestra y concentración de determinación (X).

Las pruebas de medias no se rechazaron para la muestra B, y para las muestras A y M a su menor concentración de determinación, $X = 5$ y $X = 4$ respectivamente. De la tabla 6.1 (p.100) se observa que la muestra B es la de menor contenido en catio-

nes, por lo cual presenta menos interferencias. Además se ha constatado que el citrato de sodio es eficaz sólo a concentraciones bajas de cationes. De esto se infiere que las diferencias observadas se deben a la presencia de los cationes en las muestras.

Los resultados obtenidos por diagrama de Gran son mayores a los obtenidos por el procedimiento de calibración directa. Esto se debe a que la fracción de iones fluoruro antes de cada adición es menor que la fracción de fluoruros libres después de la adición.

En general, las pruebas de varianzas no se rechazaron, por lo que la precisión de ambos procedimientos es similar.

c). Comparación de los procedimientos de diagrama de Gran y adición estándar.

Se compararon los resultados obtenidos sin separar los cationes por diagrama de Gran (tabla 4.5 caso (ii)) y por adición estándar (tabla 4.4 caso (ii)), para una misma muestra y concentración de determinación (X).

Ninguna de las pruebas de hipótesis de medias y varianzas realizadas se rechazaron. Por lo tanto la exactitud y precisión son las mismas para ambos procedimientos.

4.3. COMPARACION DE LOS METODOS ESTUDIADOS.

4.3.1. Cualitativamente

Del trabajo experimental y de los resultados obtenidos-

para los dos métodos espectrofotométricos, se observó que el del complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro presenta varias ventajas frente al del complejo zirconio-alizarina roja S como son: i) la posibilidad de utilizar una técnica de adiciones estándar; ii) ser un método directo; iii) tener mayor sensibilidad y menor límite de detección, y iv) la poca influencia del tiempo en el desarrollo del color.

Por otra parte la espectrofotometría con el complejo zirconio-alizarina roja S es más sencilla, pero requiere de un método de separación como la destilación de los iones fluoruro como ácido fluosilícico para obtener resultados satisfactorios.

El intervalo de concentración de iones fluoruro de trabajo fué para el método con el:

Complejo zirconio-alizarina roja S	0-4 ppm
Complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro	0-0.8 ppm
Electrodo selectivo	2.5-250 ppm

Se observa que el intervalo de trabajo del electrodo selectivo es el más grande. Es posible utilizar al electrodo selectivo a concentraciones más bajas, en condiciones rígidas, o más altas. La espectrofotometría con el complejo lantano-alizarina complejona fluoruro permite la determinación de cantidades muy pequeñas de iones fluoruro (trazas).

Los procedimientos empleados en la determinación potenciométrica de los iones fluoruro, en el ácido fosfórico industrial, son más rápidos que los empleados en la determinación espectrofotométricas. En general las técnicas de adiciones estándar son más lentas.

El único reactivo que se requiere para las determinaciones con el electrodo selectivo de los iones fluoruro es una solución amortiguadora de pH de alto contenido iónico, de preferencia con características de agente enmascarante (citrato de sodio). Los métodos espectrofotométricos requieren de un número mayor de reactivos (ligando, metal, solución amortiguadora), por lo que son más complejos en este aspecto.

4.3.2. Cuantitativamente

a). Precisión.

No fué posible comparar la precisión del electrodo selectivo de iones fluoruro respecto al complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro debido a que los experimentos no se realizaron en las mismas condiciones, ya que los intervalos de concentración de iones fluoruro de trabajo son diferentes. Sin embargo se observa que los resultados obtenidos utilizando el electrodo selectivo de iones fluoruro, en las condiciones de trabajo establecidas, son más precisos que los obtenidos utilizando el método espectrotométrico. Esta diferencia en la precisión se puede deber a factores como la dilución.

b). Exactitud

Para comparar la exactitud de los métodos empleados en la determinación de los iones fluoruro en las muestras de ácido fosfórico industrial es necesario un punto de comparación,-

que puede ser: i) un valor certificado de una muestra estándar de ácido fosfórico industrial analizada por los métodos y procedimientos utilizados en el presente trabajo, o ii) un método de referencia.

Como no fueron asequibles ni una muestra estándar ni el método de referencia, se decidió aceptar como valor real de la concentración de los iones fluoruro el obtenido en las siguientes condiciones:

i) Previa separación de los cationes. Para disminuir interferencias. La recuperación de los iones fluoruro siendo cuantitativa al utilizar el método de separación (ver anexo -- 6.1.4.)

ii) Con el electrodo selectivo. Por ser éste el menos susceptible a interferencias, y dar los resultados más precisos.

iii) Mediante calibración directa. Por ser el procedimiento más sencillo, y bastante preciso.

iv) A la mayor concentración de determinación de los iones fluoruro. Puesto que a mayor concentración más rápida es la respuesta del electrodo.

Los valores aceptados como reales de la concentración de iones fluoruro (C), de las muestras de ácido fosfórico industrial obtenido por vfa húmeda, se indican con un intervalo de confianza al 95% ($\alpha = 0.05$) a continuación:

MUESTRA	C (ppm)
A	14672 ± 942
M	4145 ± 142
B	1246 ± 77

Para comparar la exactitud de los resultados obtenidos respecto a esta referencia, se realizaron las pruebas de hipótesis de medias de estos resultados y los obtenidos por los métodos utilizados, los diferentes procedimientos y condiciones de operación empleadas. Estas pruebas se efectuaron como se indica en el anexo 6.2.2. Todas las pruebas se realizaron a un nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

i) Previa separación de los cationes

Ninguna de las pruebas de medias se rechazó, al comparar los valores de concentración aceptados como reales de las muestras A, M y B con los resultados obtenidos por los métodos y procedimientos empleados en este caso. De esto se puede concluir que la determinación de los iones fluoruro previa separación de los cationes puede ser efectuada utilizando cualquiera de los métodos y procedimientos empleados en este caso.

Sin embargo, debe señalarse que los resultados obtenidos utilizando el método espectrofotométrico son imprecisos.

ii) Sin separar los cationes

Se compararon los valores de concentración aceptados co

mo reales con los obtenidos para los métodos y procedimientos empleados en este caso.

- Método espectrofotométrico

Las pruebas de medias se rechazaron para las muestras B y M cuando se empleó el procedimiento de curva de calibración. Esto se debe al alto contenido de fosfatos de estas muestras y la imposibilidad de realizar diluciones mayores debido a la -- concentración de fluoruros que presentan (ver tabla 6.1. p.100).

Al utilizar el procedimiento de adiciones estándar ninguna de las pruebas de medias se rechazaron. De esto se infiere que la exactitud del método depende del cociente de la concentración de los iones fluoruro y de la concentración de los fosfatos. Y que utilizando el procedimiento de adiciones estándar el efecto de matriz puede ser corregido.

Por lo tanto es posible utilizar este método en esta -- condición, si se utiliza el procedimiento de adiciones estándar. Sin embargo, es necesario señalar que también en este caso los resultados obtenidos son poco precisos.

- Método potenciométrico

Para ninguno de los tres procedimientos empleados (calibración directa, adición estándar, diagrama de Gran) se rechazó la prueba de medias para las muestras A, M y B a su menor -- concentración de determinación de iones fluoruro, $X = 5, 4 \text{ y } 3$

ppm respectivamente.

De esto se infiere que la presencia de los cationes es un factor importante cuando se utiliza el electrodo selectivo de iones fluoruro en la determinación de los iones fluoruro. Y que únicamente cuando la concentración en cationes es baja el citrato de sodio enmascara cuantitativamente a los cationes, - obteniéndose resultados satisfactorios por cualquiera de los procedimientos empleados.

Además para el procedimiento de calibración directa no se rechazaron las pruebas de medias para las muestras A y B para $X = 10$ y 12 ppm, respectivamente. Esto confirma que el procedimiento de calibración directa es menos susceptible a la interferencia de los cationes.

Para los procedimientos de adición estándar y diagrama de Gran no se rechazaron las pruebas para la muestra B para $X = 30$. Esto puede ser debido a que la composición de la muestra a esta X sea tal que la fracción de iones fluoruro antes y después de la(s) adición(es) sea la misma.

De las tablas 4.3 y 4.4 se observa que la diferencia entre los resultados obtenidos por calibración directa y adiciones estándar tienden, al diluirse la muestra, a un mismo valor, el valor aceptado como real.

Además se observa que cuando la diferencia es menor al 20%, el valor obtenido por el procedimiento de calibración directa, es significativamente igual al valor aceptado como real. Esto se debe a que la concentración de cationes interferentes disminuye y la eficiencia del citrato de sodio como agente enmascarante aumenta, a medida que se diluye.

El límite inferior del intervalo de concentración de trabajo del electrodo no permite realizar cualquier dilución. Pero se observa de la tabla 6.1 (p.100) que generalmente al disminuir la concentración de iones fluoruro, también disminuye la concentración de cationes. Esto permite que a diluciones menores el citrato de sodio actúa eficazmente como agente enmascarante, lo que se confirma del trabajo experimental.

De esto se infiere que utilizando los procedimientos de calibración directa y adición de estándar conjuntamente es posible determinar la dilución a la cual el citrato de sodio actúa eficazmente como agente enmascarante.

Por lo tanto es posible determinar potenciométricamente los iones fluoruro en el ácido fosfórico industrial, previa dilución de la muestra, sin necesidad de utilizar un método de separación.

4.4. PROCEDIMIENTO RECOMENDADO

A partir de los resultados obtenidos en los apartados 4.1, 4.2 y 4.3 se propone el siguiente procedimiento para la determinación de los iones fluoruro en el ácido fosfórico industrial obtenido por vía húmeda (0.8 y 20 g/l de iones fluoruro).

a) Previa separación de los cationes.

Es necesario conocer el orden de magnitud de la concen

tración de los fluoruros y de los cationes mayoritarios (Fe, - Al, Ca, Mg) presentes en la muestra de ácido fosfórico por analizar.

Tome una dilución de la muestra de manera que la separación se desarrolle en las condiciones de operación recomendadas (apartado 6.1.2) para obtener un intercambio iónico y una recuperación de los iones fluoruro cuantitativa. Separe los cationes de los aniones por intercambio iónico como se describe en el anexo 6.1. Determine la concentración de los iones fluoruro, después de la separación de la siguiente manera:

i) Potenciométricamente

Mediante el electrodo selectivo de iones fluoruro, y con el procedimiento de calibración directa (p. 47) o de adición de estándar (p. 48). Si se determinan los iones fluoruro por ambos procedimientos la diferencia máxima que debe observarse entre los dos resultados es del 5%. La concentración de determinación de los iones fluoruro debe ser mayor a 2.5 ppm.

ii) Espectrofotométricamente

Mediante el complejo lantano—alizarina complejona—fluoruro y con el procedimiento de curva de calibración (p. 44) o de adiciones estándar (p. 45).

b) Sin separar los cationes

Unicamente se necesita conocer el orden de magnitud de la concentración de los fluoruros. Tome una dilución de la muestra de manera que la concentración de determinación de los iones fluoruro se encuentre dentro del intervalo de concentración de la curva de calibración del método a seguir.

i) Potenciométrico

Determine la concentración de los iones fluoruro con el electrodo selectivo de iones fluoruro. Utilice los procedimientos de calibración directa (p. 47) y de adición de estándar (p. 48). Si la diferencia entre los resultados obtenidos es mayor al 20%, diluya la muestra, de ser posible, hasta que la diferencia sea menor al 20%. Si éste es el caso tome el valor obtenido por calibración directa como la concentración de la muestra.

ii) Espectrofotométrico

Determine la concentración de los fluoruros con el complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro, utilizando el procedimiento de adiciones estándar (p. 45).

5. CONCLUSIONES

5.1. CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

- Método espectrofotométrico con el complejo zirconio-alizarina roja S.

El control del tiempo es un factor importante, en la -- lectura de las absorbancias.

La curva de calibración es lineal dentro del intervalo de concentración 0 ppm y 4 ppm de iones fluoruro cuando la concentración del zirconio (IV) es $1 \times 10^{-4} F$ y la de la alizarina-roja S $2 \times 10^{-4} F$, en ácido clorhídrico 0.1 F.

La sensibilidad de este método es baja.

La aplicación correcta de este método requiere de un -- proceso de separación como la destilación como ácido fluosilícico de los iones fluoruro.

- Determinación espectrofotométrica de los iones fluoruro con el complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro.

La Ley de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de concentración comprendido entre 0 ppm y 0.8 ppm de iones fluoruro para las condiciones establecidas.

La sensibilidad del método es alta.

El efecto de los cationes no es significativo, en la de

terminación de iones fluoruro en el ácido fosfórico industrial.

El efecto de matriz no es significativo si no hay cationes presentes o si el cociente de la concentración de los iones fluoruro y de la concentración de los fosfatos es grande.

Los resultados obtenidos con este método, en las condiciones de trabajo establecidas, son imprecisos.

- Determinación de iones fluoruro con el electrodo selectivo - de iones fluoruro.

El intervalo de concentración óptimo de trabajo del - - electrodo selectivo fué de 2.5 ppm a 250 ppm de iones fluoruro.

La presencia de los cationes es un factor importante en la determinación de los iones fluoruro, en el ácido fosfórico industrial.

El citrato de sodio enmascara cuantitativamente a los - cationes cuando se encuentran en concentraciones bajas, y en - ese caso se obtienen resultados satisfactorios por cualquiera - de los procedimientos empleados (calibración directa, adición - estándar, y diagrama de Gran).

El procedimiento de calibración directa es menos suscep - tible a la interferencia de los cationes que los procedimien - tos de adición de estándar y diagrama de Gran. Los resultados obtenidos por estos dos procedimientos son mayores que los ob - tenidos por calibración directa.

Diluciones pequeñas no afectan la exactitud y precisión del método potenciométrico.

- Comparación de los métodos estudiados.

El método espectrofotométrico con el complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro presenta varias ventajas frente al otro método espectrofotométrico.

El método potenciométrico con el electrodo selectivo sobrepasa a los dos métodos espectrofotométricos en lo que respecta a rapidez, versatilidad, e intervalo de concentración de iones fluoruro de trabajo. Además es menos susceptible a la interferencia por otros iones.

La precisión de los resultados obtenidos con el electrodo selectivo es en general mayor que la de los resultados obtenidos mediante el método espectrofotométrico con el complejo lantano-alizarina complejona-fluoruro.

La exactitud de ambos métodos depende del procedimiento de referencia.

- Procedimiento Recomendado

La determinación de los iones fluoruro puede ser efectuada, previa separación de los cationes, mediante cualquiera de los métodos y procedimientos empleados en este trabajo.

El método espectrofotométrico puede ser usado para la determinación de los iones fluoruro sin separar los cationes si se utiliza el procedimiento de adiciones estándar.

El electrodo selectivo de iones fluoruro permite determinar los iones fluoruro en el ácido fosfórico industrial, sin necesidad de utilizar un método de separación, si se utilizan

conjuntamente los procedimientos de calibración directa y adición de estándar para determinar la dilución de la muestra a la cual el citrato de sodio enmascara cuantitativamente a los cationes.

La concentración de las muestras, de ácido fosfórico industrial obtenido por vía húmeda, analizadas es:

Muestra	Concentración (ppm)
A	14672 \pm 942
M	4145 \pm 142
B	1246 \pm 77

5.2. CONCLUSION GENERAL

Se dispone de dos métodos para determinar los iones -- fluoruro en el ácido fosfórico industrial: el método potenciométrico con el electrodo selectivo de iones fluoruro y el método espectrofotométrico con el complejo lantano-alizarina complejona fluoruro.

Con base en la disponibilidad de reactivos y equipo, y en función de la precisión de los resultados que se desee obtener se pueden elegir diferentes condiciones de operación.

6. ANEXOS

6.1. SEPARACION POR INTERCAMBIO IONICO

Se separaron los aniones y cationes de las muestras de ácido fosfórico industrial (A,M,B) con una resina de intercambio iónico, mediante el proceso discontinuo. El intercambiador utilizado fue una resina catiónica sintética tipo ácido fuerte - (sulfónico) en forma de esferas de un diámetro medio aproximado de 0.5mm, su capacidad de intercambio estimada se encuentra entre 4.3 y 5 miliequivalentes/g de resina seca.

6.1.1. Preparación de la resina

Antes de emplear la resina se sometió a dos procesos:

i) Un proceso de lavado para eliminar las impurezas que pueda contener. Para esto se suspendió la resina en agua destilada y se separaron las partículas finas que sedimentan lentamente. La operación se repitió de 5 a 7 veces. Se separó la resina por filtración. A continuación se le añadió etanol, dos veces el volumen de la resina, y se le sometió a agitación durante 2 horas. Nuevamente se separó la resina y se lavó de la misma manera con HCl 2N. Posteriormente se suspendió la resina en HCl 2N y se calentó todo junto a 100°C, se repitió esta operación hasta que el sobrenadante estuvo claro y -

sin color usando HCl nuevo, entre cada operación se dejó enfriar la resina. Finalmente se lavó con agua hasta que el pH del agua no cambiara, y se separaron nuevamente las partículas finas.

ii) Un proceso de acondicionamiento previo para obtener un intercambio iónico más efectivo. Para ello se empacó la resina en una columna y se hizo pasar una cantidad de NaOH 0.5N suficiente para convertir a toda la resina a la forma sódica. En seguida se pasó agua para eliminar el exceso de sosa y a continuación se pasó HCl 0.5N en cantidad necesaria para convertir toda la resina a la forma ácida. La operación se repitió una vez más con NaOH 0.5N y una vez más con HCl 0.5N, pasando agua entre cada operación para eliminar el exceso de base o ácido. Se retiró la resina de la columna se filtró y se secó a 110°C. Después de este tratamiento se utilizó la resina.

6.1.2. Intercambio iónico

Se encontró que el intercambio iónico es el método de separación más adecuado para ser utilizado, ya que:

i) Las interferencias más serias en la determinación de los iones fluoruro es la ocasionada por los cationes que forman complejos muy estables con los iones fluoruro.

ii) Ofrece una buena alternativa para separar aniones y cationes (proceso discontinuo, intercambiador catiónico, condiciones de operación sencillas).

sin color usando HCl nuevo, entre cada operación se dejó enfriar la resina. Finalmente se lavó con agua hasta que el pH del agua no cambiara, y se separaron nuevamente las partículas finas.

ii) Un proceso de acondicionamiento previo para obtener un intercambio iónico más efectivo. Para ello se empacó la resina en una columna y se hizo pasar una cantidad de NaOH 0.5N suficiente para convertir a toda la resina a la forma sódica. En seguida se pasó agua para eliminar el exceso de sosa y a continuación se pasó HCl 0.5N en cantidad necesaria para convertir toda la resina a la forma ácida. La operación se repitió una vez más con NaOH 0.5N y una vez más con HCl 0.5N, pasando agua entre cada operación para eliminar el exceso de base o ácido. Se retiró la resina de la columna se filtró y se secó a 110°C. Después de este tratamiento se utilizó la resina.

6.1.2. Intercambio iónico

Se encontró que el intercambio iónico es el método de separación más adecuado para ser utilizado, ya que:

i) Las interferencias más serias en la determinación de los iones fluoruro es la ocasionada por los cationes que forman complejos muy estables con los iones fluoruro.

ii) Ofrece una buena alternativa para separar aniones y cationes (proceso discontinuo, intercambiador catiónico, condiciones de operación sencillas).

iii) Aunque la destilación como ácido fluorosilícico - separa a los fluoruros de aniones y cationes, ésta requiere - de un operador experimentado, de un equipo de destilación especial, y condiciones de operación bien determinadas para que exista reproducibilidad y la recuperación sea cuantitativa.

iv) La pirohidrólisis requiere de un equipo sofisticado y la microdifusión sólo se aplica en la separación de muy - bajas concentraciones de fluoruros.

v) Los métodos cromatográficos son muy específicos, - más complejos o no eran asequibles.

Para separar por intercambio iónico los aniones y cationes de las muestras examinadas se procedió de la siguiente manera: Se transfirió una cantidad adecuada de la muestra de ácido fosfórico a analizar, junto con 10 a 15 g de la resina- (intercambiador catiónico) en la forma ácida y 50 ml de agua-destilada caliente (80°C) a una botella de plástico de 250 ml de capacidad. La botella se selló con un inserto de plástico y luego con la tapadera. La mezcla se agitó durante 16 horas con un agitador magnético. La resina se separó de la solu- - ción por filtración a través de un papel filtro de alta reten- ción (Whatman No. 3) sobre un embudo de plástico. Se recolec- - tó el filtrado en un vaso de precipitado y se lavó la resina- con unos 150 ml de agua desionizada, recolectando el lavado - junto con el filtrado. El filtrado se neutralizó con NaOH 1N usando fenolftaleína como indicador. Si existían partículas- finas se filtraban a través de un papel filtro para evitar ce- - nizas (Whatman No. 42) en un matraz volumétrico de 250 y se -

llevó a la marca del aforo con agua desionizada. La resina se guarda para regenerarla y en caso necesario para realizar el análisis catiónico.

Es necesario hacer las siguientes observaciones relativas al trabajo experimental del intercambio iónico:

i) Se utilizó material plástico para todas las operaciones anteriores al paso de la neutralización para asegurar que el ácido fluorhídrico, obtenido después de la separación, no se pierda por ataque al vidrio.

ii) Como sólo se contaba con columnas de vidrio se utilizó el proceso discontinuo. Sin embargo, es posible utilizar la técnica en columna si ésta es de un material diferente al vidrio. Wayman (63) emplea una columna de clorotrifluoroetileno para la separación de los aniones y los cationes de una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico.

iii) Por otra parte se empleó un volumen máximo de 10-ml de la muestra de ácido fosfórico industrial en la separación, para realizar un buen lavado de la resina. El contenido en iones fluoruro de la muestra fue tal que permitiera su determinación por el método elegido y la capacidad de intercambio total de la resina fue aproximadamente 50 veces más grande que el total de equivalentes de cationes por intercambiar para favorecer así la retención de éstos libres. Un alto contenido en cationes respecto a la capacidad de intercambio total de la resina favorece la retención en ésta de complejos metal-fluoruro cargados positivamente (por ejemplo FeF^{2+} , AlF^{2+}), esto ocasiona una recuperación baja en iones.

fluoruro.

iv) Si el fluoruro se encuentra en una concentración alta se favorece la formación de complejos metal-fluoruro cargados negativamente (por ejemplo AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}) o neutros (por ejemplo FeF_3 , AlF_3) los cuales no son retenidos en la resina. La recuperación en iones fluoruro sera completa, no así la de los cationes, Sin embargo, como la concentración de los cationes disminuye en cierta medida la cantidad de especies que interfieren es menor. Según los resultados obtenidos es factible la determinación de los iones fluoruro en estas condiciones.

6.1.3. Determinación de cationes

Para apoyar algunas de las hipótesis planteadas respecto a la influencia de los cationes en la determinación de los iones fluoruro, se estimó el contenido de los cationes mayoritarios (Fe, Al, Mg, Ca) presentes en el ácido fosfórico industrial. Para ésto se transfirió la resina utilizada en la separación a una columna, se eluyó con 100 ml de HCl 6N. Se evaporó el eluato a un volumen menor de 25 ml y posteriormente se llevo a 50 ml con agua desionizada en un matras aforado. Se determinaron los cationes por absorción atómica mediante curva de calibración. En la determinación del fierro y el aluminio, para suprimir la ionización y/o evitar interferencias de otros iones, se agregó K^+ (2000 ppm) a los estándares y muestras. En el caso del calcio y magnesio se adicionó nitrato de lantano (1%) a los estándares y muestras, tam-

bién para evitar interferencias. Las condiciones de operación del aparato fueron las siguientes para:

- aluminio: flama acetileno-óxido nitroso, lampara de cátodo hueco a 10 mA de corriente y una longitud de onda de 309.3 nm.
- fierro: flama acetileno-aire, lampara de cátodo hueco a 5 mA de corriente y una longitud de onda de 248.3 nm
- magnesio: flama acetileno-aire, lampara de cátodo hueco a 15 mA de corriente y una longitud de onda de 285.2 nm
- calcio: flama acetileno-aire, lampara de cátodo hueco a 15 mA de corriente y una longitud de onda de 211.1 nm

El análisis se realizó por triplicado. Los resultados obtenidos (valores promedio) se muestran en la tabla 6.1. Así mismo se indican las concentraciones en pentóxido de fósforo (valor proporcionado por FERTIMEX) y en iones fluoruro (promedio del valor aceptado como real) de las muestras de ácido fosfórico industrial obtenidas por vía húmeda, analizadas en el presente trabajo.

Muestra	P ₂ O ₅	Al	Fe	Mg	Ca	F
A	30	0.6981	0.6109	0.2758	0.0794	1.4672
M	50	0.7764	0.6423	0.6339	0.0620	0.4145
B	54	0.0656	0.2400	0.5672	0.0060	0.1246

Tabla 6.1. Composición parcial en por ciento (peso/peso) de las muestras de ácido fosfórico industrial analizadas.

De la tabla anterior se observa, como era de esperarse, que se tiene un gran contenido de cationes, así como de fluoruros en el ácido fosfórico de menor contenido en pentóxido de fósforo, muestra A, por ser éste el más impuro. Las muestras M y B deben ser muestras que han sido concentradas y/o purificadas. Las concentraciones estimadas de los cationes se encuentran dentro de los límites reportados en la bibliografía (1,3) para estos contenidos en pentóxido de fósforo.

6.1.4. Recuperación de iones fluoruro

Con el fin de determinar la eficiencia de la recuperación en iones fluoruro en el intercambio iónico se prepararon tres muestras sintéticas con concentraciones en fluoruro similares a las determinadas (promedio del valor aceptado como real). También se adicionaron Fe y Al en cantidades similares a las obtenidas por absorción atómica, por ser estos los elementos catiónicos que forman los complejos más estables con los iones fluoruro y ser éstos los que se encuentran en mayor concentración, generalmente, en el ácido fosfórico industrial. En los tres casos estudiados, la recuperación en iones fluoruro es cuantitativa (99 %) en las condiciones de trabajo empleadas.

Schafer (16) estudió otras condiciones de operación del intercambio iónico y discutió la recuperación de otras especies, calcio y fósforo, además del fluoruro cuando utilizó-

este método para disgregar a la roca fosfórica.

6.2. CALCULOS ESTADISTICOS (64)

6.2.1. Estimación de parámetros

Una variable está descrita por su distribución de probabilidad. Esta distribución, está caracterizada por uno o más parámetros. Por ejemplo la media μ y la varianza σ^2 son los parámetros de la distribución normal. Puesto que los parámetros caracterizan a la distribución, estamos normalmente interesados en hacer inferencias acerca de ellos. Una manera de hacer éstos es estimando los parámetros de la distribución.

Un estimador de un parámetro desconocido es una simple estadística (variable aleatoria que depende únicamente de la muestra observada) que corresponde a ese parámetro. Un valor numérico particular de un estimador, calculado de datos de una muestra, se llama estimado. Se puede distinguir entre un estimador puntual y un estimador por intervalo. Un estimador puntual es un procedimiento que conduce a un único valor numérico para el estimado del parámetro desconocido. Un estimador por intervalo es un intervalo aleatorio en el cual el valor del parámetro se encuentra con cierta probabilidad. Estos intervalos aleatorios se llaman normalmente intervalos de confianza.

6.2.1.1. Estimación puntual.

Considerese una variable aleatoria (X) con una distribución

bución de probabilidad $f(X)$. Suponga que la media μ y la varianza σ^2 de esta distribución no se conoce. Si X_1, X_2, \dots, X_n es una muestra aleatoria de n observaciones de la variable aleatoria X , en tonces la media de la muestra,

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

es un estimador puntual de la media de la población μ , y la varianza de la muestra,

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

es un estimador puntual de la varianza de la población σ^2 .

6.2.1.2. Estimación por intervalo

Un intervalo estimado de un parámetro es la distancia entre dos estadísticas que incluyen el valor real del parámetro con cierta probabilidad. Así, para obtener un intervalo estimado de un parámetro (θ) se necesita encontrar dos estadísticas L y U de manera que la proposición de probabilidad -

$$P(L \leq \theta \leq U) = 1 - \alpha$$

es verdadera. El intervalo

$$L \leq \theta \leq U$$

se llama intervalo de confianza al $100(1 - \alpha)$ por ciento.

La interpretación de este intervalo es que si, en - -

muestras aleatorias repetidas, un número grande de tales intervalos se construya, $100(1 - \alpha)$ por ciento de ellos contendrán el valor verdadero de Θ . Las estadísticas L y U se les llama límite de confianza inferior y superior, respectivamente y $1 - \alpha$ es llamado coeficiente de confianza.

Suponiendo que X tiene una distribución normal con una media desconocida. Si la varianza de la distribución es desconocida, la varianza de la muestra S^2 puede ser usada para determinar σ^2 . Si tenemos una muestra aleatoria de n observaciones, se calcula \bar{X} , y entonces,

$$\bar{X} \pm (t_{\alpha/2, n-1}) S / \sqrt{n}$$

es un intervalo de confianza al $100(1 - \alpha)\%$ para μ donde $t_{\alpha/2, n-1}$ es el valor de la distribución t, con $v = n - 1$ grados de libertad tal que la probabilidad a la derecha de este punto es $\alpha/2$.

6.2.2. Prueba de Hipótesis

Una hipótesis es una proposición acerca del valor de los parámetros de una distribución probabilística. La proposición se expresa formalmente como:

$$H_0: \Theta = \Theta_0$$

$$H_1: \Theta \neq \Theta_0$$

A H_0 se le llama hipótesis nula y H_1 hipótesis alterna. Para probar una hipótesis, se toma una muestra aleatoria, se calcula

una estadística de prueba apropiada, y luego se rechaza o no se rechaza la hipótesis nula. Parte de este procedimiento -- consiste en especificar un conjunto de valores para la estadística de prueba que conduzcan al rechazo de H_0 . Este conjunto de valores es llamado la región crítica.

Dos clases de errores pueden ser cometidos cuando se prueba una hipótesis. Si la hipótesis nula se rechaza cuando es verdadera, entonces un error de tipo I se ha cometido. Si la hipótesis no se rechaza cuando es falsa, entonces un error de tipo II ocurre. A las probabilidades de estos dos errores se les dan símbolos especiales.

$$\alpha = P(\text{error tipo I}) = P(\text{rechazo } H_0 \mid H_0 \text{ es verdadera})$$

$$\beta = P(\text{error tipo II}) = P(\text{no rechazo } H_0 \mid H_0 \text{ es falso})$$

El proceso general en la prueba general en la prueba de hipótesis es especificar un valor de probabilidad del error de tipo I α , usualmente llamado nivel de significancia de la prueba, y diseñar el procedimiento de la prueba de manera que la probabilidad del error de tipo II β , tenga un valor pequeño adecuado.

6.2.2.1. Prueba de medias

Supongase que hay dos poblaciones normales con medias, μ_1 y μ_2 desconocidas y varianzas desconocidas. Se quiere probar la hipótesis de que las medias de estas poblaciones son --

iguales. Expresado matemáticamente, se desea probar

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

La estadística de prueba consiste en obtener dos muestras aleatorias de n_1 y n_2 observaciones, de medias \bar{X}_1 y \bar{X}_2 y varianzas S_1^2 y S_2^2 , de una población 1 y 2 respectivamente, y calcular la estadística de prueba

$$t_0 = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} \right)^{1/2}}$$

El número de grados de libertad para la distribución t es:

$$v = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} \right)^2}{\frac{(S_1^2/n_1)^2}{n_1 + 1} + \frac{(S_2^2/n_2)^2}{n_2 + 1}} - 2$$

H_0 se rechaza si $|t_0| > t_{\alpha/2, v}$, donde $t_{\alpha/2, v}$ es el valor de la distribución t , con v grados de libertad tal que la probabilidad a la derecha de este punto es $\alpha/2$.

6.2.2.2. Prueba de varianzas

Considerese la prueba de igualdad de varianzas de dos poblaciones normales de varianzas S_1^2 y S_2^2 desconocidas y diferentes. Si dos muestras aleatorias de tamaño n_1 y n_2 y de varianzas S_1^2 y S_2^2 se toman de una población 1 y 2 respectiva-

mente, entonces la estadística de prueba para

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_1 : \sigma_1^2 > \sigma_2^2$$

es el cociente de las varianzas de las muestras,

$$F_0 = S_1^2/S_2^2$$

La hipótesis nula se rechaza si $F_0 > F_{\alpha, n_1 - 1, n_2 - 1}$ donde $F_{\alpha, n_1 - 1, n_2 - 1}$ representa el valor de la distribución F con $n_1 - 1$ y $n_2 - 1$ grados de libertad tal que la probabilidad a la derecha de este punto es α .

B I B L I O G R A F I A

- 1) Habashi, F. The recovery of uranium from phosphate rock. Progress and problems. IMPHOS (1980).
- 2) González, J.L. y De Gyves, J. Determinación de elementos traza en el ácido fosfórico por vía electroquímica. Informe de trabajo. Facultad de Química. UNAM (1984).
- 3) Kirk-Othner Encyclopedia of Chemical Technology, Phosphoric acids and Phosphates. Vol. 17, 426-472. 3rd. Edition Wiley Interscience. N. Y. (1982).
- 4) Willard, H.H. and Winter, O.B., Ind. Engng. Chem. analyt Edn., 5, 7 (1933).
- 5) Smith, O.D. and Parks, T.D., Analyt. Chem., 27, 998 - - (1955).
- 6) Shell, H.R. and Craig, R.L., Analyt. Chem., 26, 996 - - (1954).
- 7) Ma, T.S. and Gwirtsman, J., Analyt. Chem., 29, 140 - - (1957).
- 8) Ward, J.C., Cline, W.D. and Tevebaugh, R.D., Analyt Chem., 26, 342 (1954).
- 9) Powell, R.H. and Menis, O., Analyt. Chem., 30, 1546 - - (1958).
- 10) Clements, R.L., Sergeant, G.A. and Webb, P.J., Analyst, 96, 51 (1971).

- 11) Singer, L. and Armstrong, W.D., *Analyt. Chem.*, 26, 904 - (1954).
- 12) Wharton, H. W., *Analyt. Chem.*, 34, 1296 (1962).
- 13) Wayman, D.H., *Analyt. Chem.*, 28, 865 (1956).
- 14) Jeffery, P.G., and Williams, D., *Analyst*, 86, 590 (1961).
- 15) Zipkin, I., Armstrong, W.D. and Singer, L., *Analyt. Chem* 29, 310 (1957).
- 16) Schafer, H.N.S., *Analyt. Chem.*, 35, 53 (1963).
- 17) Newman, A.C.Q., *Analytica chim. Acta*, 19, 471 (1958).
- 18) Elving, P.J., Horton, C.A. and Willard, H.H., *Fluorine - Chemistry Vol. II*, Academic Press, New York, 51 (1954).
- 19) Bournique, R.A. and Dahmer, L.H., *Analyt. Chem.*, 36, - - 1786 (1964).
- 20) Caley, E.R. and Kahle, G.R., *Analyt. Chem.*, 31, 1880 - - (1959).
- 21) Popov, A.I. and Knudson, G.E., *Analyt. Chem.*, 26, 892 -- (1954).
- 22) Ballczo, H. and Schiffner, H., *Z. analyt. Chem.*, 152, 3 -- (1956).
- 23) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists* 12th edn., A.O.A.C., Washington 436 (1975).

- 24) Selig, W., *Analyst*, 93, 118 (1968).
- 25) Analytical Methods Committee of the Society for Analytical Chemistry, *Analyst*, 97, 734 (1972).
- 26) Israel, Y., Bernas, B. and Yahalom, A., *Analytica chim. Acta*, 36, 526 (1966).
- 27) Belcher, R. and Clark, S.J., *Analytica chim. Acta*, 8, -- 222 (1953).
- 28) Leonard, M.A., *Analyst*, 88, 404 (1963).
- 29) Harzdorf, C., *Z. analyt. Chem.*, 227, 161 (1967).
- 30) Harzdorf, C., *Z. analyt. Chem.*, 233, 348 (1968).
- 31) Orenberg, J.B. and Morris, M.D., *Analyt. Chem.*, 39, 1776 (1967).
- 32) Sanchis, J.M., *Ind. Engng. Chem. analyt. Edn.*, 6, 134 -- (1934).
- 33) Megregian, S., *Analyt. Chem.*, 26, 1161 (1954).
- 34) Bellack, E. and Schouboe, P.J., *Analyt. Chem.*, 30, 2032 - (1958).
- 35) Standard Methods for the examination of Water and Waster Water. American Public Health Association, Washington, - 15th edn., 174-176 (1980).
- 36) Belcher, R., Leonard, M.A. and West, T.S., *J. chem. Soc.* 2390 (1958).

- 37) Bertolacini, R.J. and Barney, J.E., *Analyt. Chem.*, 30, - 202 (1958).
- 38) Hayashi, K., Danzuka, T. and Ueno, K., *Talanta*, 4, 126 (1960).
- 39) Frant, M.S. and Ross, J.W., *Science*, 154, 1553 (1966).
- 40) Curran, D.J. and Fletcher, K.S., *Analyt. Chem.*, 41, -- 267 (1969).
- 41) Wallis, C.P., *Talanta*, 5, 61 (1960).
- 42) Foreman, J.K., *Analyst*, 94, 425 (1969).
- 43) Williams, W.J., *Handbook of Anion Determination*, Butterworth, London, 335 (1970).
- 44) Kolthoff, I.M. et al, *Quantitative Chemical Analysis*, - 4th edn., The Macmillan Company, N.Y. (1969).
- 45) Trémillon, B., *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris (1965).
- 46) Ringbom, A. *Formación de complejos en Química Analítica*, Alhambra, Madrid (1979).
- 47) Sandell, E.B. and Onishi, H., *Photometric determination of traces metals*, 4th edn., Vol. 3, part I, Wiley-Interscience Publication, N. Y. (1978).
- 48) Zittel, H.E. and Florence, N.T., *Analyt. Chem.*, 39, 320 (1967).
- 49) Laird, C.K. and Leonard, M.A., *Talanta*, 17, 173 (1970).

- 50) Langmyhr, F.J., Klausen, K.S. and Nouri-Nekoui, M.H., --
Analytica chim. Acta, 57, 341 (1971).
- 51) Anfält, T. and Jagner, D., Analytica chim. Acta, 70, -
365 (1974).
- 52) Anfält, T. and Jagner, D., Analytica chim. Acta, 50, 23-
(1970).
- 53) Frant, M.S. and Ross, J.M., Analyt. Chem., 40, 1169 - --
(1968).
- 54) Lingane, J.J., Analyt. Chem., 40, 935 (1968).
- 55) Lingane, J.J., Analyt. Chem., 39, 881 (1967).
- 56) Eriksson, T. and Johansson, G., Analytica chim. Acta, 52
465 (1970).
- 57) Durst, R.A., Analyt. Chem., 40, 931 (1968).
- 58) Durst, R.A., Mikrochim. Acta, 3, 611 (1969).
- 59) Baumann, E.W., Analytica chim. Acta, 54, 189 (1971).
- 60) Meyling, A.H. and Meyling, J., Analyst, 88, 84 (1963).
- 61) Standard Methods for the examination of Water and Waste-
Water. American Public Health Association, 11th edn., --
N.Y., 101-104, (1960).
- 62) Parissakis, G. and Kontoyannakos, J., Analytica chim. --
Acta, 29, 220 (1963).
- 63) Wayman, D. H., Analyt. Chem., 28, 865 (1956).

- 64) Montgomery, D.C., Design and analysis of experiments,
John Wiley & Sons, N. Y. (1976).