

CNEA 349

Determinación de Potasio en Fluoruros Complejos

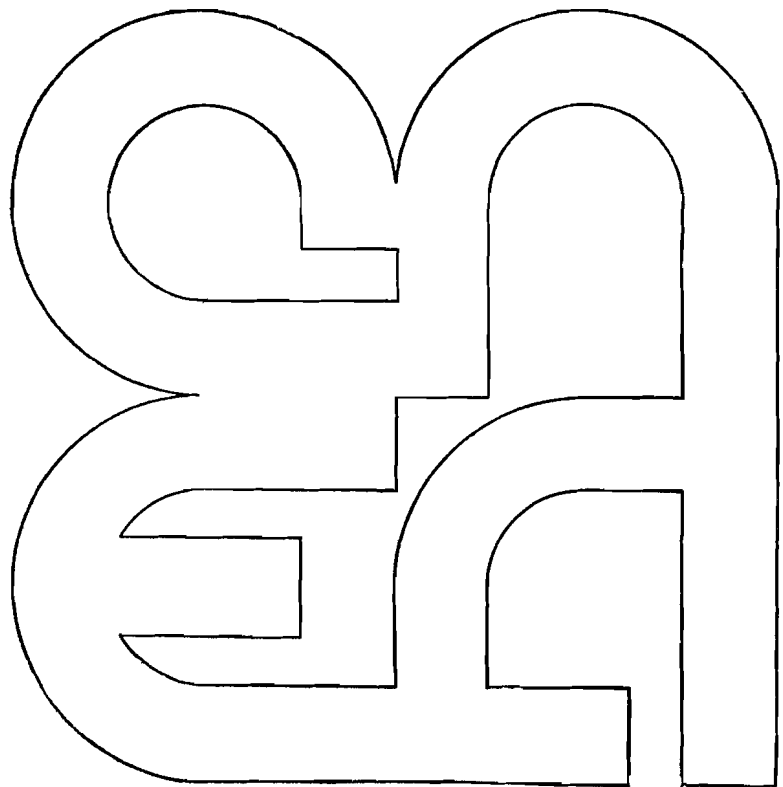
A. A. Suñer
J. Botbol

A. M. La Gamma de
Batistoni
C. A. Quesada

Comisión
Nacional
de Energía
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1973



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B11

**CHEMICAL ANALYSIS
POTASSIUM
FLUORIDES
POTASSIUM CHLORIDES
ORGANIC ION EXCHANGERS**

DETERMINACION DE POTASIO EN FLUORUROS COMPLEJOS

A.A. Suñer*, J. Botbol*, A.M. La Gamma de Batistoni* y C.A. Quesada*

RESUMEN

Se presenta un método para la determinación de potasio como perclorato de potasio en fluoruros complejos. La muestra es tratada en columna con resina aniónica que absorbe los fluoruros complejos, dejando pasar el potasio y parte del ión fluoruro, que es posteriormente eliminado por evaporación con ácido nítrico. El potasio se determina en el residuo como perclorato con la técnica convencional.

Los iones NH_4^+ , Rb, Cs, Mn, V, Pb y Bi son interferencias del método.

SUMMARY

Potassium determination in complex fluorides

A method for the determination of potassium as potassium perchlorate in complex fluorides, is described.

The complex fluorides are absorbed on anionic ion exchange resin that absorbs also part of the free fluoride ion. Then the sample is evaporated with nitric acid and the potassium determined as perchlorate.

The interferences of the method are: NH_4^+ , Rb, Cs, V, Mn, Pb and Bi.

* CNEA, Departamento de Química.

INTRODUCCION

El fluocirconato de potasio se emplea como materia prima para la obtención de Zr metálico. Uno de los factores de calidad del primero es la relación potasio/circonio. Para medir esa relación, el potasio se determina generalmente con tetrafenilborato o cloroplatinato de sodio. Debido al elevado precio y la dificultad de una adquisición sistemática de dichas drogas, se buscó otra técnica más accesible para los análisis de control: la determinación como perclorato de potasio.

La determinación de potasio como perclorato no puede efectuarse en presencia de fluoruros complejos de los elementos que precipitan o coprecipitan como óxidos al ser tratados con el HClO_4 , especialmente W, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, Sb, Sn y V. Además si la muestra contiene fluoruros simples se genera HF que ataca el recipiente produciendo SiO_2 , que vicia los resultados. En consecuencia se efectuaron ensayos con el fin de eliminar estas interferencias que impiden la aplicación del método del perclorato.

PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente se ensayó absorber el ión potasio proveniente del fluocirconato en resina catiónica, dejando pasar los aniones interferentes. Luego del lavado de la columna, se eluyó el potasio, libre de fluoruros. Los resultados obtenidos indicaron que la elución del potasio era eficiente con ácido clorhídrico 3N, pero esta concentración de ácido hace eluir otros cationes interferentes fijados en la resina en la etapa de absorción. Por otra parte, esta técnica tiene un tiempo total de operación muy prolongado. En consecuencia se orientaron los ensayos al uso de resina aniónica.

Se ensayaron entonces *resinas aniónicas* y se comprobó que la Dowex 1×8 (F⁻) absorbe totalmente el anión fluocirconato en medio de HF 1M. En el efluente pasa el ión potasio y el ácido fluorhídrico, debiendo este último ser eliminado por agregado de HNO_3 y evaporación en vaso de plástico antes de determinar el potasio como ClO_4K en la forma común (1).

Los ensayos realizados con cantidades medidas de ClK patrón y diversas concentraciones de anión fluocirconato fueron satisfactorios, lográndose una recuperación de potasio del 99,8 %.

Como las soluciones de fluocirconato de potasio técnico pueden tener en solución otros fluoruros complejos, se midió la eficiencia de la eliminación de

éstos, con la resina. Para ello se prepararon fluoruros complejos* de Ti, Sn, Sb, Ta, Nb y W, comprobándose que todos ellos son absorbidos eficientemente por la resina cuando están en solución de HF 1M.

Se preparó una solución de los fluoruros complejos de Ti, Sn, Sb, Ta, Nb y W en cantidades de 0,02 mEq cada uno a las que se agregó ClK patrón, en diversas cantidades. A dichas soluciones se les determinó potasio como perclorato, previa eliminación de los fluoruros complejos, con la técnica indicada en el Apéndice. Se obtuvieron recuperaciones mayores del 99 %.

Interferencias

Faris (2) indica que muchos elementos en solución de HF 1M son retenidos por la resina Dowex. Los que son absorbidos y pasan junto con el K en el efluente de absorción son: alcalinos, alcalinotérreos, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Zn, Cd, Cu, Ag, Ga, In, V, Pb y Bi. Como luego son tratados con HClO₄, de todos ellos serán interferentes en la determinación del K solamente los que precipitan o coprecipitan como percloratos. Lundell y Hoffman (3) indican que forman percloratos poco solubles en esas condiciones NH₄⁺, Cs, Rb, V, Mn, Pb y Bi. En consecuencia estos últimos elementos son las interferencias del método.

CONCLUSIONES

- 1) Se puede determinar potasio por el método del ClO₄K en medios conteniendo fluoruros complejos, (de Sb, Ta, Nb, Ti, W y Sn) y/o fluoruros, absorbiendo los primeros en resina Dowex 1 × 8 (F⁻) malla 50-100 y eliminando el FH por evaporación nítrica.
- 2) Las interferencias de este método son: NH₄⁺, Cs, Rb, V, Mn, Pb y Bi.

APENDICE

Técnica operativa

Se prepara una columna de plástico de 1,3-1,1 cm de diámetro interno, con 11-13 ml de lecho de resina Dowex 1 × 8 malla 50-100, regenerada a forma fluo-

* La técnica de preparación de los fluoruros fue la siguiente: para Ta, Nb y Ti, se atacaron los óxidos con FH, y luego de eliminar parte del exceso de FH, se diluyó hasta 1M de éste, W metálico fue disuelto en HF + HNO₃ y luego de repetidas evaporaciones para eliminar el resto de HNO₃ fue diluído como los anteriores, el de Sn se preparó en disolución de HF de su óxido hidratado.

ruro*. Se hace pasar la muestra con 0,03 a 0,2 M/lit de fluoruro complejo y una concentración 1M de HF libre. La velocidad de pasaje debe ser 1,0-1,5 ml minuto⁻¹ recogiendo el efluente en vaso de precipitado de polietileno (u otro plástico conveniente) que contiene de 2 a 3 ml de HNO₃ concentrado. Se lava la columna con dos porciones de 25 ml cada una de agua, recibiendo el lavado en el mismo vaso. Se evapora en baño maría (ayudando eventualmente con lámpara infrarroja), llevando a sequedad. El residuo se toma con HNO₃ 5 % y se pasa a vaso de precipitado de vidrio, agregándose 1 ml de ClO₄H concentrado. Se lleva a fuertes humos y se continúa el análisis como indica Hillebrand y otros (1) para la determinación de K como ClO₄K.

* Se prepara haciendo pasar HF 5M por la resina en forma (Cl⁻) hasta que el efluente no dé reacción de Cl⁻.

BIBLIOGRAFIA

1. W.F HILLEBRAND, G.E. LUNDELL, M.S. BRIGHT and J.I. HOFFMAN:
Applied. Inorganic Analysis, 2nd. Ed. (1953) J. Wiley, pág. 663.
2. J.P. FARIS: Adsorption of Elements from Hydrofluoric Acid by Anion Exchange; Anal. Chem. 32, 521 (1960).
3. G.E. LUNDELL and J.I. HOFFMAN: Outlines of Methods of Chemical Analysis, J. Wiley (1938), pág. 47.

