

DETERMINACION DE TITANIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA EN GRANITOS, AMPELITAS Y ANFIBOLITAS

POR

M. TOBIAS VILCHES y M. A. GUERRERO MONTES

Departamento de Geología. Facultad de Química.
Universidad de Sevilla

Y

M. GARCIA-VARGAS

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Cádiz

Recibido el 2 de octubre de 1982

En versión definitiva el 25 de enero de 1983

RESUMEN.—Se estudian las interferencias de iones extraños en la absorción atómica del titanio. Aluminio, hierro, estroncio y lantano se han utilizado para la eliminación de las interferencias. Se ha determinado titanio en granitos, ampelitas y anfibolitas utilizando aluminio, lantano y estroncio como correctores de interferencias, respectivamente. Los porcentajes de recuperación totales para titanio en las muestras analizadas, están comprendidos entre 93,5 y 105,9%.

SUMMARY.—The interferences of foreign ions on the atomic absorption of titanium are studied. Aluminium, iron, strontium and lanthanum are used for the elimination of the interferences, Titanium has been determined in granites, ampelites and amphibolites employing as correctors of interferences aluminium, lanthanum and strontium, respectively. The total percentage of recoveries for titanium in the analyzed samples are between 93,5 and 105,9%.

INTRODUCCION

El titanio es un elemento que se encuentra en las rocas silicatadas en proporciones variables, siendo la espectrofotometría de absorción atómica una técnica muy adecuada para la determinación de este elemento. No obstante, el orden de concentración de este metal respecto de los elementos mayoritarios, que se encuentran en aquel tipo de muestras, provoca acciones químicas que obligan a un estudio en profundidad cuando el titanio se determina por espectrofotometría de absorción atómica.

En este trabajo, se estudia la determinación de titanio en granitos, ampelitas y anfibolitas disgregadas con metaborato de litio (1-4), por espectrofotometría de absorción atómica con llama N_2O -acetileno. En primer lugar, se ha examinado la influencia de diversas especies iónicas sobre la absorción atómica del titanio así como el modo de corregirlos con diferentes sustancias como lantano, estroncio, aluminio e hierro. Posteriormente se ha determinado el titanio en las muestras de granitos, ampelitas y anfibolitas, eligiéndose para cada una de ellas el corrector más adecuado, de acuerdo con los estudios de recuperación efectuados sobre el titanio.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos y disoluciones

Se ha empleado un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN-ELMER modelo 460, con cabeza de mechero adecuada para llama de óxido nitroso-acetileno y una lámpara de cátodo hueco monoelemental de titanio. Las condiciones instrumentales fueron como sigue: línea de resonancia, 365,3 nm; ancho de banda 0,2 nm; intensidad de la lámpara, 40 mA; flujo de óxido nitroso, 13,2 l min⁻¹; flujo de acetileno, 8,7 l min⁻¹. tiempo de integración de la señal de absorción, 5 seg. La llama y la lámpara de cátodo hueco se mantuvieron encendidas durante unos cinco minutos antes de que se realizaran las medidas. Las trazas de metales absorbidos en el nebulizador y atomizador se eliminaron, después de cada serie de medidas, nebulizando durante unos minutos ácido nítrico diluido y luego agua destilada.

— Disolución patrón de titanio de 1.000 ppm, preparada a partir del metal puro (Merck). A partir de ésta se prepararon disoluciones patrones de trabajo más diluidas (diariamente).

— Disoluciones clorhídricas de metaborato de litio de 48 g de sal dihidratada por litro, y de aluminio, hierro y estroncio de 10 g de ion por litro, así como de lantano de 50 g de ion por litro. Los demás radiactivos utilizados fueron de pureza analítica y se emplea siempre agua destilada. Todas las soluciones se conservaron en frascos de polietileno.

Disgregación de las muestras

Las muestras se pulverizan primeramente en un molino de bolas y luego en un mortero de ágata. Posteriormente, se secan a 110°C hasta peso constante. Después, se adiciona una cantidad de muestra, exactamente pesada, en un crisol de platino (del orden de 0,5 a 1 g), se añade seis veces su peso de metaborato de litio dihidratado y se calienta a 1.000°C durante dos horas. Luego, se extrae el fundido con ácido clorhídrico diluido en caliente y se añaden porciones de ácido clorhídrico concentrado, evaporando a sequedad tres veces. Finalmente se extrae con HCl (1:1 V/V) calentando durante treinta minutos en baño de agua a 100°C. Se filtra y se enrasa en matraz aforado de 500 ml.

Determinación de titanio por absorción atómica

En matraces aforados de 25 ml, se adicionan: 2,6 y 10 ppm de disolución patrón de Ti (IV), disolución de metaborato de litio (2, 3,75 y 0,5 ml para granitos, ampelitas o anfibolitas respectivamente), ácido clorhídrico hasta que su concentración final sea 0,48 M y 12,5 mg de aluminio (granitos), 12,5 mg de lantano (ampelitas) ó 12,5 mg de estroncio (anfibolitas). Finalmente se enrasa con agua destilada. Estas soluciones se atomizan en las condiciones instrumentales indicadas anteriormente, midiendo la absorbancia de las mismas. Las muestras de granitos, ampelitas y anfibolitas se preparan de manera análoga, pero teniendo en cuenta que no es necesario añadir disolución de metaborato de litio. Se miden de la misma forma que los patrones. Las medidas se efectuaron por duplicado como mínimo.

RESULTADOS Y DISCUSION

El titanio es un elemento que se determina en llama óxido nitroso-acetileno, pero la facilidad con que se realizan las medidas de absorción atómica de este elemento es engañosa, puesto que han de tomarse precauciones si se quieren obtener valores exactos en la determinación de titanio (5-7).

En este trabajo se ha estudiado la influencia de diversos iones individualmente con objeto de comprobar sus efectos sobre la absorción atómica del titanio en las condiciones experimentales (Tabla I).

TABLA I

Límites de tolerancia para diversos iones en la determinación de 10 ppm de titanio

Ion añadido	Límite de tolerancia (Relación en peso) ion extraño/Ti(IV)
Mg(II), Ca(II), Sr(II)	10a
Mn(II), Cu(II), Hg(II), Bi(III), Na(I), K(I)	5a
V(V), Si(IV), La(III), Fe(III), Sb(III), Cd(II), Zn(II), Ba(II), Li(I)	1a
B(como BO ₃ ⁻)	1b
As(V), Sn(IV), Al(III), Cr(III), Co(II), Ni(II), Pd(II)	<1a
Mo(VI), Ti(II), I ⁻	<1b

a Incrementan la señal de absorción atómica del Ti(IV).

b Disminuyen la señal de absorción atómica del Ti(IV).

Las concentraciones de iones extraños se han estudiado hasta un máximo de 1.000/l para la relación ion/Ti(IV), considerándose que existe una perturbación del ion en la absorción atómica del Ti(IV) cuando el error relativo en la absorción es mayor del 3%. Los resultados obtenidos concuerdan con los descritos por Panday (8).

Puesto que muchos elementos interfieren positivamente en la determinación de titanio por absorción atómica, se prepararon una serie de muestras sintéticas con una cantidad conocida de titanio y cantidades variables de aluminio, hierro, magnesio, potasio y calcio (elementos mayoritarios en las muestras analizadas) con objeto de

TABLA II

Eliminación de interferencias con aluminio, hierro, estroncio y lantano en la determinación de 10 ppm de titanio en HCl 0,48 M

Relaciones en peso de los elementos añadidos Ti: Al: Fe: Mg: K: Ca	Absorbancia del titanio con corrector			
	Aluminio (500 ppm)	Hierro (500 ppm)	Estroncio (500 ppm)	Lantano (500 ppm)
1: 0: 0: 0: 0: 0	0.028	0.035	0.030	0.026
1: 5: 2: 1: 4: 0	0.029	0.038	0.028	0.026
1: 5: 5: 5: 4: 0	0.029	0.036	0.030	0.025
1: 10: 2: 1: 4: 0	0.028	0.036	0.032	0.027
1: 10: 5: 1: 4: 0	0.029	0.036	0.028	0.026
1: 15: 2: 1: 4: 0	0.028	0.036	0.031	0.026
1: 15: 2: 3: 4: 0	0.030	0.035	0.030	0.025
1: 15: 5: 1: 4: 0	0.028	0.035	0.029	0.024
1: 20: 2: 1: 4: 0	0.028	0.035	0.028	0.028
1: 25: 2: 1: 4: 0	0.028	0.035	0.032	0.026
1: 20: 15: 30: 0: 20	0.027	0.034	0.030	0.025
1: 25: 15: 30: 0: 20	0.027	0.034	0.030	0.025
1: 35: 15: 30: 0: 20	0.026	0.034	0.030	0.025
1: 35: 15: 30: 0: 30	0.029	0.033	0.028	0.026
1: 35: 15: 40: 0: 20	0.027	0.033	0.028	0.026
1: 40: 15: 30: 0: 20	0.028	0.034	0.030	0.025

TABLA III

Determinación y recuperación de titanio en granitos en presencia de 500 ppm de aluminio

Muestra ^a	Muestra disgregada (gr)	Titanio ^b encontrado (ppm)	TiO ₂ en muestras (%)	Titanio añadido (ppm)	Titanio encontrado	
					(ppm)	(%)
G-1 ₁	0.5364	4.2	0.82	2.0	6.5	104.8
G-1 ₂	0.5269	4.0	0.79	2.0	6.0	100
G-2 ₁	0.5002	0.6	0.12	2.0	2.7	103.8
G-2 ₂	0.5048	0.6	0.12	2.0	2.7	100
G-3 ₁	0.5025	3.1	0.64	2.0	5.4	105.9
G-3 ₂	0.5005	3.1	0.65	2.0	5.3	103.9
G-4 ₁	0.5037	2.6	0.54	2.0	4.3	93.5
G-4 ₂	0.5083	2.7	0.55	2.0	4.4	93.6
G-5	0.5071	3.2	0.66	2.0	5.5	105.8
G-6	0.5099	3.7	0.76	2.0	5.6	98.2
G-7	0.5052	3.6	0.74	2.0	5.4	96.4
G-8	0.5217	2.8	0.58	2.0	4.8	100

^a Los números indican muestras diferentes. Los subíndices indican dos pesadas diferentes de una misma muestra.

^b Para todas las muestras se tomaron alícuotas de 20 ml.

comprobar sus influencias mútuas sobre la absorción atómica del titanio y la corrección de las mismas por medio de aluminio, estroncio, hierro y lantano (Tabla II). Los resultados obtenidos muestran que cualquiera de estas cuatro sustancias pueden ser adecuadas para la eliminación de interferencias en la determinación de titanio por espectrofotometría de absorción atómica, cuando las muestras y patrones se igualan en concentración de corrector.

como corrector es de relativamente buena exactitud, con recuperaciones comprendidas entre 93,5 y 105,9%. Cuando se utiliza, en la determinación de titanio, lantano (79,1-96,8%), estroncio (70,8-115,1%) o hierro (96,9-117,7%), como correctores de influencias, los resultados indican que sus precisiones no son buenas, tal como se desprende de los valores de recuperación obtenidos para estos correctores y dados entre paréntesis.

Determinación de titanio en granitos

Se ha determinado titanio en granitos por el método propuesto obteniéndose los resultados detallados en la Tabla III. Los resultados obtenidos para el porcentaje de TiO₂ oscila para las muestras analizadas entre 0,5 y 0,8%, excepto para la muestra G-2 que es de 0,12%, la cual procede de otro lugar. En las dos últimas columnas de la tabla se recogen los resultados obtenidos para la recuperación de titanio, cuando se adicionan 2 ppm de titanio a las alícuotas en las que se determina el titanio. Los datos que se obtienen reflejan que el método utilizando aluminio

Determinación de titanio en ampelitas

De acuerdo con los procedimientos descritos en la parte experimental, se han analizado muestras de ampelitas en presencia de 500 ppm de lantano. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla IV. De los mismos se deduce que excepto la muestra A-1 (que corresponde a la del horizonte superior) el contenido en TiO₂ es muy parecido, del orden de 0,3%, aunque la muestra A-4, contiene un porcentaje menor que las otras dos, puesto que corresponde a una ampelita con menor contenido de materia orgánica y que está situada en el horizonte inferior. Por

TABLA IV

Determinación y recuperación de titanio en ampelitas en presencia de 500 ppm de lantano

Muestra ^a	Muestra disgregada (gr)	Titanio encontrado ^b (ppm)	TiO ₂ en muestras (%)	Titanio añadido (ppm)	Titanio recuperado	
					(ppm)	(%)
A-1	1.0000	8.1	0.85	2.0	10.3	102
A-2	1.0000	2.8	0.29	2.0	4.7	79.9
A-3	1.0000	3.0	0.31	2.0	5.1	102
A-4	1.0000	2.0	0.21	2.0	3.8	95

^a Los números indican muestras diferentes.

^b Para las cuatro muestras se tomaron alícuotas de 15 ml.

TABLA V

Determinación y recuperación de titanio en anfíbolitas en presencia de 500 ppm de estroncio

Muestra ^a	Muestra disgregada (gr)	Titanio encontrado ^b (ppm)	TiO ₂ en muestras (%)	Titanio añadido (ppm)	Titanio recuperado	
					(ppm)	(%)
AF-1	1.0199	7.95	0.81	1.0	8.97	101.9
AF-2	1.0441	5.55	0.55	1.0	6.60	101
AF-3	1.0410	5.75	0.58	1.0	6.60	101

^a Los números indican que son muestras diferentes.

^b Para las muestras se tomaron alícuotas de 20 ml.

otro lado las recuperaciones de titanio, obtenidas a partir de la adición de 2 ppm de titanio a las alícuotas en las que se determina el titanio, indican que el método utilizado lantano como agente corrector de las interferencias es de buena precisión, al estar comprendidos entre 95-102%. Cuando se utilizan estroncio, hierro o aluminio las recuperaciones obtenidas son 110-116%, 109,3-119,4% ó 112,2-131,9%, respectivamente.

Determinación de titanio en anfíbolitas

Se ha determinado titanio en varias anfíbolitas, eliminando las interferencias por medio de 500 ppm de estroncio. Los valores obtenidos para los porcentajes de TiO₂ se detallan en la Tabla V. Del mismo modo que en los análisis anteriores se ha efectuado la recuperación del titanio, añadiendo a las alícuotas en las que se determina el titanio 1 ppm de este elemento. Los resultados obtenidos se detallan en las dos últimas columnas de esta tabla e indican que la precisión del método utilizando estroncio

como agente corrector de interferencias en estas muestras, es bastante buena, al estar comprendidas entre el 101 y 102%. Cuando se usan las otras sustancias como correctores las recuperaciones están comprendidas entre 76,9 y 110%, (lantano), 70,4 y 130,8 (aluminio) ó 87,1 y 129,4 (hierro), por lo que la precisión no es buena con estos correctores.

BIBLIOGRAFIA

1. SVERRE, H. O.; *Anal. Chim. Acta*, **46**, 225 (1969).
2. BOAR, P. L. e INGRAM, L. K.; *Analyst*, **95**, 124 (1970).
3. VAN LOON, J. C. y PARISSIS, C. M.; *Analyst*, **94**, 1057 (1969).
4. MEDLIN, J. H.; SUHR, N. H. y BODKIN, J. B.; *Atom. Absorp. Newslett.*, **8**, 25 (1969).
5. BOND, A. M.; *Anal. Chem.*, **42**, 932 (1970).
6. MOSTYN, R. A. y CUNNINGHAM, A. F.; *Atom. Absorp. Newslett.*, **6**, 86 (1976).
7. WILLIS, J. B.; *Appl. Opt.*, **7**, 1295 (1968).
8. PANDAY, V. K.; *Anal. Chim. Acta*, **57**, 31 (1971).