



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE HUELLAS DE
FLUOR EN ROCAS**

245

SARA MATILDE OBREGON ROMO

QUIMICO

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CLAS Tesis
AÑO 1974
FECHA
FOLIOS 14. 23

232



QUIMICA

Jurado asignado originalmente:

PRESIDENTE. MANUEL GAVIÑO

VOCAL: MA. LUISA FLORES GARCADIEGO

SECRETARIO. IRMA AGUILERA ORTIZ

1er SUPLENTE. ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE

2do SUPLENTE. YOLANDA FRIAS RUIZ

Sitio donde se desarrolló el tema: INST. DE GEOLOGIA UNAM.

El sustentante: SARA MATILDE OBREGON ROMO

Asesor: ING. ALBERTO OBREGON PEREZ

CON AGRADECIMIENTO

A mi padre por ser mi mejor
maestro, a quién debo éste
trabajo.

A mi mejor amiga, mi madre.

A mis hermanas
Coral y Patricia

A mi abuelita.

A mi tío Gonzalo.

A mis maestros y amigos.

S U M A R I O

- I. INTRODUCCION.
- II. CONSIDERACIONES GENERALES .
- III. AGENTES ACOMPLEJANTES.
- IV. EXAMEN CRITICO DE UNOS ANALISIS.
- V. DESCOMPOSICION DE ROCAS Y SEPARACION DEL FLUOR.
- VI. METODOS DE DETERMINACION.
- VII. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACION.
- VIII. COMPROBACION DEL METODO CON MUESTRA REGULADA.
- IX. CONCLUSIONES.
- X. BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCIÓN

Washington decía "El flúor como un componente de la apatita, biotita, etc., no muestra tener una preferencia especial -- por determinado magma, aunque en forma general sea encontrado -- más frecuentemente en rocas silíceas que en rocas ferromagnesianas". El flúor es un constituyente esencial de la fluorita (CaF_2), topacio $(\text{AlF}_2)(\text{OH})_2\text{AlSiO}_4$, apatita (fluorapatita) -- $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ y puede llegar a tener una concentración importante en micas, anfíboles, condritas y otros minerales del grupo de la humita, vesuvianita y apofilita, ya sea por ser constituyente fundamental ó por remplazar los iones oxhidrilos de las mismas. Desgraciadamente éste remplazamiento puede ser en los dos sentidos y no es posible calcular su extensión (8). Este último hecho hace que la observación al microscopio de las muestras que se van a analizar no permita evaluar la cantidad de flúor presente, aún cuando se localicen entre los minerales constituyentes de la roca algunos fluoríferos.

Aún cuando el flúor es uno de los elementos más ampliamente distribuidos, su concentración en el caso de rocas es relativamente baja. En la tabulación hecha por Clarke y Washington en 1924, acerca de la abundancia de los elementos en la corteza terrestre, éste elemento está situado en el 22^{avo} lugar con una concentración de 300 ppm. Sin embargo un examen cuidadoso de los métodos usados para su determinación y de los análisis relativamente escasos en los que éste elemento se informa como determinado, hacen suponer que la estimación anterior no es correcta sino relativamente baja. Esta suposición está confirmada con los datos publicados por Mason en 1958, en los que coloca al flúor en el 33^{avo} lugar en orden de abundancia con una concentración promedio de 700 ppm.

La biotita usualmente contiene arriba de dos por ciento de flúor, flogopita arriba de 5-6 por ciento, zinwaldita y polilitia nita hasta 7 por ciento o más. Recientemente se ha encontrado que la estructura cristalina del esfeno (titanita) contiene flúor e hidroxilos en cantidades sorprendentes. De ésta manera seis análisis hechos por T. G. Sahara de esfenos de gabbro, calizas y algunas sienitas y nefelinas mostraron de 0.10 a 1.40 por ciento de flúor (0.12-0.68 por ciento) en esfenos de cincuenta localidades. (7)

En rocas el flúor usualmente se encuentra en cantidades inferiores de 0.1%, pero, la pureza de contaminaciones del fluoruro de calcio determinado se refleja en resultados bajos debido a la inexactitud de los métodos usados para su separación.

Normalmente la concentración de flúor en rocas ácidas es superior a la concentración del mismo en rocas alcalinas, aunque puede haber rocas altamente sódicas que difieran de lo anterior. Rocas cercanas a incrustaciones ácidas pueden llegar a ser enriquecidas considerablemente en flúor durante neumatólisis como greisens, rocas turmalinizadas y muchas de las micas-hornfelses.

Un examen petrográfico de las rocas es una valiosa ayuda ya que nos da una apreciación probable de la cantidad de flúor, considerando la proporción de los minerales que aparentemente lo contengan. Desafortunadamente las rocas que forman silicatos las cuales contienen flúor varían considerablemente en el contenido de éste. (7)

Es interesante señalar que Armand Gautier y P. Clausmann (8) creen que el flúor es indispensable para la célula viviente. exponen que éste ocurre junto con el fósforo en todo tejido vegetal y animal.

La importancia de las determinaciones de flúor aumenta continuamente en aguas naturales, en plantas, en menas tales como fluoritas, criolitas y rocas fosfóricas y en materiales cerámicos tales como vidrios opalescentes y esmaltes. (3)

CONSIDERACIONES GENERALES

La presencia del flúor causa considerables problemas en el curso de un análisis ordinario, muchos elementos interfieren en su determinación y el flúor interfiere en la determinación de otros tantos elementos. Esto es debido a la gran tendencia de los iones fluoruros a formar complejos con los metales y a que muchos fluoruros metálicos son escasamente solubles. En el caso de rocas ricas en el elemento una exactitud estricta requiere que la separación de la sílice sea posterior a la separación del flúor como en algún procedimiento semejante al método de Berzelius, pero en la práctica no es a menudo necesario recurrir a éste procedimiento tedioso, por que, la cantidad de flúor es usualmente pequeña, y aunque teóricamente podría ocasionar una pérdida de sílice equivalente a tres cuartas partes de su propio por ciento, en la práctica la pérdida es mucho menor ya que algo de flúor escapa de soluciones ácidas como ácido fluorhídrico y el resto que forma fluosilicatos sufre a su vez una descomposición parcial cuando la sílice calcinada es tratada con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico.

Cualquier flúor que quede en el filtrado de la sílice puede ocasionar una precipitación de aluminio muy incompleta. Algunas veces las precipitaciones incompletas de aluminio con hidróxido de amonio de soluciones sulfúricas, después de que la roca ha sido atacada con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico y la solución evaporada a humos del último se deben sin duda a la completa expulsión del ácido fluorhídrico.

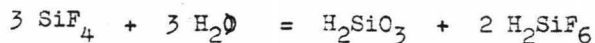
Además de causar errores con el aluminio el flúor ocasiona precipitaciones parciales de calcio como fluoruro de calcio, durante la precipitación de los hidróxidos, con hidróxido de amonio ocasionando un futuro error en la determinación de calcio.

No es difícil detectar flúor en materiales tales como, apatita ó fluorita que contienen cantidades apreciables del elemento, En tal caso la prueba de grabado con ácidos, la prueba de la gota colante ó la prueba de la flama son todas satisfactorias. Por otro -

lado éstos métodos no revelan la presencia de flúor con certeza, aún cuando se aplica directamente a material semejante a rocas que contengan muy poco del elemento. No obstante en algunas rocas con cantidades pequeñas como 0.1 por ciento de flúor se puede detectar con facilidad, en rocas de otras clases con grandes cantidades que de mostrar errores.

La prueba de grabado por medio de ácidos es bien conocida y depende de la grabación sobre vidrio, del ácido fluorhídrico que es liberado cuando el material se calienta con ácido sulfúrico ó se funde en una fusión ácida, tal como metafosfato sódico. Si el silicio ó boro están presentes el tetrafluoruro de silicio ó trifluoruro de boro se forman debilitándose la prueba ya que éstos compuestos no graban el vidrio.

La prueba de la gota colgante se basa en la turbidez producida en una gota de agua por el tetrafluoruro de silicio, que se ha formado por la acción del ácido sulfúrico en una mezcla seca de fluoruro y sílice ó silicatos en polvo. La turbidez es causada por el ácido silícico formado de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta prueba es más satisfactoria que el grabado por medio de ácidos cuando se aplica a materiales silicosos conteniendo muy poco flúor. Como en la prueba de grabado, cantidades relativamente grandes de boro pueden causar resultados negativos.

La prueba a la flama toma éste nombre del color verde causado por el trifluoruro de boro, cuando una perla conteniendo fundente ácido, flúor y borosilicato se funden en una llama de Bunsen, (8).

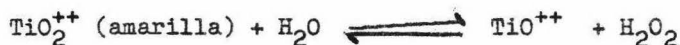
AGENTES ACOMPLEJANTES

El ión fluoruro es el más pequeño y el menos polarizable de todos los aniones. Compite con éxito con el ión hidróxilo en la formación de complejos, por ésta razón los cationes del subgrupo A, altamente cargados (Ti, Zr, Nb, Ta), pueden mantenerse en soluciones acuosas sin que se hidrolizen acomplejandolos con el ión fluoruro. La química de sus soluciones se simplifica notablemente en contraste con la gran complejidad de los iones parcialmente hidrolizados y los elementos se pueden separar por intercambio aniónico. A causa de su pequeño tamaño el ión fluoruro induce el número máximo de coordinación de los átomos con los cuales se combina, como en, BF_4^- , SiF_6^{2-} , SF_6 ó TaF_8^{2-} (14) y ésta tendencia se refleja en la red cristalina de los fluoruros sólidos. En CaF_2 por ejemplo cada ión calcio está rodeado por ocho iones fluoruros. Estas redes son generalmente diferentes de las de los cloruros correspondientes y esto puede ser la razón de la baja solubilidad de tantos fluoruros metálicos. Es peligroso generalizar, sin embargo para HgF_2 , que tiene la misma red cristalina que CaF_2 y es a pesar de esto soluble en agua. Los fluoruros menos solubles son los de las tierras raras y torio. (El método más común de determinación para el fluoruro es con nitrato de torio volumétricamente, mientras que la mejor forma gravimétrica es probablemente como cloro fluoruro de plomo PbCl_2).

La química analítica del flúor es en gran medida la química de los iones complejos. Se considerará primero los métodos usados para la determinación colorimétrica del ión flúor. Hay muchos y todos dependen de la capacidad del ión fluoruro de destruir los complejos coloridos metálicos formando fluorocomplejo incoloros estables con los metales.

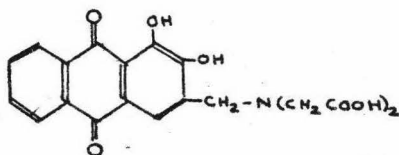
Uno de los más antiguos (1908), usa la solución amarilla formada por la adición de peróxido de hidrógeno a una solución ácida de una sal de titanio. El color amarillo probablemente se deba -

al ión TiO_2^{++} . En adición del fluoruro la solución se decolora y la diferencia entre la intensidad del color inicial y final da la cantidad de fluoruro presente. La reacción es:



Este método tiene las ventajas de tener un solo complejo colorido y solamente un complejo incoloro fluorado. Así que la reducción en color (densidad óptica) obedece la Ley de Beer sobre un rango considerable de concentración de fluoruro. Otros complejos coloridos los cuales se decoloran por los iones fluoruros y son usados para la determinación colorimétrica de fluoruro son el tiocianato férrico, salicilato férrico y zirconio-alizarina. El último es en realidad una laca coloidal formada entre el hidróxido de zirconio y el alizarin sulfonato sódico. El método zirconio-alizarina es el más sensible pero es difícil de usar como en cualquier laca coloidal, debe tenerse mucho cuidado para obtener resultados reproducibles. El método más exacto es probablemente el método del sulfosalicilato férrico.

Un nuevo método colorimétrico el cual tiene grandes promesas usa el quelato rojo de cerio (III) con alizarin complejona.



Este reacciona con iones fluoruro a pH 4.3 para formar un complejo azul, el cual contiene la complejona, cerio y los iones fluoruro en la relación 1:1:1. El complejo es escasamente soluble pero permanece supersaturado por tiempo suficiente para que su absorción luminosa se pueda medir. En todos éstos métodos es necesari

ria una cuidadosa atención a los detalles para obtener resultados dignos de confianza. Cuatro clases de sustancias interfieren:

- a) Aquellas que forman iones complejos ó sales insolubles con fluoruros.
- b) Aquellas que forman iones complejos ó sales insolubles con el metal.
- c) Aquellas que forman iones complejos con los radicales acomplexantes del metal.
- d) Aquellas que tiene su propio color.

El ión hidrógeno está en las categorías (a) y (c) así la acidez de las soluciones es relevante. Metales tripositivos y tetrapositivos forman complejos con aproximadamente todos los aniones, así que el número de sustancias de la clase (b) es extremadamente grande. Concentraciones moderadas de cloruros o sulfatos por ejemplo, afecta el resultado considerablemente. Así como pequeñas concentraciones de fosfatos. El ión aluminio es un ejemplo de la clase (a), formando AlF^{++} a bajas concentraciones y AlF_6^- a altas concentraciones. Afortunadamente uno puede separar el ión fluoruro de casi todas las interferencias, si es necesario por destilación con vapor de una solución caliente de ácido sulfúrico concentrado conteniendo sílica suspendida o vidrio triturado.

Un método volumétrico depende de la formación de AlF_6^- . El fluoruro se titula con una solución de cloruro de aluminio y el punto final se encuentra por hidrólisis del exeso de Al^{+++} ; por formación de una laca roja con un colorante, midiendo amperométrica ó conductométricamente. Una revisión de los métodos volumétricos y gravimétricos completa para fluoruros la da Geyer (14).

La capacidad de formación de complejos del ión fluoruro ocasiona que éste a menudo interfiera en la determinación de otras sustancias. En presencia de mucho fluoruro, las determinaciones de hierro y aluminio pueden ser bajas y la precipitación de fosfomolibdato de amonio puede ser incompleta debido a la formación del $MoO_2F_4^-$.

Afortunadamente el fluoruro se elimina fácilmente, con una simple evaporación del problema con ácido sulfúrico ó perclórico. Alternativamente puede reprimirse la acción de pequeñas cantidades de fluoruro en soluciones acuosas adicionando un exceso de ácido bórico el cual forma BF_4^- estable, ésto es suficiente para prevenir la interferencia en la determinación colorimétrica de sílice ó fósforo con molibdato de amonio. Las sales de berilio son, no obstante más efectivas que el ácido bórico, por formar un ión muy estable BeF_4^- .

Por formar el fluoruro complejos con fierro férrico, abate el potencial normal, impidiéndole reaccionar con yoduros en medio ácido; éste factor se emplea en los procedimientos comunes de volumetría, para determinar cobre en menas de cobre, por el método de yoduro-tiosulfato. Una vez terminada la titulación del cobre, el fierro puede ser desenmascarado con cloruro de aluminio y así determinarse por métodos volumétricos (14).

CONSTANTES DE ESTABILIDAD
DE LOS COMPLEJOS FORMADOS CON EL ION

FLUOR

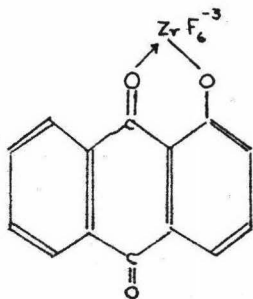
ION	CONCENTRACION IONICA	Log B _n					
		Log B ₁	Log B ₂	Log B ₃	Log B ₄	Log B ₅	Log B ₆
H ⁺	0.1	3.05					
Al ³⁺	0.53	6.1	11.15	15.0	17.7	19.4	19.7
Be ²⁺	0.5	5.1	0.0	11.0			
Cr ³⁺	0.5	4.4	7.7	10.2			
Cu ²⁺	0.5	0.7					
Fe ²⁺	Var.	1.5					
Fe ³⁺	0.5	5.2	9.2	11.9			
Ga ³⁺	0.5	5.1					
Hg ²⁺	0.5	1.0					
In ³⁺	1	3.7	6.3	8.6	9.7		
La ³⁺	0.5	2.7					
Mg ²⁺	0.5	1.3					
Ni ²⁺	1	0.7					
Pb ²⁺	0.5	0.3					
SbO ⁺		5.5					
Sc ³⁺	0.5	6.2	11.5	15.5			
Sn ⁴⁺	Var						25
Th ⁴⁺	0.5	7.7	13.5	18.0			
TiO ²⁺	3	5.4	9.8	13.7	17.4		
UO ₂ ²⁺	1	4.5	7.9	10.5	11.0		
Zn ²⁺	0.5	0.7					
Zr ⁴⁺	2	0.0	16.1	21.9			

Se ha hecho un estudio del desarrollo del color de la laca zirconio-alizarina para la determinación espectrofotométrica de cantidades de microgramos de flúor.

El reactivo modificado zirconio-alizarina el cual desarrolla un color intenso y que puede leerse en el rango de 0 a 4 microgramos de flúor por ml de problema y que en concentraciones bajas de 0.1 microgramos por ml da resultados satisfactorios, - se sometió a diversos procedimientos aprovechando el efecto decolorante del ión flúor sobre él para estandarizar su absorción máxima y su período de reposo óptimo después del cual se debe hacer la medición, evitando los errores causados por los diferentes parámetros.

La Gráfica 1, ilustra la transmitancia espectral de los colores desarrollados por el reactivo zirconio-alizarina. En la curva 1 podemos apreciar en la Curva 1 el efecto decolorante - del ión fluoruro sobre la laca y encontrar que el punto de máxima absorción es a 525 μ . Es una curva típica de estandarización.

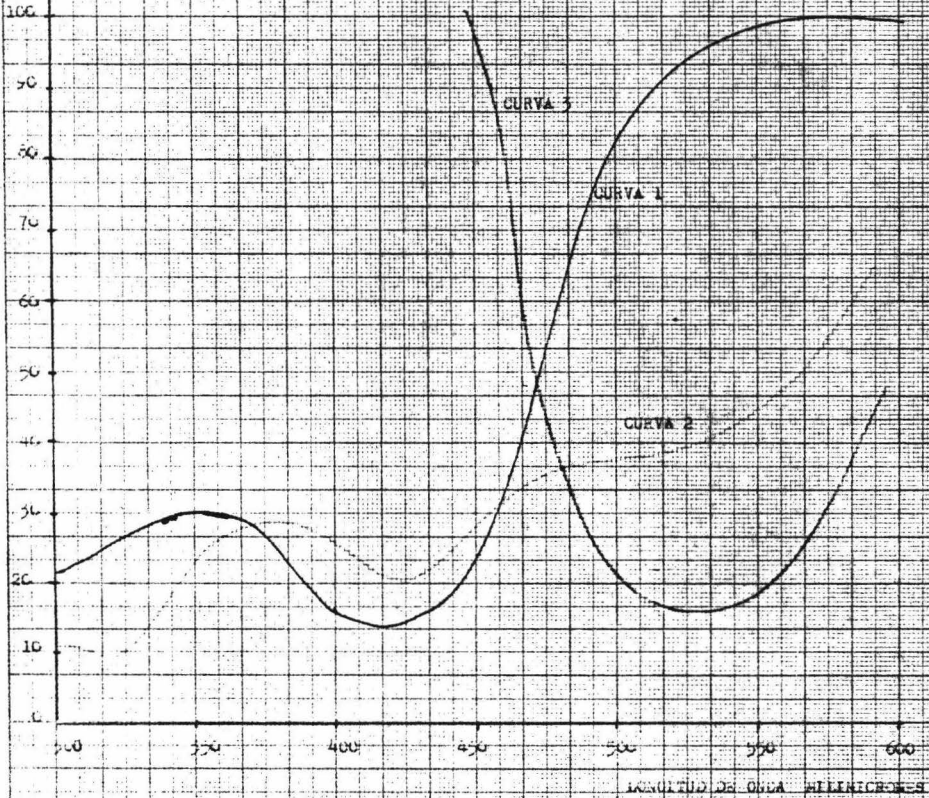
En la Gráfica 2 nos muestra 4 Curvas hechas con distintas concentraciones de flúor, en las cuales podemos observar que - después de dos horas de reposo la variación en la intensidad de color es mínima por lo cual, en éste método usado por Buns- ted (2), se recomienda efectuar las lecturas después de éste período. Magregian Maier recomienda hacerlo después de una hora.



Complejo formado por el flúor y la laca zirconio-alizarina.

ESPECTRO DE TRANSMITANCIA DE LA LACA GIBREXIO-ALIZARINA

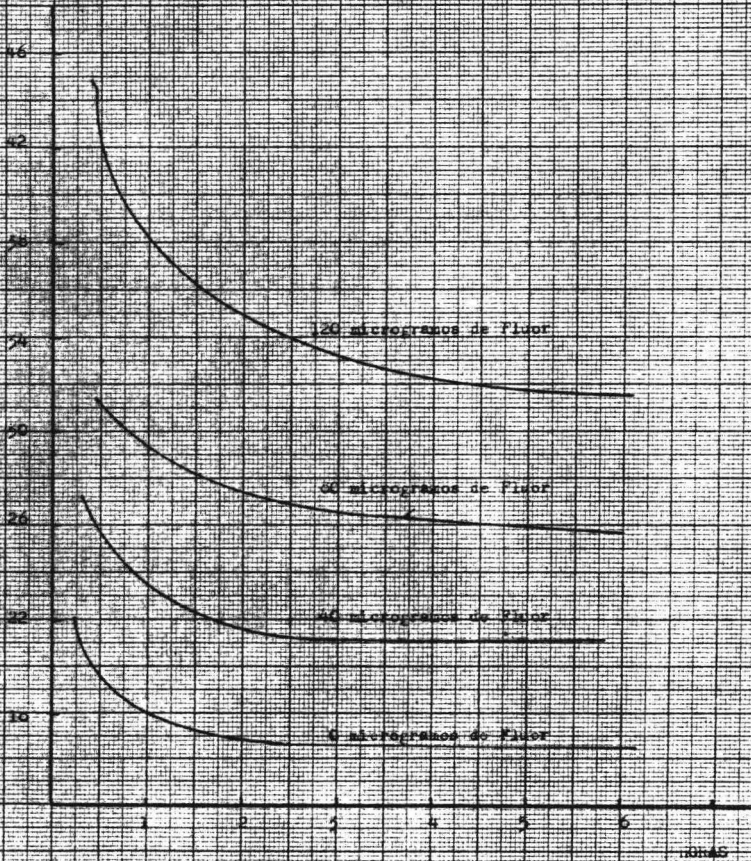
% DE TRANSMITANCIA



- 1.- LACA DECOLORADA POR EL ION PEROXICO CONTRA AGUA DESTILADA
- 2.- LACA SIN DECOLORAR CONTRA AGUA DESTILADA
- 3.- LACA SIN DECOLORAR CONTRA LACA DECOLORADA

GRAFICA No. 1

TRANSLACION



DESARROLLO DEL DOLOR CONTRA TIEMPO

GRAFICA No. 2

EXAMEN CRITICO DE UNOS ANALISIS

E. S. Larsen en un artículo titulado "La exactitud de los análisis químicos de anfíbolos y otros silicatos" (7), presenta análisis de seis anfíbolos las cuales han sido analizadas de dos a cuatro "de los mejores químicos" de quienes dependen los mineralogistas y geólogos. Deplora el hecho de que para cada anfíbola los análisis no coincidieron en uno ó más de los constituyentes por más de uno y medio por ciento. El carecer de un acuerdo no está limitado a unos cuantos óxidos sino presente en cada constituyente mayor. Este desacuerdo fué sin duda debido en gran parte al hecho de que, hasta más de dos por ciento de flúor estaba presente, y que éste factor no fué tomado en cuenta por cuatro de los cinco analistas involucrados. El quinto el único nombrado (P. A. Gonyer) se cree que tuvo las precauciones para un análisis digno de confianza, usando los métodos requeridos para un mineral fluorífero. Ciertamente las divergencias no todas se pueden atribuir al flúor y como Larsen no los comenta desde el punto de vista de un analista conviene revisarlos en ésta forma.

De los seis grupos de anfíbolos citadas por Larsen se considerara unicamente una, pero convendría que los interesados consultaran el examen de las otras.

En el caso de la anfíbola X, el contenido de flúor de 1.30 por ciento, debe esperarse que cause alguna pero no mucha pérdida de sílice por volatilización del tetrafluoruro de silicio durante la evaporación con ácido. La totalidad de la deficiencia de sílice especialmente de los analistas B y D se debe a cualquiera de las dos siguientes causas, bien sea a un secado incompleto de la sílice ó a una omisión en hacer la segunda recuperación de sílice. Esta sílice puede esperarse que se distribuya sobre la alúmina, cal y magnesia, particularmente en alúmina y cal.

A N F I B O L A X

Comparación de cuatro análisis de una anfíbola.

(Libby, Mont. 16948)

	Analista A	Analista B	Analista C	F. A. Conyer
SiO ₂	56.40 %	56.04 %	56.28 %	56.97 %
TiO ₂14	tr	.36	.28
Al ₂ O ₃43	1.79	.90	.71
Fe ₂ O ₃	4.14	4.11	4.94	4.71
FeO.....	1.28	1.65	.57	.87
MnO.....	tr	.10	.08	.07
MgO.....	21.82	20.53	22.22	21.95
CaO.....	8.08	6.56	6.46	6.15
BaO.....	-	-	-	-
SrO.....	-	.02	-	-
Na ₂ O.....	5.01	5.45	5.04	5.15
K ₂ O.....	1.86	2.30	1.74	1.80
H ₂ O-.....	.20	.06	.02	-
H ₂ O+.....	.48	1.02	1.08	.87
NiO.....	-	.23	-	-
CuO.....	-	tr	-	-
S.....	-	-	.02	-
P ₂ O ₅	-	.01	-	-
CO ₂	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	.06	-	-
F.....	-	-	-	1.30
				<u>100.83</u>
Menos O por F	-	-	-	.54
	<u>99.84 %</u>	<u>100.00 %</u>	<u>99.71 %</u>	<u>100.29 %</u>

Volviendo a las cifras de alúmina en las que el analista B es evidentemente uno por ciento alto, por haber fallado en impedir una co-precipitación de magnesia, ya sea debido a insuficiente cloruro de amonio, ó falta de una doble reprecipitación, ó a ambas causas. Esto está corroborado por el dato de su magnesia a proximadamente uno por ciento bajo. El dato de A parece deber su error negativo a una precipitación incompleta con amoniaco y lo corrobora un por ciento alto en cal. El hierro total de los cuatro análisis son de izquierda a derecha: 5.56, 5.94, 5.57 y 5.67 tres de éstos concuerdan satisfactoriamente pero desafortunadamente éstos tres muestran la más exagerada variación en sus determinaciones de FeO para las cuales no hay una razón aparente, el hecho de que B tenga alto su fierro total y todavía consiga una alúmina muy alta muestra que hubo parte de la co-precipitación de sílice y magnesia. El análisis de B es tan inexacto en otros aspectos, que el hecho de que la cifra de FeO sea de alrededor del doble de lo que debe es menos sorprendente cuando considera uno que su suma es de 100.00, a pesar de la inmensa probabilidad matemática de que esto suceda. Tres de los analistas concuerdan satisfactoriamente con el manganeso, el hecho de que él cuarto informe solamente huellas, sugiere que no pudo oxidar su manganeso a ácido permangánico. El hecho de que B reporte solamente en trazas el TiO_2 , sugiere que el no hizo una comparación colorimétrica, de otra manera es muy difícil de explicar.

El hecho de que A haya reportado la cal con 2% más de lo que debe ser, es difícil de explicar, ya que su magnesia coincide con la Gonyer. Podría deberse a la precipitación de sílice en éste punto ó más probablemente a una precipitación incompleta del R_2O_3 . La cal relativamente alta de B y D sugiere falta de reprecipitación. El bajo valor de magnesia de B es evidentemente debido a su co-precipitación con los óxidos mezclados, 3 de los analistas concuerdan bastante bien en los álcalis pero no B.

Las cifras algo altas para agua reportadas por B y D son evidentemente debidas a la falta de uso de un absorbedor para flúor. Mientras que A probablemente no empleo suficiente calor para eliminar el agua y el flúor.

Larsen da énfasis al factor económico y concluye que los gró

logos usualmente no pagan suficiente a sus analistas para esperar que reporten un análisis de primera clase; pero el presente autor puede hacer tres puntos más: a) Tres de los analistas - presumiblemente conociendo que ellos debían analizar una anfíbola, omitieron la determinación de flúor. Esto puede haber sido a causa de que no tenían conocimientos mineralógicos, para saber - que las anfíbolitas comúnmente contienen flúor ó pueden haber tomado la actitud comercial de que el flúor tiene una determinación gravimétrica particularmente lenta y deberá ser ordenada especialmente con una paga adicional. El analista A y D están satisfechos con un total corto, lo cual en el caso de una anfíbola en particular, es una fuerte evidencia de un contenido substancial de flúor. Nuevamente el punto de vista comercial prevalece sobre el científico.

Este es un ejemplo típico de la importancia de la determinación de flúor en rocas, dado que en algunos casos puede modificar el análisis normal de la misma. (7) .

DESCOMPOSICION DE ROCAS
Y
SEPARACION DEL FLUOR

Das son las técnicas que se han usado para la separación del flúor de los demás elementos acompañantes que podrían interferir en su determinación. La precipitación como Fluoruro de calcio - CaF_2 , que forma la base del método propuesto por Berzelius en 1816 en el que se describen detalladamente las separaciones (8), tiene una serie de inconvenientes como la solubilidad de la sal, y la necesidad de remover numerosas impurezas como sulfatos, fosfatos y cromatos que darían también sales de calcio poco solubles y el hecho de ser uno de los procedimientos más tediosos en análisis.

La separación por volatilización ya sea en forma de tetrafluoruro de silicio (SiF_4) ó ácido hidrofluosilícico (H_2SiF_6), de la solución con una concentración conveniente de ácido sulfúrico ó perclórico a temperaturas aproximadas de 150 C, es un procedimiento enteramente satisfactorio ya que su aplicación principal se limita a materiales que contengan bajo por ciento de flúor. Como éste es el caso de rocas cuyo contenido de flúor raramente excede del 0.1% y de muchos minerales en los que, mediante una adecuada dilución y selección de tamaño de la muestra se puede determinar hasta el 8% de flúor sin error de importancia; se recomienda éste método por que da resultados mucho más reproducibles.

Los materiales fluoríferos naturales difieren en su comportamiento hacia el ataque ácido, por lo que éste hecho en forma directa raramente es satisfactorio. Si el ión flúor está unido a algún fosfato el ataque es completo y la reacción del flúor por destilación de ésta solución ácida es cuantitativa. Este es el caso de la apatita y desde luego de la fluorita, pero si en la molécula existen iones silicatos como en el topacio ó en las micas la recuperación del flúor puede ser muy deficiente y para evitar éste error

se funde previamente la muestra con una cantidad adecuada de carbonatos, disolviendo la fusión en una pequeña cantidad de agua antes de acidularla con el ácido escogido (3, 7, 10).

En general las destilaciones para separar el flúor se hacen de soluciones sulfúricas ó perclóricas. La elección del ácido tiene alguna influencia en los resultados, principalmente en la facilidad de liberar el flúor de algunos complejos aptos a formarse con los demás elementos de las rocas por ejemplo aluminio, berilio etc.,. Aparentemente es de recomendarse el uso del ácido perclórico, pero éste ácido lleva el riesgo de explosiones en los numerosos casos en que esté caliente y en contacto con materia orgánica, en su uso exige máximas precauciones y un tratamiento previo con ácido nítrico que no siempre es posible hacerlo. Además es indispensable operar con aparatos totalmente de vidrio.

En vista de los inconvenientes anteriores, en los Laboratorios del Instituto de Geología, se ha optado por el uso de ácido sulfúrico, según las sugerencias de Hoffman y Lundell citadas por Groves (7), y prolongar suficientemente la destilación para tener una recuperación cuantitativa del flúor. El método de destilación de flúor tiene en rasgos generales las mismas características, cualquiera que sea el ácido usado. La velocidad no es crítica si se evita el arrastre de gotas de ácido. La temperatura en todos los casos debe estar entre 145 y 150 °C. La colección del destilado se efectúa en erlenmeyers de 250 ml (3).

Numerosos procedimientos se han propuesto para automatizar la destilación, baño de aire a temperatura constante ó baños líquidos de punto de ebullición apropiados, pero en general para la determinación ocasional de flúor, el aparato de la figura 1 que es posible ensamblarlo con material corriente en todos los laboratorios, rinde un servicio muy eficiente.

Según Boltz (3), se puede considerar que en los 50 primeros ml de destilado logrados a la temperatura necesaria estará la casi totalidad del flúor; sin embargo, como en rocas la cantidad de aluminio es muy superior a la de flúor siempre, se continúa ésta destilación hasta tener poco menos de 250 ml. En la práctica, en el Instituto de Geología, se utiliza una solución de hidróxido de sodio para ir neutralizando el destilado, de suerte que siempre esté

alcalino a la fenoltaleína con el fin de evitar cualquier pérdida de ácido ó bien que el matríz colector se ataque.

La destilación de flúor como operación previa a su determinación es absolutamente imprescindible, cuando se analizan materiales naturales. Los diversos métodos de determinación de flúor (3) indican las interferencias y la extensión en que pueden estar presentes los elementos que las causan; uno de los principales es el aluminio, que siempre se encuentra en rocas, así como titanio que debe causar interferencias del mismo tipo, por otro lado una destilación rinde una solución exenta de todos los aniones y cationes que puedan interferir.

Un estudio amplio y comprensivo sobre la determinación de flúor y las características de su destilación así, como numerosas referencias bibliográficas entan presentes por Boltz (3).

O. Ruff y E. Schiller (g) afirman que el flúor puede separarse cuantitativamente del columbio, tántalo como sigue: precipitar con hidróxido de amonio, dejar asentar, decantar y guardar el líquido claro. El precipitado se disuelve en un poco de ácido nítrico diluído caliente, nuevamente precipita y decante; repetir la operación por triplicado. Se determina el flúor en los filtrados combinados.

La eliminación del flúor de las soluciones en las cuales no se ha verificado la separación principal, está basada en su volatilización como ácido fluorhídrico, ó si hay sílice presente como tetrafluoruro de silicio ó ácido hidrofлуorosilícico. La descomposición completa de fluoruros es difícil algunas veces.

Para la eliminación completa de flúor, por el uso de ácidos más volátiles, tales como nítrico, A. A. Hoy (g) recomienda la adición de sílice finamente dividida a la solución que suplementa la del ácido. Posiblemente el ácido bórico puede servir igualmente. Una eliminación completa sin la introducción de ácido sulfúrico, también se puede llevar a cabo mediante evaporaciones con ácido perclórico (p. eb. 203 °C). Cuando éste ácido se usa, la evaporación es mucho mejor, si se lleva a sequedad repetida una ó dos veces. Los percloratos resultantes pueden entonces convertirse en cloruros ó cloruros básicos por calentamiento cuidadoso hasta que no haya efervescencia.

MÉTODOS DE DETERMINACION

A partir del destilado obtenido, que contiene la totalidad del flúor, es posible escoger entre varios métodos para su determinación. Después de los métodos de Berzelius, se han propuesto los métodos colorimétricos y volumétricos en los que ésta determinación se hace en forma indirecta, aprovechando la propiedad del flúor de formar complejos muy estables con una serie de metales y extraerlos de diversos compuestos coloridos, es decir una acción blanqueadora. Como ejemplo de los anteriores tenemos el método en el que se usa como sistema colorido el del ácido pertitánico con agua oxigenada, ó el del ión férrico con tiocianato. Ambos son notablemente decolorados en presencia aún de trazas de flúor. Mediante la construcción de curvas de calibración adecuadas y teniendo las condiciones requeridas para la reacción, la determinación de flúor se hace sin errores (12).

Los métodos volumétricos usan un principio similar, en el que, el destilado se usa como solución titulante para decolorar algún complejo colorido formado previamente. El ámbito de éstos métodos es propio para cantidades de flúor mucho más considerables que en los métodos colorimétricos.

Actualmente está propuesto (1) un método que difiere fundamentalmente de los anteriores, consiste en agregar a la solución de fluoruro una cantidad de cloranilato de lantano sólido. El reactivo es bastante insoluble, pero el fluoruro de lantano es mucho más, por lo que se produce una reacción de desplazamiento liberándose el ión cloranílico fuertemente colorido en cantidad proporcional a la cantidad de flúor presente. La medición de la densidad óptica de ésta solución colorida indica la cantidad de flúor presente.

La elección del método a seguir fué indicada por los reactivos con los que se contaba y las interferencias presentes en las muestras. Aún cuando Boltz recomienda como mejor la determinación por el método de Megregian con el sistema de zirconio eriocromo -

cianina R, en el caso de usar una destilación con ácido sulfúrico se corre el riesgo de tener en el destilado huellas de sulfúrico, - lo que interfiere seriamente en éste método; en cambio en el método de zirconio alizarina, la tolerancia hacia el ión sulfúrico - es mucho mayor (puede estar presente en la solución hasta 400 partes de $\text{SO}_4^{=}$, por una parte de fluor) siendo los dos reactivos necesarios fáciles de conseguir en plaza, por lo que fué el método que se eligió. (2)

PROCEDIMIENTO DE DETERMINACION

A) ROCAS CON MENOS DE 1 % DE FLUOR

Se pesa una cantidad adecuada (0.5 a 1 g) de muestra molida a 100 mallas, pasándola a un crisol de platino de 30 ml. Se agrega 5 g de mezcla equimolecular de carbonatos de sodio y potasio, se funde a la menor temperatura posible para obtener una fusión tranquila, se retira del mechero y se deja enfriar. Se disuelve la fusión en la menor cantidad posible de agua y se transfiere cuantitativamente a un matraz I. G. de 250 ó 300 ml usando estrictamente el agua necesaria. Se agrega 500 mg de cuarzo finamente molido, y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, resbalando por las paredes del matraz. Montar el aparato conforme a la figura 1, colocando en el matraz b, una cantidad aproximada de 500 ml de agua y poniendo en el erlenmayer receptor 20 ml de agua con una gota de fenoltaleína y 5 gotas de hidróxido de sodio 0.1 N.

Se calientan simultáneamente los matraces b y e, teniendo abierta la llave hasta que la temperatura en el matraz b haya alcanzado 140 °C. Entonces se cierra la llave y por medio de los rebátos se mantiene esta temperatura de suerte que oscile entre 145-150 °C.

Si los tubos son del calibre adecuado, la destilación es bastante rápida, pudiéndose colectar en una hora los 250 ml requeridos.

Es conveniente que, si el destilado se decolora, se agregue gota a gota hidróxido de sodio para tener siempre una solución alcalina.

Se pasa el destilado a un matraz aforado de 250 ml, se completa el trazo con agua destilada mezclándolo perfectamente. De esta solución se toman alícuotas que se pasan a matraces volumétricos de 100 ml : 1) 10 ml; 2) 25 ml y 3) 50 ml. A cada matraz se le agregan 5 ml de solución de rojo de alizarina MEDIDOS EXACTAMENTE CON PIPETA y 5 ml de solución de nitrato ó cloruro de zirconio me-

didos en la misma forma. Se aforan los matraces al trazo, se agitan perfectamente y se dejan reposar EXACTAMENTE una hora antes de medirlos en un espectrofotómetro graduado a 525 m μ ó un fotocolorímetro con un filtro de transmisión máxima cercana a 525 m μ ajustando el cero con una concentración de 2.5 ppm de fluoruro de sodio (NaF) con la misma cantidad de reactivos y el 100 con los reactivos solos.

La curva de calibración se prepara usando una solución de fluoruro de sodio q. p. de concentración adecuada y poniendo a todas las soluciones las mismas cantidades de los reactivos. Como ejemplo se indican las dos curvas de calibración de los aparatos usados en el Instituto de Geología en las que se puede ver que la concentración máxima recomendable es de 2.5 ppm de fluor (graf 4)

De las cuatro alícuotas leídas se escoge la que tenga la lectura en la porción más útil de la curva. En general deben coincidir las concentraciones, pero es preferible seleccionar la más confiable. (12)

B) ROCAS FOSFORICAS EN LAS QUE HAY FLUORAPATITA.

Este tipo de material es más sencillo de analizar que el anterior, ya que no necesita fusión con carbonatos. Se pesa 0.2500 g de muestra molida a más de 100 mallas y se pasa directamente al matraz Kjeldahl agregándole 30 ml de ácido sulfúrico (1:1) y 500 mg de cuarzo finamente molido y un poco de sulfato de plata (Ag_2SO_4), continuando con todo el procedimiento como en el caso anterior. (12)

REACTIVOS EMPLEADOS

A) Solución de nitrato ó cloruro de zirconilo.

Disolver 0.354 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (cloruro de zirconilo) ó 0.95 g de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (nitrato de zirconilo) en 800 ml de agua. Agregar 33 ml de ácido sulfúrico conc. y 101 ml de ácido clorhídrico conc. agitando continuamente. Enfriar a temperatura ambiente y

aforar a un lt , déjese reposar por una hora antes de usarse.

B) Solución de rojo de alizarina.- Disolver 0.750 g de rojo de alizarina S en 1 lt de agua destilada.

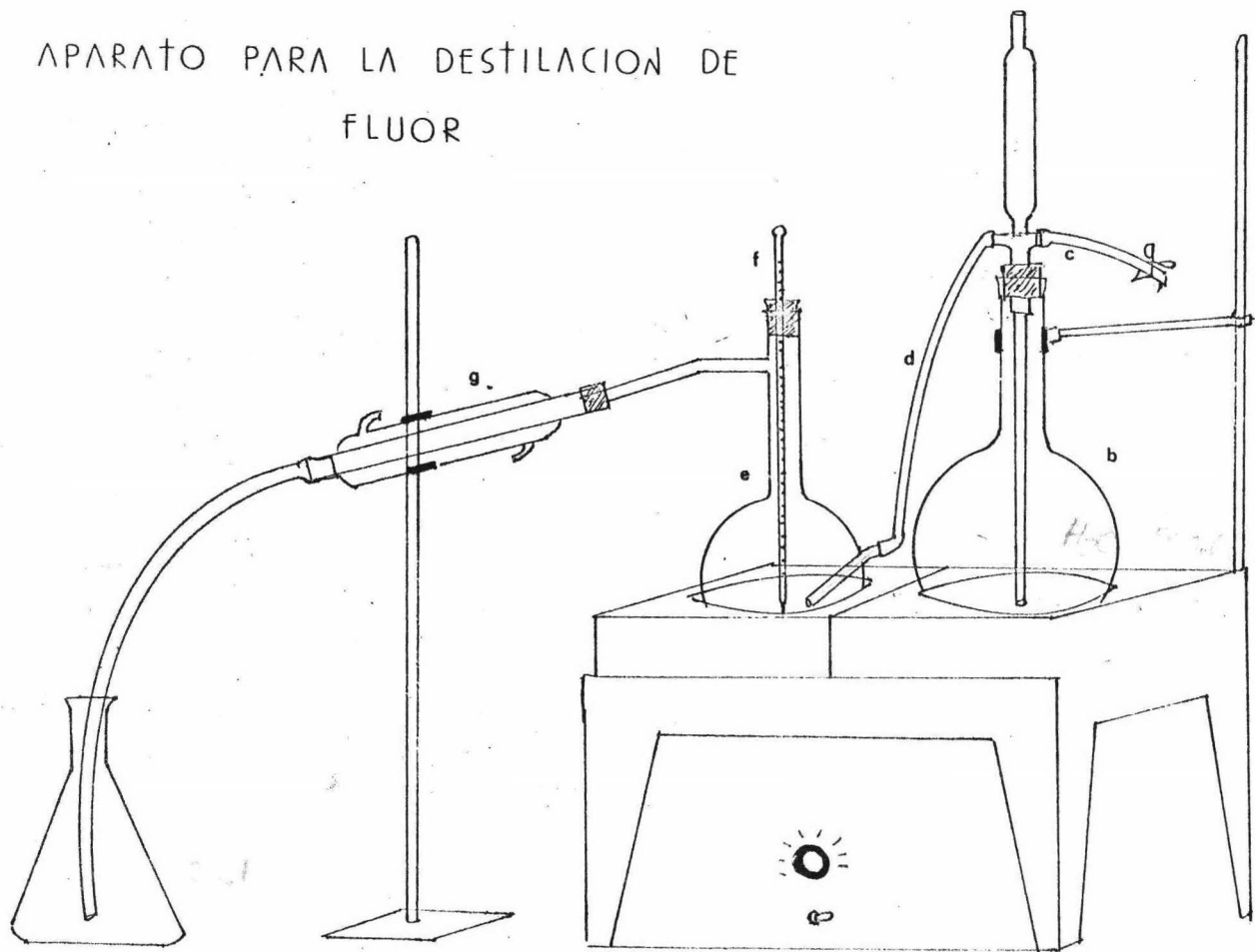
C) Solución de fluoruro de sodio con una concentración equivalente a 10 ppm de flúor.- Se pesan 2.2100 g de fluoruro de sodio que contienen 1 g de flúor, se disuelven y se aforan a 1 lt, se toma una alícuota de 10 ml que contiene 100 ppm y se afora nuevamente a 1 lt, obteniendo la solución de 10 ppm.

DESCRIPCION DEL APARATO

El aparato se contruyó especialmente para la determinación de flúor y consta de las siguientes partes: como medio de calefacción dos calentadores eléctricos tipo Gilmer, los cuales se usan en las determinaciones de Kjeldahl, montados en una base especial (a), provista de un reóstato. Un matraz de 1000 ml de fondo redondo (b) generador de vapor), con tapón de hule con dos horadaciones, una para el tubo de seguridad (i), y otra para una T de vidrio, conectándose de un lado un tubo de hule (c) de 10 cm provisto de una pinza, para controlar la salida de vapor, y por el otro lado un tubo de hule (d) que va a dar a un segundo matraz y por donde pasará el vapor.

El segundo matraz de fondo redondo (e, con muestra problema) y capacidad de 500 ml, está adaptado con una entrada inferior donde va conectado el tubo de hule (d) del matraz (b) (ver diagrama) y éste está provisto de un tapón de hule con una horadación para el termómetro de 0-400 °C (f) y un brazo del cual se conecta un refrigerante (g) por donde pasará el destilado que se colectará en un matraz erlenmayer de 400 ml (h).

APARATO PARA LA DESTILACION DE
FLUOR



COMPROBACION DEL METODO CON MUESTRA
REGULADA

En 1955 el Dr. Richard P. Hollingworth (9) preparó una serie de rocas conteniendo huellas de minerales fluoríferos e invitó a analistas interesados para poder estudiar los diferentes métodos en uso para la determinación de flúor y poder comparar los resultados. Por cortesía del Dr. C. O. Ingamells se pudo conseguir una pequeña cantidad de las diversas muestras preparadas y fué posible llevar a cabo su análisis de flúor, con los aparatos y métodos experimentados en el Instituto de Geología. Como la primera serie de determinaciones dieron resultados consistentemente bajos, se repitió la determinación pero incorporando una fusión previa del material con carbonato de sodio (4 g por 0.5 g de muestra) en crisoles de platino agregando la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para neutralizar el fundente y tener libre la misma cantidad que se había usado en la serie de determinaciones anteriores. A pesar de - ésto las determinaciones en general dieron resultados ligeramente inferiores a los informados como promedio. Esto puede sugerir que no todo el flúor se recupera en las destilaciones llevadas a cabo en las condiciones del experimento ó bien que la pequeña cantidad de ácido sulfúrico que pueda destilarse ya sea por arrastre ó por el mismo proceso influya en los valores obtenidos. Las muestras analizadas corresponden a la siguiente serie (12):

- 1.--Cuarzo monzonita, Westmoreland Inglaterra.
- 2.--Turmalina granito, Cantere de Rame, Cornwall, Inglaterra.
- 3.- Sienita de nefelina, Gronnedal, Groelandia.
- 4.- Tonalita, Stratian, Escocia.
- 5.- Diabasa, cantera cerca de Holwick, Yorkshire, Inglaterra

- 6.- Eucrita, Achnaha, Península de Ardnamurchan, Escocia.
- 7.- Migmatita, Pont de Nanat, Macizo Central de Francia.
- 8.- Esquisito, Distrito de Clifden, Condado de Galway, Irlanda
- 9.- Hornfels, Distrito de Clifden, Condado de Galway, Irlanda.
- 10.- Muestra de pizarra marina cerca de Hexan, Northumberland, Inglaterra.

Después de realizar éstos análisis, se observa que aunque hay un ligero error, éste está dentro de los límites aceptables, lo - cual certifica que el método es bastante bueno.

PRIMERA SERIE DE DETERMINACIONES

MUESTRA	PESADA	VOLUMEN DESTILADO	TEMP. °C	H ₂ SO ₄ (1:1)	VOLUMEN AFORO	ALICUOTA	%FLUOR	ALICUOTA	% FLUOR	% FLUOR TEORICO
I I/C-1	0.5g	220 ml	140-150	30 ml	250 ml	25 ml	0.16	90 ml	0.07	0.08
G/G-1	"	"	"	"	"	"	0.01	"	0.04	0.05
F/MC-17	"	"	"	"	"	"	0.06	"	0.08	0.09
S/A-1	"	"	"	"	"	"	0.00	"	0.00	0.01
E/S-1	"	"	"	"	"	"	0.06	"	0.10	0.12
E/P-1	"	"	"	"	"	"	0.15	"	0.15	0.24
S/T-1	"	"	"	"	"	"	0.00	"	0.04	0.07
E/M-1	"	"	"	"	"	"	0.00	"	0.02	0.05
I/C-2	"	"	"	"	"	"	0.00	"	0.04	0.06
E/H-1	"	"	"	"	"	"	0.00	"	0.04	0.07

T A B L A 1

SEGUNDA SERIE DE DETERMINACIONES

MUESTRA	PESADA	FUNDENTE Na ₂ CO ₃	VOLUMEN DESTILADO	TEMP. °C	H ₂ SO ₄ (1:1)	VOLUMEN AFORO	ALICUOTA	% FLUOR	DIFERENCIA
I/C-1	0.5g	4 g	220 ml	140-150	40 ml	250 ml	90 ml	0.07	-0.01
G/G-1	"	"	"	"	"	"	"	0.04	-0.01
F/MC-17	"	"	"	"	"	"	"	0.10	-0.01
S/A-1	"	"	"	"	"	"	"	0.00	-0.01
E/S-1	"	"	"	"	"	"	"	0.11	+0.01
E/E-1	"	"	"	"	"	"	"	0.17	-0.01
S/T-1	"	"	"	"	"	"	"	0.05	-0.02
E/M-1	"	"	"	"	"	"	"	0.04	-0.01
I/C-2	"	"	"	"	"	"	"	0.05	-0.01
E/H-1	"	"	"	"	"	"	"	0.08	-0.01

T A B L A 2

CALIBRACION DEL COLORIMETRO PARA LA DETERMINACION DE FLUOR

La construcción de la curva de calibración para ésta determinación, es un ejemplo típico de la secuencia de operaciones que tendrán como resultado final el aprovechamiento al máximo de aparatos relativamente simples y baratos.

Después de la revisión bibliográfica realizada se encontraron los siguientes datos para éste método (3).

- a) Longitud de onda del filtro, 525 m μ .
- b) Paso de luz 50 mm.
- c) Amplitud de lectura 0-2.5 ppm de fluor.

Tomando en cuenta que los aparatos de que se dispone tienen paso de luz en tubos del orden de 12 a 15 mm es doble suponer que puede admitir concentraciones mayores a la de 2.5 ppm por lo que se planea primero poder medir hasta 5 ppm de fluor. Se prepara una solución de fluoruro de sodio q.p. previamente secado a 200 °C por media hora de tal suerte que tenga 10 ppm de fluor.

Los aparatos de que se disponía eran el Klett-Summerson y el Lange con los cuales se construyeron gráficas comparativas. Ambos aparatos presentados tienen un ámbito similar, por lo que se selecciona el de más fácil manejo ó sea el Klett-Summerson para la construcción de las gráficas de trabajo (Gráfica No.5).

Como los filtros de éste aparato no son muy selectivos conviene correr la gráfica con los dos de que se dispone y cuya transmitancia está cercana a los 525 m μ , o sea el 52 (485 a 550 m μ) y el 54 (520 a 580 m μ). Ambas curvas están presentadas en la gráfica No 4 . Desde luego aún cuando el filtro 52 es el más cercano a la longitud de onda requerida se ve que el 54 da una gráfica recta de mayor amplitud, por lo que se seleccionó éste para la gráfica definitiva.

Esta se encuentra en la gráfica No. 4 . En general si se sigue un procedimiento definido es posible no solo presentar los -

datos de concentraciones en ppm, sino presentarlos para leer directamente en por ciento del elemento en la muestra. Este último paso sin embargo exige que, pesadas, aforos y alícuotas sean - constantes. En el caso presente en que hay posibilidad de variar las alícuotas tomadas conviene hacer una gráfica múltiple, en la cual la variable sea precisamente la alícuota tomada. Esta presentación está en la gráfica No 3 .

Modo de emplear la gráfica No. 3 .

Si la muestra tratada según el procedimiento nos dá una lectura de 40 y la alícuota tomada es de 10 ml, tendremos un por ciento directo de 0.75.

Si la alícuota en vez de ser de 10 ml fuera de 5 ml y la lectura de 40, nos daría un por ciento de 1.5 .

Por el contrario si la alícuota es de 25 ml siendo la lectura de 40 el resultado será de 0.3 %.

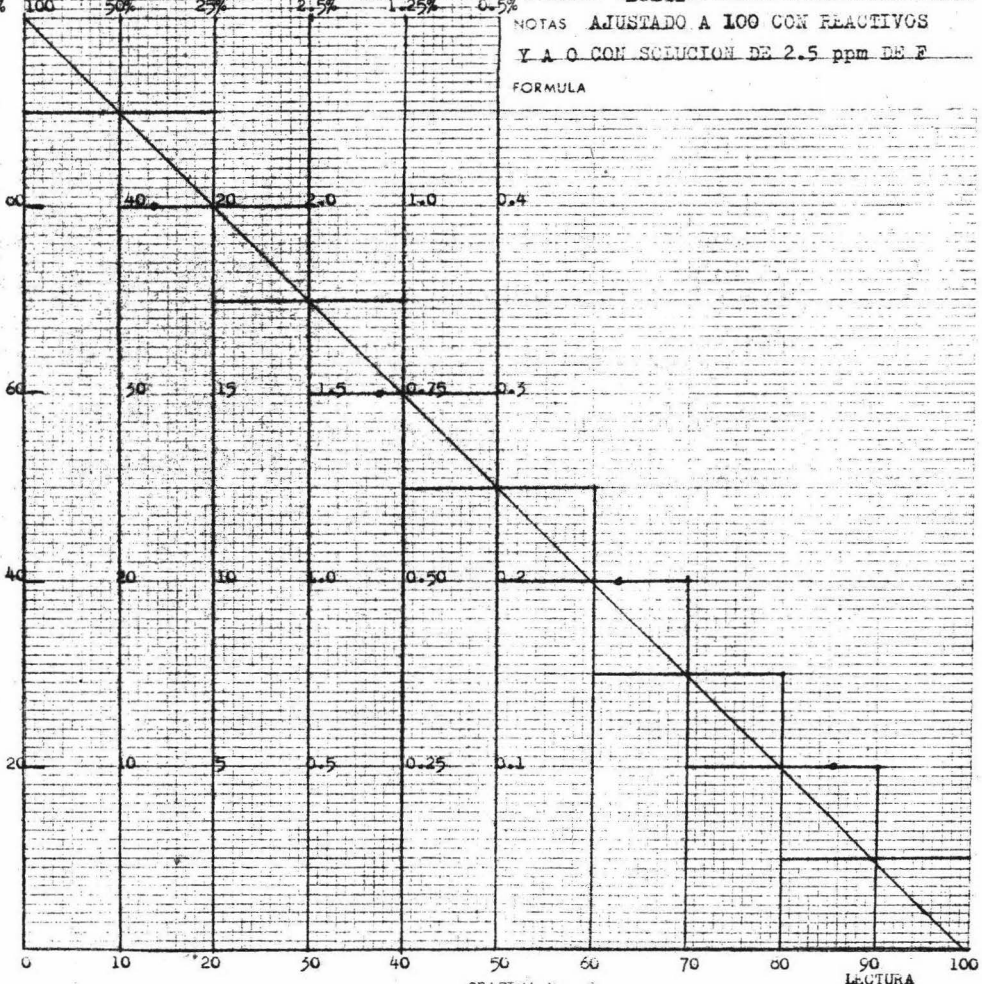
MUESTRA 0.800 g
 AFORO PRIMARIO: 250 ml
 AFORO SECUNDARIO: 100 ml
 ALICUOTA VARIABLE

DETERMINACION FLUOR POR EL METODO DE
 MAGREGIAN MEYER

APARATO LANGE MODELO J
 CELDAS TUBOS DE 20 ml FILTRO VERDE St.

mg	0.25	0.5	1	2	5	10	20	50
ml	0.25	0.5	1	2	5	10	20	25
%	100	50%	25%	12.5%	6.25%	3.125%	1.5625%	0.78125%

REFERENCIA BOLZE
 NOTAS AJUSTADO A 100 CON REACTIVOS
 Y A 0 CON SOLUCION DE 2.5 ppm DE F
 FORMULA



GRAFICA No. 5

DEPENDENCIA
 DEPARTAMENTO

TABULACION PARA LA GRAFICA

Puntos	ppm de F	ml de sol. tipo de NaF	ml de rojo de alizari na S	LECTURAS	
				KLETT	LANGE
0	0.0	5 ml	5 ml	109	0.492
1	0.5	"	"	109	0.463
2	1.0	"	"	80	0.365
3	1.5	"	"	57	0.254
4	2.0	"	"	38	0.167
5	2.5	"	"	21	0.096
6	3.0	"	"	20	0.068
7	3.5	"	"	15	0.052
8	4.0	"	"	10	0.047
9	4.5	"	"		
10	5.0	"	"		

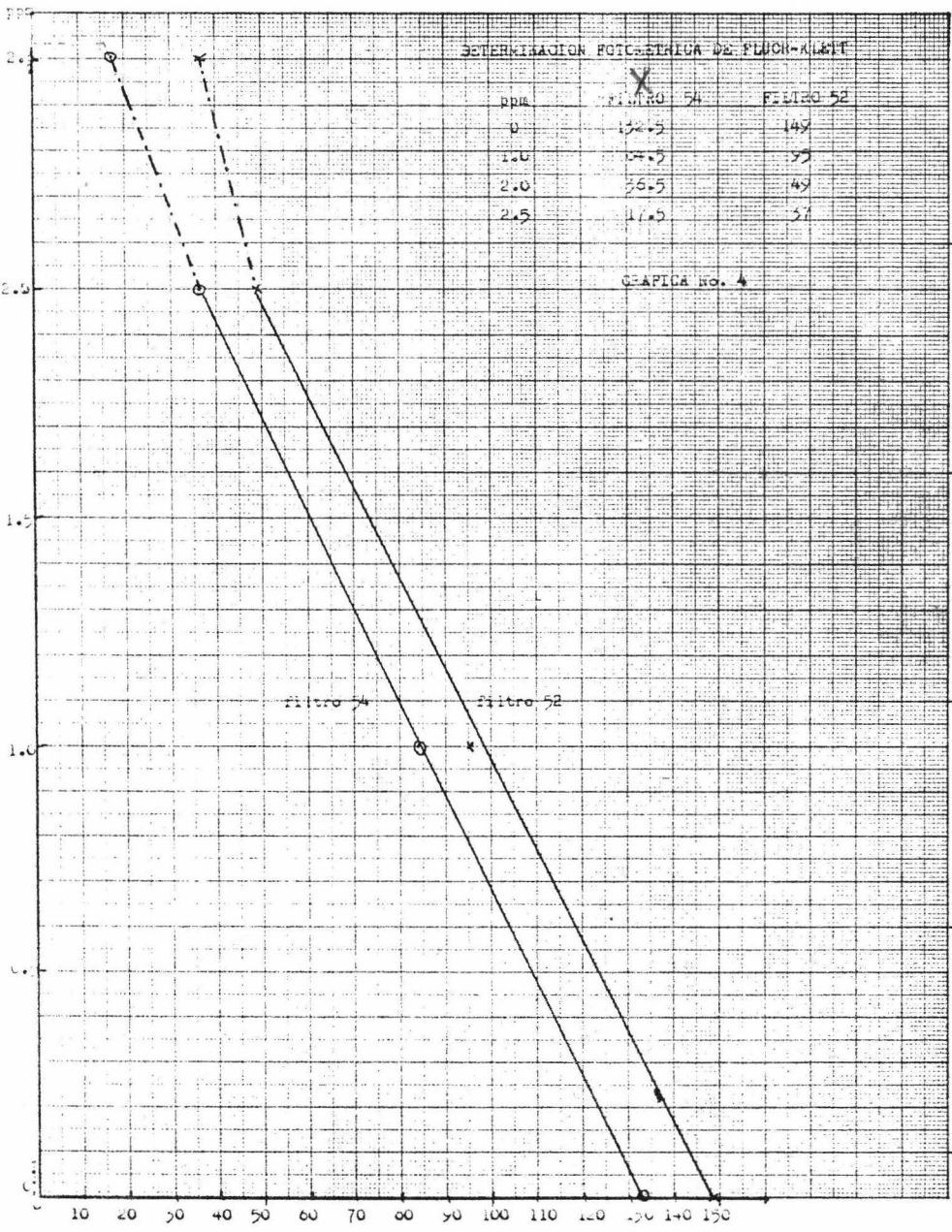
Aforar, mezclar y esperar 60 minutos

T A B L A 3

DETERMINACION FOTOMETRICA DE FLUOR-KALFIT

ppm	FILTRO 54	FILTRO 52
0	15.5	14.5
1.0	14.5	33
2.0	36.5	49
2.5	11.5	57

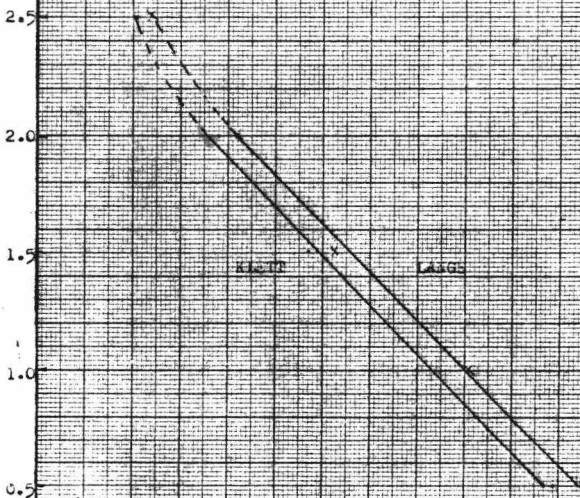
CEAPICA no. 4



DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DO FLUXO
MÉTODO DE RECARGA D'ÁGUA

L. A. N. O. 2

0.100 0.200 0.300 0.400 0.500 0.600



K L E T T
(F I L T R O 74)

GRÁFICA Nº 5

CONCLUSIONES

Al finalizar éste trabajo, se puede dar una cuenta de lo importante que puede ser conocer ó tener una idea del material en el que vamos a efectuar un análisis. En éste caso se ha demostrado que el fluor aún en pequeñas cantidades nos puede ocasionar un error considerable en nuestro análisis, si es que el material analizado lo contiene, por lo que es de suma importancia su separación previa del problema para poder obtener resultados correctos.

El método propuesto como se ha visto, posee las ventajas de poco costo en lo que a material se refiere, así como a la facilidad de conseguir los reactivos dando excelentes resultados.

Su comprobación se certifica con las muestras clasificadas por el Dr. Richard P. Hollingworth.

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

- 1.- BERTOLACINI, R.J. Y BARNEY, J. E.. ANAL.
CHEM. 30, (202), 1958.
- 2.- BUMSTED, E. H. Y WELLS, C. J.. SPECTROPHO-
TOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF FLUO-
RIDE ION. INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEM-
ISTRY. 24, (10), (1595-97), 1952.
- 3.- BOLTZ, D.F.
COLORIMETRIC DETERMINATION OF NONMETALS.
INTERSCIENCE PUBL.
NEW YORK (1958).
- 4.- CLARKE, F. W.. THE DATA OF GEOCHEMISTRY.
U. S. GEOLOGICAL SURVEY, BOLETIN (770),
1924.
- 5.- FISHER SCIENTIFIC CO. TECHNICAL DATA -
I-174.
- 6.- GRIMALDI, F. S., BLANCH INGRAM AND CUTITA
F.. DETERMINATION OF SMALL AND LARGE AMOUNTS
OF FLUORINE IN ROCKS. ANALYTICAL CHEMISTRY.
27, 6, (918-21), 1955.
- 7.- GROVES, A. W.
SILICATE ANALYSIS.
ED. MURBY.
LONDRES (1949).

- 8.- HILLEBRAND, F. W. Y LUNDELL, F.
APPLIED INORGANIC ANALYSIS.
2^a ED.
ED. WILEY & SONS, INC.
NEW YORK (1953).
- 9.- HOLLINGWORTH, R. P. ANAL. CHEM. 29 , *
(1130), 1957.
- 10.- INGAMELLS, O. C., THE APPLICATION OF AN
IMPROVED STEAM DISTILLATION APPARATUS
TO THE DETERMINATION OF FLUORIDE IN ROCKS
AND MINERALS. TALANTA 9, (507-16), 1962.
- 11.- MASON, B. H.
PRINCIPLES OF GEOCHEMISTRY.
ED. WILEY.
NEW YORK (1958).
- 12.- OBREGON, A.
METODOS DE ANALISIS QUIMICOS EN EL INSTITUTO
DE GEOLOGIA (EN PREPARACION):
- 13.- RINGBOM, A.
COMPLEXATION IN ANALYTICAL CHEMISTRY.
INTERSCIENCE PUBLISHERS.
NEW YORK (1963).
- 14.- WALTON, F. H.
PRICIPLES AND METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS.
2^a ED.
ED. PRENTICE-HALL, INC.
ENGLEWOOD CLIFFS, N. J. (1964).
- 15.- WILLARD, H. H. Y WINTER, O. B. IND. ENG.
CHEM. ANAL.. 5, y 7 , 1933.