

2 Ej. No 12

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SEMIMICRO ANALISIS DE SILICATOS

T E S I S

LETICIA LOMAS ROMERO

QUIMICO

1984



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.

INDICE

	Paq.
I.- INTRODUCCION	1
II.- GENERALIDADES	2
1.- Generalidades de minerales	2
2.- Silicatos	3
2.1 Estructura de Silicatos	4
3.- Análisis de minerales y rocas de silicatos	5
3.1 Constituyentes a determinar	6
3.2 La escala del análisis	7
3.3 Diagrama esquemático propuesto	8
4.- Descomposición de muestra	9
4.1 Generalidades	9
4.2 Descomposición con ácidos	11
4.2.1 Con HF	
4.2.2 Con H_2SO_4	13
4.2.3 Con HCl	
4.2.4 Con HNO_3	13
4.2.5 Con $HClO_4$	14
4.2.6 Con otros ácidos	15
4.3 Descomposición por fusión	15
4.3.1 Con carbonato de sodio	
4.3.2 Con carbonato de potasio	16
4.3.3 Con hidróxidos de sodio y potasio	
4.3.4 Con peróxido de sodio	17
4.3.5 Con borax y óxido bórico	18

	Pag.
4.3.6 Con piro sulfato de potasio	
4.4 Descómposición por otros métodos.	19
5.- Aplicación de la Espectrofotometría de Absorción Atómica.	19
5.1 Introducción	19
5.2 Desarrollo Histórico	20
5.3 Fundamento teórico	21
5.4 Instrumental	25
5.4.1 Fuentes de energía	29
5.4.2 Sistema atomizador-quemador	31
5.4.3 Mecheros de premezcla y llama tipo laminar	33
5.5 Sistema selector de la radiación	34
5.6 Sistema detector	34
5.7 Interferencias	34
III.- PARTE EXPERIMENTAL	38
Primera porción de muestra.	
1.- Tratamiento: fusión alcalina	40
2.- Sílice	41
3.- Sílice residual	42
4.- Métodos para sílice	42
4.1 Métodos para calcio	60
Segunda porción de muestra	
1.- Tratamiento: Disolución ácida	67
2.- Métodos para sodio y potasio	69

	Paq.
3.- Métodos para fosforo	74
4.- Métodos para manganeso	78
5.- Métodos para fierro	83
6.- Métodos para titanio	92
7.- Método para bióxido de carbono	97
8.- Método para Espectrofotometría de Absorción Atómica	100
8.1 Esquema general del método propuesto	102
8.2 Método para aluminio	105
8.3 Método para calcio	106
8.4 Método para magnesio	108
9.- Calculos	111
10.- Curvas de calibrado	113
11.- Resultados (Tabla)	120
IV.- CONCLUSIONES	122
V.- BIBLIOGRAFÍA	123

I.- INTRODUCCION.

El análisis de los minerales de silicatos y rocas para encontrar muchos o pocos elementos es muy importante en Geoquímica, Petrología y Cerámica. El método de descomposición depende de la naturaleza del material, del propósito del análisis y del procedimiento que será usado.

El objetivo que se persigue en el presente trabajo es encontrar un método completo semimicroquímico, rápido y sencillo para el análisis de muchos elementos en silicatos.

Se revisan técnicas seguidas para la preparación de soluciones y así llevar a cabo el análisis, como también diversas determinaciones, y se explican las razones de haber seleccionado éstas. Se incluyen técnicas como Absorción Atómica Espectrométrica, en la determinación de algunos elementos.

Para el análisis de rocas, el peso que se toma debe ser tal, que realmente sea una muestra representativa del total de la que está triturada (1), se tiene en cuenta que éstas son por lo general heterogéneas y están constituidas, muchas veces, por partículas muy irregulares, por lo que se requiere un peso de muestra mínimo, para que se cumpla con la ley de probabilidades, y para que estén presentes todos los constituyentes que se pretenden analizar.

En un análisis microquímico, se requiere material especializado, así como aparatos sumamente sensibles.

En el esquema propuesto, se elabora con un material usual en el laboratorio así como también que los reactivos sean fáciles de obtener.

II.- GENERALIDADES.

1 - GENERALIDADES DE MINERALES.

El exterior de la tierra esta constituido por cuerpos sólidos, líquidos e inclusiones gaseosas. Los sólidos se llaman comunmente rocas. A los componentes de las rocas se les llama minerales. Los minerales se hallan en forma diversa en la naturaleza, y pueden estar bien cristalizados, es decir, poseer forma externa definida, limitada por superficies planas naturales.

Se puede definir un mineral como una sustancia que aparece en la naturaleza con una composición química característica y una estructura cristalina, generalmente definida, que a veces se expresa en formas o contornos externos geométricos.

La mayoría de los minerales son de carácter inorgánico, y son o bien elementos, o combinaciones de elementos, es decir, compuestos químicos. La mayoría de las sustancias sólidas, ya sea que se formen en la naturaleza o en el laboratorio, tienen una ordenación interna definida de sus átomos constituyentes, que se denomina estructura cristalina.

En condiciones de formación favorables, las sustancias cristalinas se desarrollan en forma de sólidos limitados por superficies planas naturales, y se denominan cristales. Las superficies planas naturales se conocen como planos cristalinos. Las masas o agregados cristalinos se componen de granos irregulares o partículas, cada uno de los cuales posee una estructura interna ordenada, cuando los sólidos -

carecen de una ordenación interna de sus átomos, se llaman no cristalinos o amorfos.

Las diversas propiedades de las sustancias cristalinas varían generalmente con la dirección, mientras que en los sólidos amorfos las propiedades son las mismas en todas direcciones. En el estudio de la estructura cristalina basado en el ordenamiento interno de los átomos, son los métodos de Rayos X los de mayor importancia. Muchos minerales son excelentes cristales.

2.- SILICATOS.

Este grupo contiene un gran número de minerales.

La composición química de la mayoría de estos minerales es muy compleja. El radical del grupo de los silicatos varía mucho, tienen los siguientes radicales: SiO_3 , SiO_4 , Si_3O_8 , Si_3O_{10} , Si_4O_{11} , etc. Los silicatos se interpretaron como sales de varios ácidos silícicos hipotéticos, todos los cuales derivan del ácido ortosilícico (H_4SiO_4). Al perder una molécula de agua, se forma el ácido metasilícico - - - (H_2SiO_3). Si diversas moléculas de estos ácidos pierden agua, se forman ácidos más complejos. Modernamente se ha descartado esta interpretación de la composición de los silicatos.

Se emplea el término metasilicato y ortosilicato para las composiciones cuyos radicales sean SiO_3 y SiO_4 respectivamente. La interpretación actual se ha conseguido por el estudio de las estructuras cristalinas de estos compuestos.

2.1 Estructura de los silicatos.

Gracias a los Rayos X se han estudiado las estructuras de un gran número de silicatos. Los estudios han demostrado, que invariablemente, el átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno. Estos átomos de oxígeno están colocados simétricamente a distancias iguales, formando las esquinas de un tetraedro regular, a distancias diferentes, formando un tetraedro ligeramente alterado. La distancia Si-O no se desvía más que un pequeño tanto por ciento del valor de 1.62 Å.

Este tetraedro de SiO_4 , aparentemente es la unidad fundamental de todos los silicatos. Aparece independiente, o en grupos formados por la participación de uno o más átomos de oxígeno en los tetraedros adyacentes. Los ortosilicatos tienen grupos de SiO_4 independientes fig. 1 unidos por los átomos o iones positivos. Cada ión de $(\text{SiO}_4)^{-4}$ necesita cuatro valencias de metal positivas, tales como Mg_2SiO_4 , etc. Como ejemplos de minerales con esta estructura, podemos mencionar al olivino, circón, granate y topacio.

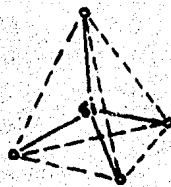


fig. 1

Realmente, los átomos de oxígeno tienen aproximadamente cinco veces el tamaño de los de silicio; el átomo independiente de silicio ocupa el centro de cuatro átomos de oxígeno que forman el tetraedro (2), dos tetraedros de SiO_4 pueden estar enlazados juntos, compartiendo en

común un átomo de oxígeno, siendo Si_2O_7 , etc.

3.- ANALISIS DE MINERALES Y ROCAS DE SILICATOS.

Los análisis químicos de minerales y rocas de silicatos, aparecen muy en voga desde el siglo XVIII y fueron tema favorito en grandes trabajos de Química en la última mitad del siglo XIX, nombres famosos como Berzelius, Wöhler, Rose, Klaproth y Scheele, llevan en sucesión directa a Washington, Clarke, Hillebrand, Lundell y Groves, a quienes les debemos los métodos "clásicos" de análisis de rocas y minerales, usados ampliamente (3).

Tales métodos son demasiado tardados, para realizar la cantidad de análisis necesarios hoy en día. A principios de 1947 se proponen varios esquemas analíticos "rápidos", como los propuestos por Hedin, Shapiro y Brannock (4), Corey y Jackson (5), J.D. Riley (6) y otros, en los que como característica, la gravimetría es mínima y hacen énfasis en métodos espectrofotométricos, fluorométricos y volumétricos. Todos estos esquemas son adaptaciones del esquema clásico y emplean muchas de sus características, incluyendo la necesidad de efectuar ciertas separaciones. Desde 1960, se han hecho muchos trabajos incluyendo la determinación simultánea de varios constituyentes, mediante métodos instrumentales físicoquímicos, como son: emisión óptica, fluorescencia de Rayos X y más recientemente espectroscopía de absorción atómica. Los autores de nuevos esquemas hacen énfasis de que la exactitud obtenida en la determinación de los principales componentes, no es comparable con la de los métodos "clásicos", pero que son capaces de dar resultados enteramente adecuados para rutina de análisis, en --

un gran número de muestras. Se hace incapie en estos nuevos esquemas, porque son indicativos de los cambios en métodos de análisis de rocas y minerales.

3.1 Constituyentes a determinar.

En minerales y rocas practicamente se determinan entre 13 y 18 - constituyentes, para un análisis de rocas "completo" de los cuales: -- SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , H_2O^- , H_2O^+ , TiO_2 , MnO , - P_2O_5 y CO_2 son los mas comunmente determinados y C, F, Cl, S totales - son menos frecuentes.

La razón principal de su elección, es que muchos de ellos se requieren para calculos normativos y por conveniencia al comparar un análisis con otro (7,8). Una razón menos importante es el hecho de que el porcentaje de los constituyentes, da un total aproximado de 100% -- para muchos minerales y rocas de silicatos.

Hillebrand (9) da un intervalo permisible en cuanto a la variación en la suma de un análisis convencional "completo", siendo este de 99.75- 100.5% prefiere un total mayor a 100% a uno que fuera menor, -- porque serfan inevitables posibles errores debido a blancos acumulados durante el análisis.

Una suma de porcentaje muy alta o muy baja, claramente es un indicio de resultados equivocados.

El intervalo permitido para análisis hechos por metodos "rapidos", generalmente es de 99.9-101.0% (3).

3.2 La escala del análisis.

Una consideración importante en análisis químicos es la cantidad de la muestra. De los más significativos avances en análisis químicos, ha sido el continuo desarrollo de métodos que permiten el análisis de muestras pequeñas y la determinación de constituyentes en porcentajes bajos.

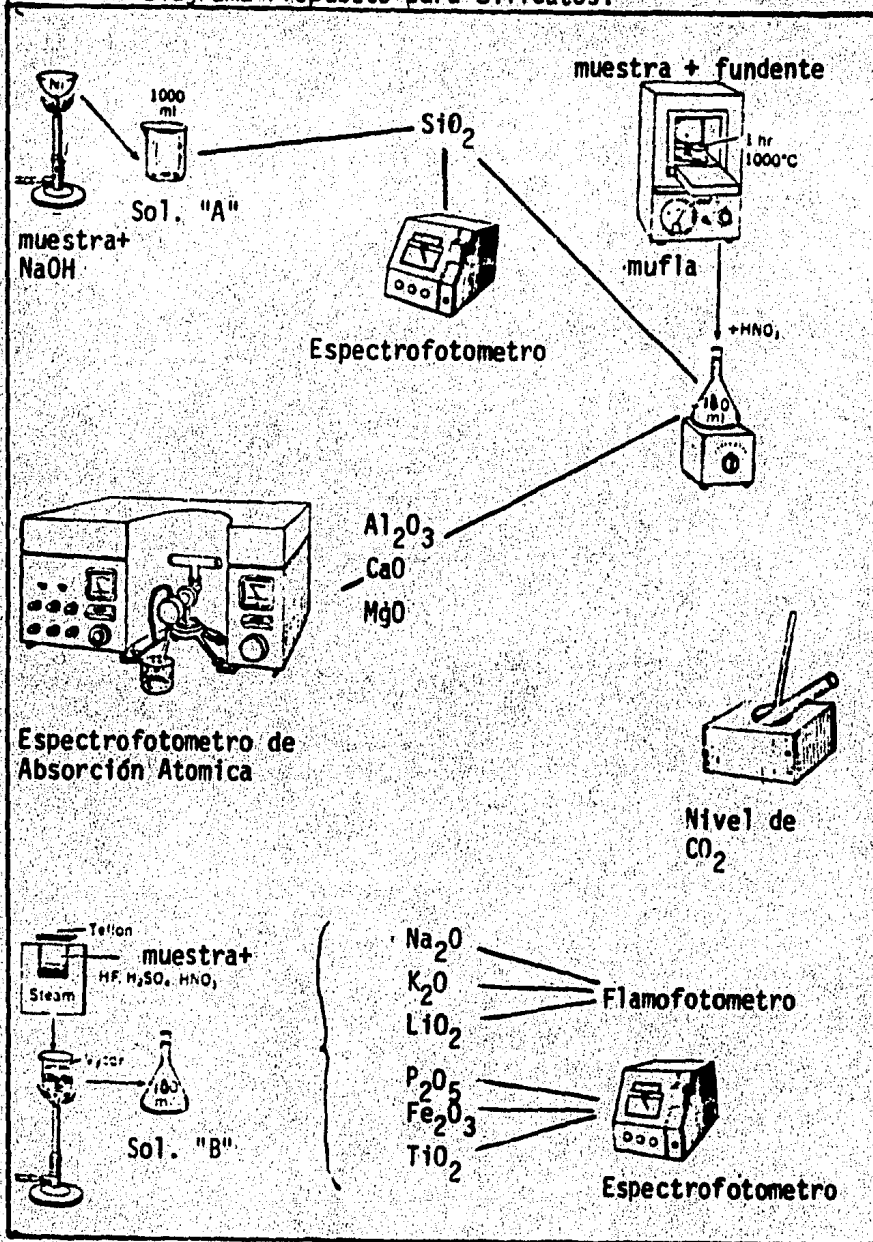
Las cantidades de muestra se definen como sigue:

macro > 0.1g (usualmente < 1g).
meso (semimicro) 0.1-0.01g
micro 0.01-0.001g
submicro (ultramicro) < 0.001g

En el presente trabajo se utilizan en las determinaciones cantidades de muestra, correspondientes al llamado intervalo meso (semimicro), según la clasificación anterior (10).

3.3 Diagrama esquemático propuesto para el análisis de rocas de silicatos.

Diagrama Propuesto para Silicatos.



4.- DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA

4.1 Generalidades.

Esta es una selección que debe hacerse con mucho cuidado, porque es una etapa importante del subsecuente trabajo analítico, y ayuda a eliminar pasos innecesarios.

La elección del método y las ventajas de este, se basan en la naturaleza de la muestra y el tipo de análisis que se requiera. Debe tenerse en mente que la roca es una mezcla de minerales, y dependiendo del objetivo final del análisis, una descomposición efectiva no necesariamente implica descomposición completa, aunque el analista cuidadoso, considera que los dos términos son sinónimos.

La introducción de grandes cantidades de reactivos, puede ser un problema en las siguientes etapas del análisis.

Los métodos de descomposición se pueden dividir en tres grupos:

1) Descomposición por ácidos: ya sean oxidantes (HNO_3 , HClO_4 , -- H_2SO_4 concentrado y caliente) y no-oxidantes (HCl , HF , H_3PO_4 , HBr , -- H_2SO_4 diluido y HClO_4 diluido).

2) Descomposición por fundentes: ya sea por fusión con fundentes ácidos, compuestos alcalinos o por sinterización.

3) Descomposición por otros medios: como bombas, en tubos sellados o por cloración.

Los fundentes ácidos incluyen los bisulfatos, piro-sulfatos y - -

fluoruros de ácido; las pérdidas que ocurren durante las fusiones con estos fundentes resultan de las mismas condiciones generales, eso causa pérdidas de soluciones ácidas.

Los hidróxidos, peróxidos, carbonatos y boratos son los fundentes básicos mas comunes y es menos peligrosa la pérdida por volatilización durante las fusiones.

A temperaturas de fusión, los peróxidos alcalinos son oxidantes muy poderosos. La oxidación ocurre durante la fusión con carbonatos alcalinos principalmente, llevando los elementos a un contacto mas íntimo con el aire; los bisulfatos tienen un poder oxidante mas restringido. Una ventaja adicional en el uso de fundente, es que el color de la pasta en ocasiones indica la presencia de ciertos constituyentes.

Los métodos especializados que se describirán mas adelante, se usan cuando otros métodos fallan, ellos tienen tambien ciertas ventajas.

Muchas rocas y minerales son solubilizados en ácidos como los carbonatos, fosfatos, sulfatos y muchos sulfuros, cloruros y boratos; los óxidos se disuelven mas rapidamente con ácidos no-oxidantes.

Los silicatos contienen una proporción alta de bases como calcio, se descomponen por ácidos fuertes, como HCl, pero no así los minerales de naturaleza ácida con mucho Al o Fe³⁺ presente; se espera una descomposición completa con mezcla de HCl, HNO₃, H₂SO₄ y HClO₄.

El HF descompone efectivamente muchos aluminosilicatos, como - -

Kianita, Berilo, Circón y Tourmalina, que son atacados por ácidos y -- fundentes comunes, operando a temperaturas y presiones normales.

4.2 DESCOMPOSICION CON ACIDOS

4.2.1 Con ácido fluorhídrico.

El uso del ácido fluorhídrico es preferido en análisis de silicatos, y son solo algunos los silicatos que no se descomponen completamente por éste.

La descomposición de rocas y minerales a temperatura ambiente -- con HF en presencia de un agente oxidante, es la base de un método para la determinación de fierro ferroso; la máxima descomposición se alcanza en 12 horas.

El ácido usado en el laboratorio es HF aproximadamente al 48% -- (w/w), con una molaridad y gravidez específica de aproximadamente 29.0 y 0.19 respectivamente. Es necesario tener todo el tiempo precaución; este ácido es venenoso y el contacto de la piel con el ácido concentrado y caliente produce irritaciones, manchas y despues dolorosas úlceras de color amarillo, que requieren tratamiento médico inmediato.

Se recomienda lavar vigorosamente el área afectada con agua fría, como un tratamiento preliminar.

Algunos investigadores (11) indican que hay una pérdida no detectable de Si que ocurre cuando el SiO_2 se descompone con HF, aún a -- 100°C ; solo una pequeña cantidad se pierde inicialmente, cuando la solución de ácido fluorosilícico es evaporada a un pequeño volumen (se -

pierden 0.2 mg de SiO_2 de 46 mg de SiO_2 presente, cuando una solución de HF 1:3 se evapora de 25 ml a 2 ml a 100°C). Esta es la base de un esquema analítico, en el que la muestra se disuelve con HF y diferentes alícuotas son tomadas para la subsecuente determinación de varios constituyentes.

Cuando las soluciones se llevan a sequedad o a vapores de un ácido de alto punto de ebullición, la pérdida de Si es cuantitativa.

El ácido nunca debe agregarse directamente al polvo seco, como SiO_2 deshidratada y calcinada, porque el peligro de pérdida se debe a la rapidez de reacción. La muestra debe humedecerse con agua y el ácido agregarse con mucho cuidado, manteniendo tapado el recipiente sin calentar, hasta que la reacción inicial termine.

La reacción puede estar acompañada por la generación de mucho calor y alto contenido de material silíceo, como arena de vidrio, la cual se disuelve sin necesidad de calentar adicionalmente.

El HF rara vez se usa solo, porque es necesario expulsar las últimas trazas de fluor de la solución o residuo y juntos, el H_2SO_4 y HClO_4 se usan para este propósito.

El ácido perclórico tiene una ventaja sobre el ácido sulfúrico porque casi todos los percloratos son fácilmente solubles; la formación de sulfatos insolubles podría ser muy problemática en el subsecuente trabajo analítico, o bien impedir la expulsión de fluor residual. El H_2SO_4 es más efectivo para eliminar dicho fluor. Mezclas de HF con HCl o HNO_3 también se usan para este fin.

4.2.2 Con ácido sulfúrico.

El H_2SO_4 solo, se usa relativamente poco, para descomponer rocas y minerales, principalmente por la formación de sulfatos insolubles, - que en ocasiones son muy difíciles de disolver. En forma concentrada, es oxidante por naturaleza y así muchos óxidos no se descomponen por - este. Como mezcla con otros, por ejemplo HF, se usa mucho para estos - fines.

Por su alto punto de ebullición (aprox. $340^\circ C$ para el ácido a -- 96%) facilita la expulsión de muchos otros compuestos volátiles, inclu- yendo fluor.

4.2.3 Con ácido clorhídrico.

El HCl aproximadamente 37% (w/w) en solución 12 M tiene una gra- vedad específica de 1.19, es probablemente el haluro de ácido más co- munmente usado.

Como se mencionó antes, el HCl descompone silicatos con alta pro- porción de bases fuertes o ligeramente fuertes, como calcio, materia- les de baja proporción de sílice, para formar cloruros con los catio- nes presentes y liberar sílice como una suspensión hidratada.

4.2.4 Con ácido nítrico.

La descomposición de sulfuros, con oxidación de el sulfuro a - - persulfato, es la aplicación más común del HNO_3 como un oxidante fuer- te, con o sin la adición de bromo, en análisis de rocas y minerales.

El HNO_3 se usa más frecuentemente en unión con otros ácidos. Es siempre usado en muestras desconocidas o que contengan material orgánico que pueda oxidarse, antes de agregar HClO_4 . La mezcla de HNO_3 y HF es efectiva en muchos minerales.

4.2.5 Con ácido perclórico.

La solubilidad muy general de los percloratos (con la notable excepción de percloratos de K, Rb y Cs), favorece el uso de HClO_4 para descomposiciones, y ha reemplazado al H_2SO_4 en popularidad, aún cuando en ocasiones el último es más efectivo.

Es uno de los ácidos fuertes más conocidos, y mientras no oxida en estado diluido caliente o frío, es un oxidante poderoso cuando está concentrado y caliente.

Mezclas de H_2SO_4 y HClO_4 concentrados y en caliente, poseen un gran poder oxidante, equivalente al HClO_4 anhidro. Por el poder oxidante del ácido perclórico, debe usarse con mucho cuidado, evitándose así muchos accidentes. El contacto con el ácido hirviendo y concentrado o sus vapores calientes, con materia orgánica o inorgánica fácilmente oxidable puede provocar reacciones explosivas, y algunas de estas reacciones se sabe, han ocurrido también en frío; se recomienda el uso de HNO_3 como oxidante preliminar, antes de que se eleve la temperatura más de 100°C .

Muchos minerales de silicatos se pueden descomponer con HClO_4 concentrado y caliente, con la subsecuente separación y deshidratación

de sílice.

Cuando la muestra en solución se evapora a sequedad, el exceso de fluor es expulsado y el residuo calcinado a aproximadamente 550°C se presenta la descomposición térmica de percloratos, resultando una mezcla de cloruros (alcalis), cloruros básicos (tierras alcalinas) y óxidos. El HClO_4 se encuentra disponible en concentraciones de 60% y 72% (w/w). El ácido al 72% con gravedad específica de 1.67 y aproximadamente 12M, ebulle a 200°C.

4.2.6 Con otros ácidos.

El ácido fosfórico a 85% (w/w) se usa frecuentemente para descomponer óxidos, aún la cromita se disuelve eventualmente. La formación de complejos piro y petafosforicos a temperaturas altas, ayuda a la disolución. Ciertos investigadores (3) usan una mezcla de ácido fosfórico y pirofosfato de sodio para disolver minerales como, Biotita, Cromita, Olivino y Bauxita, o bien minerales de Mn y Fe.

4.3 DESCOMPOSICION POR FUSION

4.3.1 Con carbonato de Sodio.

El Na_2CO_3 anhidro es el fundente alcalino más comunmente usado. Descompone silicatos, óxidos, sulfatos, fosfatos, fluoruros y carbonatos, ya sea por la formación de un compuesto definido (silicato, vanadato, aluminato, cromato) o para ayudar a que sea más fácil el ataque por ácidos.

Las fusiones pueden hacerse en crisol de platino o aleaciones --

de este, usualmente se requiere una temperatura de 1000 a 1200°C. El grado de oxidación que ocurre durante la fusión con fundentes alcalinos, se incrementa añadiendo una pequeña cantidad de un oxidante al fundente.

Una mezcla de Na_2CO_3 y KNO_3 (2:1 a 4:1) en ocasiones es usada como un fundente alcalino oxidante, generalmente para la descomposición de sulfuros, arsenuros y sustancias reductantes similares; la proporción de KNO_3 no debe ser mayor porque dañarfa el crisol de platino.

El Na_2O_2 es un sustituto aceptable del KNO_3 y no crea problemas durante la fusión; en muchas ocasiones se emplea como una mezcla de una pequeña cantidad de Na_2O_2 con Na_2CO_3 .

4.3.2 Con carbonato de potasio.

Debido a que el K_2CO_3 es mas higroscópico que el Na_2CO_3 (se puede deshidratar inmediatamente antes de usarse), se usa menos frecuentemente, excepto cuando las sales potásicas de fusión de algunos elementos son más solubles que las correspondientes sales de sodio. De acuerdo a Hoffman y Lundell, la pasta de fusión de K_2CO_3 de una muestra con mucho SiO_2 y elementos que formen carbonatos insolubles (Ca, Pb, Mg), se desintegran mas rápido en agua caliente. Una desventaja del uso del K_2CO_3 es la adición a la solución de una gran gran cantidad de sales de potasio, que tienden a contaminar mas rápidamente los precipitados que los de sodio (12).

4.3.3 Con hidróxidos de sodio y potasio.

Los hidróxidos de sodio y potasio son fundentes alcalinos muy -- fuertes, por lo que son usados solo bajo circunstancias especiales. -- Esto es debido, en parte al hecho de que las fusiones no se pueden ha- cer en crisoles de platino, se recurre a la plata y níquel (abajo de - 500°C), ya que estos hidróxidos no son fáciles de conseguir en estado_ puro, como los otros fundentes.

Otra desventaja, para que al añadir KOH a la solución aumentarfa la cantidad de sales de potasio.

Estos compuestos tienden a formar espuma y salpicar cuando se ca- lientan, por su naturaleza higroscópica; para evitarlo, se permite -- que se enfríe y se continúa con la fusión de muestra. En la prepara- ción de muestra-solución usada para la determinación de SiO_2 y Al_2O_3 - en el esquema analítico de Shapiro y Brannock, se agregan 5 ml de solu- ción de NaOH al 50% (aproximadamente 1.5g) al crisol de níquel y se -- evapora a sequedad en baño de arena; la muestra se agrega entonces a la fusión hecha. Otra forma de hacerlo es colocar por separado la mues- tra y el NaOH sobre un lado del fondo del crisol de níquel; el crisol_ se coloca sobre un mechero de gas, a un ángulo suficiente para mante- ner separados la muestra y el NaOH, hasta que se derritan, despues el_ crisol se coloca en forma vertical y se continúa la fusión.

4.3.4 Con peróxido de sodio.

El Na_2O_2 es un oxidante y fundente poderoso, no se usa mucho en_ análisis de rocas, porque es difícil conseguir el recipiente adecuado, donde se efectúe la fusión y que no sea contaminado seriamente por la_

muestra que se va a analizar.

Tambien por su naturaleza muy higroscópica, que dificulta un poco su manejo, pero, si se obtiene en grado reactivo no es mayor el problema. Al efectuar las fusiones en platino a 600-700°C, este se ve atacado seriamente a esa temperatura aunque, puede usarse si el crisol es primero protegido con una delgada capa de carbonato de sodio fundido y la fusión se efectúa rapidamente, a temperatura tan baja, como sea posible. Usualmente la fusión hecha en crisoles de niquel o fierro, esta acompañada de contaminantes debidos a los constituyentes del crisol.

4.3.5 Con borax y óxido bórico.

El borax (tetraborato de sodio) y el óxido bórico son fundentes alcalinos y ácidos respectivamente, se usan poco.

Una desventaja del borax, comparado con el óxido bórico es que aumenta la cantidad de sales de sodio al análisis, pero Hillebrand (9) considera que es mejor fundente que el ácido bórico, si no se van a determinar los alcalis en la muestra. Se puede mencionar, el desacuerdo en el uso del ácido bórico en la fusión, para la determinación de SiO_2 en muestras que contienen fluor. De acuerdo a ciertas investigaciones, se dice que la perdida de sílice ocurre cuando la muestra es fundida con óxido bórico o con Na_2CO_3 (3).

4.3.6 Con piro sulfato de potasio.

El piro sulfato de potasio es un fundente mas efectivo que el de

sodio, porque el último tiende a perder SO_3 mas rápido y entonces reduce su efectividad.

El piro sulfato de potasio encuentra uso particular, para la fusión de óxidos del grupo R_2O_3 . Los piro sulfatos son particularmente efectivos con óxidos y menos efectivos con silicatos (el curzo y opalo son insolubles en piro sulfato de sodio y la fusión con este fundente, es usada para separarlos de los silicatos en una roca).

4.4 DESCOMPOSICION POR OTROS METODOS.

4.4.1 Por tubos sellados.

Los ácidos mencionados atacan con dificultad minerales solubles a temperaturas y presiones altas, en tubos de vidrio sellados, este método se usa poco en análisis de rocas y minerales, aunque la oxidación de compuestos orgánicos, se hace por este método. (3)

5.- APLICACION DE LA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA AL ANALISIS DE MINERALES.

5.1 Introducción.

La necesidad imperiosa de disponer de métodos analíticos que per

mitan, por un lado una mayor sensibilidad y, por otro, la mayor exactitud posible compatible con la rapidez exigida, para el análisis de minerales, ha hecho que los métodos basados en los fenómenos de emisión y absorción de una radiación de diversas zonas que constituye el espectro magnético, principalmente en las del visible, ultravioleta, adquiere una importancia de tal magnitud que prácticamente el 90% de los análisis realizados en un moderno laboratorio se basan en estas técnicas.

5.2 Desarrollo Histórico.

El fundamento de estos fenómenos se expone en los trabajos de -- Bourguer y Lambert, del siglo XVIII, siendo Beer y Bernard (13) los -- que establecen la Ley general que rige los fenómenos de absorción de -- las radiaciones luminosas:

$$I = I_0 e^{-ac}$$

Siendo: I , la intensidad de la radiación transmitida después de -- atravesar una zona de absorción de espesor l ocupada por una sustancia cuyo coeficiente de absorción es a , I_0 , la intensidad de la radiación -- inicial emitida, y c , la concentración molar de la sustancia que ocupa la zona de absorción.

La evolución del instrumental para la aplicación práctica de esta teoría, desde un punto de vista analítico, va desde los clásicos -- colorímetros visuales, pasando por los de filtro, hasta los espectrofotómetros de hoy en día, haciendo uso de la absorción debida a compuestos moleculares.

Sin embargo es Walsh (14) quien, basandose en el ya conocido fenómeno de la reversibilidad de ciertas líneas espectrales descubierto hace casi dos siglos (rayos de Fraunhofer), hace aplicación de este hecho dentro del campo del análisis químico, dando lugar a la técnica denominada de absorción atómica, basada en la propiedad que poseen los átomos libres de absorber algunas de las líneas de su propio espectro de emisión.

Independientemente, Alkemade y Milatz (15) presentan trabajos -- análogos, basandose en este mismo fenómeno.

5.3 Fundamento Teórico.

Según el modelo atómico de Bohr, los electrones que constituyen un átomo, ocupan orbitas alrededor de su núcleo cargado positivamente. Se sabe que si a esos electrones se les suministra una cierta energía, pueden pasar a ocupar orbitas mas alejadas de su núcleo (estado excitado inestable) y al regresar a su posición primitiva, de menor energía (estado fundamental), emiten la energía extra almacenada en forma de radiación, pudiendo realizar el regreso a su órbita inicial, bien directamente o pasando a través de una serie de niveles energéticos intermedios.

El conjunto total de las radiaciones emitidas a que da lugar este proceso constituye el espectro de emisión característico de cada átomo.

Para explicar satisfactoriamente la emisión de la energía radiante, Plank introdujo la teoría del "quantum" que postula que la energía

radiante es emitida discontinuamente en forma de unidades fundamentales denominadas "quanto", y que esta energía "E" es proporcional a la frecuencia de la radiación emitida:

$$E = h\nu$$

donde: h es la constante de Planck 6.62×10^{-27} ergios/seg. y ν es la frecuencia de la radiación emitida en vibraciones por segundo.

Así pues, cada especie de átomos solamente puede existir en determinados estados excitados, cada uno de los cuales posee una energía perfectamente definida y, para llegar a ellos, solo puede aceptar los fotones que posean una determinada energía.

Si consideramos que los fenómenos de emisión y absorción se hallan ligados por la relación:

$$m + h\nu \frac{\text{absorción}}{\text{emisión}} = m^*$$

donde: m = átomo en estado fundamental y m^* = átomo en estado excitado.

Vemos que estos dos fenómenos, aunque inversos, son de naturaleza totalmente análoga.

Si tenemos en cuenta la relación:

$$\nu = c/\lambda$$

donde: c es la velocidad de la luz (cm/seg) y λ la longitud de onda en cm.

Se puede establecer que solamente los fotones de una cierta longitud de onda pueden ser absorbidos por una determinada clase de átomos para pasar a uno de sus estados permisibles. Este hecho motiva, - bajo el punto de vista del fenómeno de absorción, que los átomos de un determinado elemento sean capaces de absorber las radiaciones de su -- propio espectro de emisión, fenómeno ya conocido por los espectroscopistas, como se ha indicado anteriormente, y puesto de manifiesto por los fenómenos de autoabsorción o reversibilidad de ciertas rayas espectrales.

La relación entre la absorción atómica y la fotometría de llama es íntima, pero totalmente contraria, es decir en la primera lo que se mide es la luz absorbida por los átomos en estado fundamental cuando - pasan a un estado excitado; en cambio, en la segunda lo que se mide -- es la luz emitida por los átomos en estado excitado al volver a su estado fundamental. De la medida de estas intensidades se deduce el número de átomos existentes en la solución objeto de estudio.

La relación existente entre el número de átomos N_j en estado - - excitado y el número de estos N_0 en estado fundamental para una temperatura dada T , expresada en grados Kelvin, se establece la siguiente - relación:

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp - \frac{E_j}{kT}$$

donde: N_0 es el número de átomos en estado fundamental; N_j es el número de átomos en estado excitado; E_j es la energía de excitación; P_0 el peso estadístico de los átomos en estado fundamental; P_j el peso esta-

distico de los átomos en estado excitado; k es la cte. de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

A las temperaturas que normalmente se alcanzan en la llama comprendidas entre 2000 y 3000°K, el número de átomos en estado fundamental es del orden de 10^4 a 10^6 veces el número de átomos en estado excitado, relación que depende del elemento objeto de estudio.

Ello se traduce en que las medidas basadas en los fenómenos de emisión serán afectados en mayor proporción por la variación de la temperatura de la llama que las medidas basadas en un fenómeno de absorción.

La relación que nos liga la intensidad I_{v_0} (es decir, la intensidad emitida por una fuente de energía con la frecuencia determinada), y la intensidad transmitida I_v (es la intensidad después de sufrir la absorción correspondiente al atravesar una llama de espesor l ocupada por una sustancia de coeficiente de absorción característico a_v), viene dada por la expresión:

$$I_v = I_{v_0} \exp - (a_v \cdot l)$$

El valor de a_v varía con la frecuencia, ya que la línea de absorción tiene una anchura infinita y está afectada por una serie de factores, tales como temperatura, presión, naturaleza de los átomos presentes en el medio absorbente, etc. Si tenemos en cuenta la teoría clásica de la dispersión, la integral de absorción da un valor:

$$\int a_v \cdot dv = \frac{\pi \cdot e^2}{m \cdot c} N_v \cdot f$$

donde: a_ν es el coeficiente de absorción en la frecuencia estudiada; f es la eficacia del oscilador (es decir, la media del número de electrones por átomos capaces de ser excitados por la radiación incidente); m , masa del electrón; c es la velocidad de la luz; N_ν es el número de átomos por unidades de volumen (cm^3), los cuales absorben la energía radiante comprendida entre ν y $\nu + d\nu$.

Así pues, para una transición iniciada en estado fundamental, N_ν es prácticamente igual a N_0 que, a su vez, es esencialmente igual al total de átomos y, por tanto, la integral de absorción será función lineal del número de éstos, es decir, de la concentración de átomos en el medio absorbente.

Se hace notar que ni la temperatura ni el potencial de excitación aparecen en la expresión anterior y, por tanto, estos dos factores no afectarán a los resultados que se obtengan. Simplificando se puede establecer, al igual que en el caso de la espectrometría de absorción molecular, la siguiente expresión basada en la Ley de Beer:

$$I_\nu = I_{\nu 0} \cdot e^{-a_\nu \cdot l \cdot c}$$

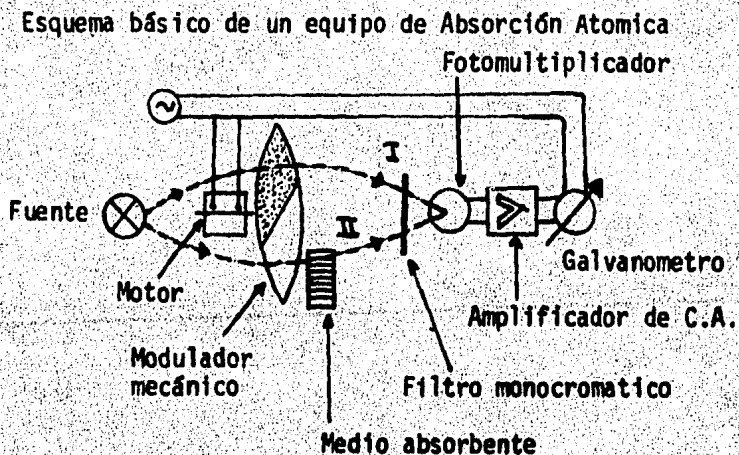
que nos relaciona la intensidad de la luz recibida de la fuente de energía con la intensidad de la luz transmitida en función de un coeficiente específico de los átomos a determinar, de la sección de la llama atravesada y de la concentración de dichos átomos de ésta.

5.4 Instrumental.

Las unidades básicas requeridas para un equipo de absorción áto-

mica establecidas en el esquema experimental del trabajo de Alkemade y Milatz (15), y posteriormente en el de Russell Sheton y Walsh (1957) - son:

Una fuente de energía que emita las radiaciones características de los elementos a investigar (lámpara de cátodo hueco o de descarga); un sistema pulverizador que permita, a partir de la muestra puesta en solución, mantener dentro de una llama un caudal estable de líquido -- finamente pulverizado; una llama de suficiente poder energético como -- para conseguir que la sustancia introducida en ella, en forma de vapor, se disocie en sus átomos constituyentes y que estos se mantengan en estado fundamental es decir, en forma de vapor atómico capaz de absorber las radiaciones incidentes; un sistema monocromador para seleccionar -- entre las radiaciones incidentes las líneas de resonancia idóneas para investigar el elemento en cuestión y, finalmente, un sistema de detección para medir las variaciones que sufre la intensidad de la radiación emitida por la lámpara al atravesar la llama, lo cual depende de la concentración de átomos presentes del elemento a investigar.



Se han introducido sucesivas modificaciones para mejorar la sensibilidad del método y la limitación de las posibles interferencias, - así como para conseguir que la relación ruido/señal fuese lo mas pequeña posible.

En la figura 2 se representan esquemáticamente las 3 direcciones principales en las que han sido dirigidas estas modificaciones:

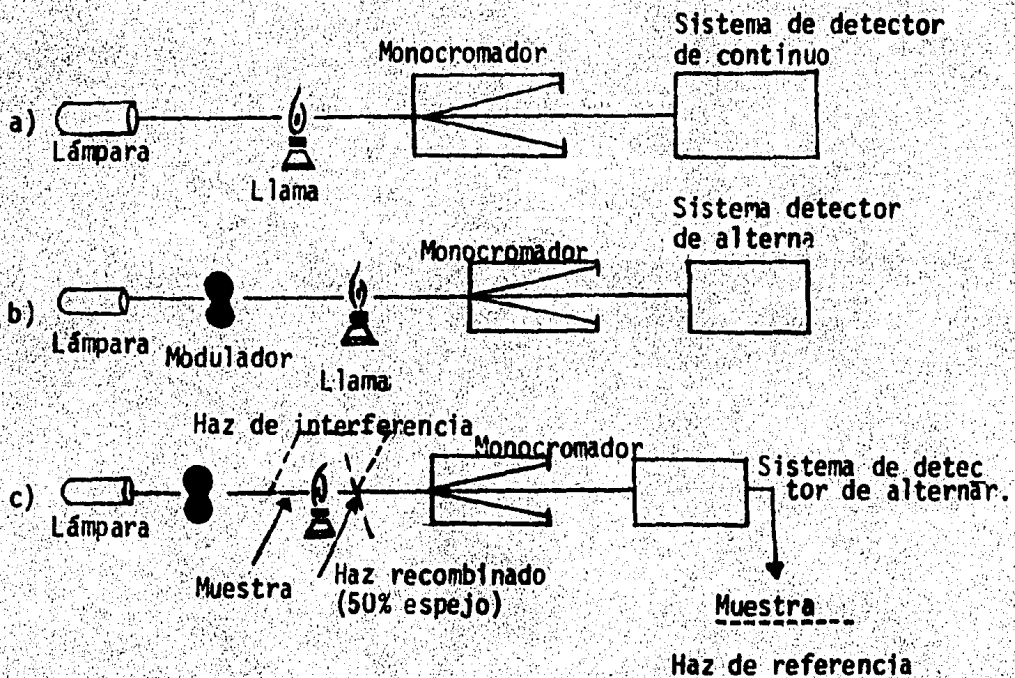


fig. 2

a) En el primer esquema, vemos que la radiación de la lámpara -- no se modula y, por tanto, las interferencias debidas a la llama afec-

tan a la señal que acusa el receptor, puesto que este es incapaz de distinguir entre la señal que proviene de la llama y la que proviene de la lámpara. Este montaje que fue empleado en los primeros instrumentos comerciales se denominó de corriente continua, ya que al no estar modulado, como se ha indicado, la emisión de la lámpara y la proveniente de la llama, originaban una corriente continua en el receptor.

Los problemas a que dio lugar su aplicación práctica hicieron necesaria la modificación introducida en el segundo esquema.

b) Segundo esquema, en éste, mediante un sistema mecánico "modulador", que gira sincronizado con la frecuencia de la red, se consigue que el receptor de corriente alterna reciba continuamente la radiación de la llama, pero alternativamente la de la lámpara. De esta forma el ruido de fondo debido a la llama se elimina, ya que el detector puede perfectamente distinguir las radiaciones provenientes de una y otra fuente.

c) En el tercer esquema, aparece el correspondiente a un equipo de los denominados de doble haz, en el cual la energía de la lámpara es enviada alternativamente mediante un modulador mecánico, bien en forma directa (haz de referencia) o a través de la llama, siendo recogidos ambos haces recombinados sobre un mismo receptor de corriente alterna.

Con este sistema se elimina en parte, el período de estabilización de las lámparas de cátodo hueco, ya que la estabilización de és-

tas no tiene un efecto tan acusado sobre las medidas de absorción, como en el caso de los sistemas de haz simple.

La necesidad de disponer o no de una radiación modulada puede establecerse mediante tres ejemplos:

a) Casos en que no es necesaria la modulación.- En aquellas determinaciones en que no hay contribución en términos de emisión por parte de la sustancia a analizar, del conjunto de elementos asimismo presentes, o de la llama.

b) Casos en que es conveniente.- En aquellas determinaciones en que, bien por parte de la sustancia a analizar o por los demás elementos presentes, o por llama, se prevean pequeños fenómenos de emisión.

c) Casos en que es imposible la modulación.- En todas aquellas determinaciones de elementos que, por sus características, presentan fenómenos de emisión, o bien, cuando se trabaja con llamas fuertemente emisoras.

Sobre estos principios básicos se ha tratado, por un lado de incrementar la estabilidad y el poder emisor de las fuentes de energía (lámpara de cátodo hueco o de descarga); y, por otro, de mejorar el sistema atomizador quemador, así como de conseguir un dispositivo óptico detector de la mayor efectividad posible. A continuación se verán las modificaciones que han sufrido cada una de estas unidades básicas.

5.4.1 Fuentes de energía (sistema emisor).

Las modernas investigaciones tienden hacia fuentes de emisión --

continua, pero, hasta el momento no se han conseguido éstas con las -- características de brillantez y anchura de líneas requeridas. Cuando se superan estos inconvenientes, el avance de esta técnica será notable al eliminarse una de las dificultades que presenta actualmente, ya que al disponer solo de fuentes de energía que emiten el espectro de un -- elemento o de un limitado número de éstos, solo son aptas para la de-- terminación de los mismos.

En estas últimas clases de fuentes existen dos tipos básicos: -- las denominadas lámparas de descarga y las de cátodo hueco. La dis- -- tinción general entre uno y otro tipo de lámpara puede establecerse en que la descarga presenta una mayor luminosidad, permitiendo trabajar -- con rendijas mas estrechas y menor sensibilidad, mientras que las de -- cátodo hueco, si bien emiten con menor intensidad, son mas estables y -- selectivas.

Refiriendonos a las últimas (cátodo hueco), sobre su bondad exis- -- te una gran controversia, y hasta el momento no se ha llegado a una -- conclusión definitiva.

En tanto no se resuelve la posibilidad de disponer de una fuente de emisión continua, de característica adecuada, para su aplicación en esta técnica, los fabricantes de los equipos de absorción atómica han -- tratado de facilitar su aplicación, con el diseño de lámparas multicá- -- todos, que eviten la necesidad de cambiar la lámpara para la determina- -- ción de cada elemento; estan constituidas bien por aleaciones, por com- -- puestos intermetálicos o por mezcla de polvos sinterizados de los ele- -- mentos cuya determinación se pretende verificar.

Generalmente las mas aptas para su aplicación, son las constituidas por 2 o 3 elementos, como son las de Ca-Mg, etc. que por poseer espectros de emisión poco ricos en líneas, las interferencias espectrales son mínimas.

Como regla general la "vida" de las lámparas de cátodo hueco - oscila entre 6 y 12 meses, dependiendo de su uso y aplicación.

5.4.2 Sistema atomizador-quemador.

Es en este punto donde se han desarrollado un mayor número de diseños, tanto sobre el tipo de mechero, como sobre los sistemas de atomización ya que la vaporización de la muestra y su posterior atomización es uno de los estadios más fundamentales de esta técnica.

El diseño de un buen sistema atomizador-quemador debe reunir las condiciones siguientes:

a) Reproducibilidad.

La absorción correspondiente para una concentración determinada de un elemento dado, dentro de una matriz definida, debe permanecer constante, a ser posible de un día a otro.

b) Sensibilidad.

La absorción correspondiente para una determinada concentración debe presentar el valor mas alto posible.

c) Estabilidad.

Es decir, que el sistema atomizador-quemador debe provocar las -
menor oscilaciones posibles de la llama y mantener una constante toma -
de muestra por unidad de tiempo.

d) Poder atomizador elevado.

Es decir que, dado que las muestras preparadas siguiendo un pro-
ceso analítico normal presentan una concentración en sales, superior a
las que se preparan bajo un punto de vista teórico, las dificultades -
en la atomización a que ello da lugar sean disminuidas al máximo.

e) Exento de memoria.

Que el contenido de una muestra atomizada no influya sobre los -
resultados de la que se pase a continuación.

f) Ausencia de fondo.

Que la absorción propia de la llama sea lo más baja posible.

g) Linearidad.

Que la relación entre las concentraciones y las absorbancias sea
lineal en un dominio lo más amplio posible.

h) Versatilidad.

Es decir, que el mayor número de elementos posible se puede ana-
lizar en cualquier tipo de matriz.

i) Velocidad de respuesta.

Que el acuse por el instrumento de la absorción debida a una concentración determinada sea dado en el menor tiempo posible, así como - la vuelta al punto cero de absorción, cuando se pase el ensayo en blanco.

Teniendo en cuenta las premisas anteriores, se pasa a considerar las posibilidades de los sistemas atomizador-quemador mencionados.

5.4.3 Mecheros de premezcla y llama de tipo laminar.

En este sistema la muestra a analizar en forma de solución es finamente pulverizada y bajo el estado de aerosol llega conjuntamente -- con el combustible y el comburente a la llama. Las ventajas que ofrecen se pueden resumir en: menor consumo de muestra, combustible, mayor sensibilidad, operación mas silenciosa, así como versatilidad en los - distintos valores de flujo de gases (combustible y comburente utiliza- dos), y variedad de la elección de estos (butano-aire, propano-aire, - acetileno-aire, óxido nitroso-acetileno), lo que permite operar con diferentes tipos de llama tanto en sus características oxidantes-reducto ras, como en la temperatura alcanzable.

La llama óxido nitroso-acetileno, presenta la ventaja de que, -- con las altas temperaturas en ella alcanzadas, es factible disociar -- en sus átomos constituyentes los óxidos refractarios originados por -- elementos tales como Al, Si, Ti, etc., así como la de eliminar ciertas interferencias de tipo químico al conseguir la disociación de los com- puestos que se originan en la llama cuando existe Al, S o P.

5.5 SISTEMA SELECTOR DE LA RADIACION

Existen dos sistemas básicos: prisma y red de difracción, que -- deben reunir una serie de características tales que den lugar a que la intensidad de la radiación proveniente de la fuente de energía, atenuada por su paso a través del vapor atómico que existe en la llama, - presente una gran luminosidad, esté libre de las radiaciones vecinas - y de luz parasita al alcanzar el sistema detector.

5.6 SISTEMA DETECTOR

Generalmente se emplean tubos foto multiplicadores que dada su - gran sensibilidad, permiten trabajar con rendijas mas estrechas y, por tanto seleccionar mas selectivamente la radiación elegida para la medida. Por otra parte, las intensidades de alimentación de las lámparas de cátodo hueco, pueden ser mas bajas, y asimismo, dada la variedad de fototubos existentes en el mercado, se puede elegir los que presentan mejor respuesta en cada región espectral, según el tipo de problema que se haya de abordar.

La elección entre estos sistemas depende de la aplicación a que ha de destinarse el equipo y de las disponibilidades económicas, ya -- que estos perfeccionamientos encarecen el costo del equipo básico.

5.7 INTERFERENCIAS

Interferencias espectrales.- Aunque son muy pocas pueden presentarse como consecuencia de las siguientes circunstancias:

a) Presencia de líneas de absorción de elementos diferentes, pe-

ro coincidentes en una anchura de banda de, aproximadamente 0.05 \AA , -
son escasísimas y no tienen ninguna significación bajo el punto de --
vista analítico.

b) Por la presencia de algún elemento no previsto en la lámpara
de cátodo hueco, introducido en el proceso de fabricación.

Interferencias químicas.

En este tipo de interferencias es la absorción atómica la técni-
ca que presenta el mayor número de ventajas frente a otras técnicas -
experimentales, puesto que las exigencias para la puesta en solución
de las muestras son mínimas. Las interferencias químicas son usual-
mente el resultado de una disociación incompleta de los compuestos --
del elemento que va a ser determinado. Cuando la disociación es in-
completa, algunos compuestos son disociados menos que otros, y el re-
sultado analítico para un metal puede depender de otros elementos y -
radicales presentes en solución. Una flama de temperatura alta puede
eliminar tales interferencias completamente.

Usando flama de óxido nitroso-acetileno esas interferencias de--
saparecen, entre ellas también esta la interferencia de calcio, que -
al usar la flama mencionada desaparece. A veces surgen casos tales -
como la perturbación que ejerce el Al en la determinación del Mg, cuan-
do se trata de analizar este elemento en muy pequeñas cantidades - -
frente al Al. Para resolver estas interferencias, se añaden sustan-
cias como, los compuestos de lantano o estroncio que eliminan la per-
turbación indicada por formar sus cationes compuestos mas estables en

la llama con el aluminio presente, que los originados por el magnesio.

Otra forma es emplear una llama de poder calorífico tal, que rompa los enlaces Al-Mg y deje a este último elemento en estado fundamental, apto para su determinación con esta técnica, tal es el caso de la utilización de llama $N_2O-C_2H_2$.

Interferencias iónicas.

Tienen su origen en las condiciones energéticas de la llama. Si son, más elevadas que las convenientes para conseguir que los átomos de un determinado elemento queden en estado fundamental, parte o todos ellos pueden ionizarse.

En este caso, en lugar de darse el típico proceso de absorción en el seno de la llama, de las radiaciones emitidas por la lámpara de cátodo hueco (u otra fuente de emisión), lo que ocurre es que estos átomos, que debían absorber dicha radiación, no solo lo hacen, sino que por su parte se convierten en fuentes de emisión de radiaciones al devolver la energía requerida para ionizarse cuando vuelven a su estado primitivo. Este fenómeno, puede eliminarse por diferentes procedimientos:

a) Regular la temperatura de la llama, de modo que solo se produzca el fenómeno de atomización, pero que no tenga suficiente energía esta llama para dar lugar a esta segunda fase de ionización. Se consigue regulando los caudales o eligiendo el tipo de combustibles o comburentes a emplear.

b) Añadir a la solución objeto de ensayo un exceso de un elemento más fácilmente ionizable en las condiciones de llama establecidas que el que se trata de determinar (16) (17).

III. - PARTE EXPERIMENTAL.

En este capítulo se mencionan las técnicas empleadas para el -- análisis de silicatos. En conjunto constituyen un esquema semimicroquímico, rápido, teniendo como característica principal la sensibilidad y el menor número de manipulaciones, esto con el objeto de evitar tanto como sea posible errores altos en los resultados.

Todo lo anterior es de gran importancia, ya que se dispone de una pequeña cantidad de muestra para las determinaciones.

En algunos casos se propone más de un método para la determinación de un constituyente, lo anterior por reunir las características ya mencionadas.

PESO DE MUESTRA DE CADA UNO DE LOS MINERALES ANALIZADOS

1) TRATAMIENTO: FUSION ALCALINA.

1G-1 TALCO	200mg	1G-5 GRANITO	200mg
1G-2 ARENA CUARZO	200mg	1G-6 BASALTO	200mg
1G-3 WOLLASTONITA	200mg	1G-7 CAOLIN	200mg
1G-4 BENTONITA	200mg	1G-8 OLIVINO	200mg

2) TRATAMIENTO: DISOLUCION ACIDA.

1G-1 TALCO	248mg	1G-5 GRANITO	248mg
1G-2 ARENA CUARZO	249mg	1G-6 BASALTO	250mg
1G-3 WOLLASTONITA	248mg	1G-7 CAOLIN	249mg
1G-4 BENTONITA	250mg	1G-8 OLIVINO	248mg

MUESTRAS PATRON DEL INSTITUTO DE GEOLOGIA.

PRIMERA PORCION DE MUESTRA.

1.- TRATAMIENTO: FUSION ALCALINA.

Procedimiento:

Se pesan aproximadamente 2g de NaOH, se colocan en un crisol de níquel de 30 ml de capacidad. Se coloca el crisol tapado en un triángulo de nicromel sobre un mechero tipo Fisher, hasta fundir totalmente la sosa, esto es, que tenga un color rojizo, se deja enfriar y se le agregan 200mg de muestra pesada exactamente, con sumo cuidado, se tapa de nuevo el crisol. Se calienta nuevamente por espacio de 10 minutos, primero con calor suave para eliminar la humedad, después a --500°C para lograr una fusión completa.

En este momento se retira el crisol de la llama y se rota cuidadosamente, para lograr que el fundente actúe sobre cualquier partícula, que hubiera quedado en las paredes.

Se continúa el calentamiento por 10 minutos adicionales, se deja enfriar el crisol, de tal suerte que la masa fundida se deposite sobre uno de sus lados.

Tapa y crisol se lavan cuidadosamente con agua caliente usando gendarme, para recuperar cuantitativamente todas las partículas de la fusión, se reciben todos los lavados en el mismo vaso, cubierto en lo posible con un vidrio de reloj.

Se agregan 10 ml de HCl concentrado, para descomponer todos los carbonatos y óxidos formados, la solución toma un color amarillo.

Calentando suavemente para que se disuelva la masa y se desprenda todo el CO_2 . El volumen final será aproximadamente de 100 ml. Se destapa el vaso lavando la cubierta con la piseta y se pone a evaporar en un baño de aire de modo que la temperatura sea de 100 a 110°C.

La evaporación del líquido toma de 8 a 10 horas, por lo que es conveniente, planear que esta operación se lleve a cabo por la noche.

A la mañana siguiente se tendrá el residuo perfectamente seco y no se notara ningún olor a HCl, como lo recomienda Lassieur (18).

2.- SILICE (SiO_2).

El contenido del vaso se humedece con 5 ml de HCl concentrado; y se deja reposar por 10 minutos al cabo de los cuales, se le añaden 60 ml de agua destilada caliente, se tapa y se hierve suavemente, manteniendo esta ebullición por un minuto, para disolver todos los cloruros, antes de empezar a filtrar, pero no un tiempo demasiado largo de ebullición porque parte de la sílice puede pasar a su forma coloidal.

Se filtra por papel de poro abierto de 5 cm. de diámetro, teniendo especial cuidado en bajar todos los grumos de sílice que estén adheridos a las paredes del vaso, usando gendarme y usando como agua de lavado solución de HCl al 2% en caliente, 5 veces.

El precipitado y el filtro se lavan usando esta misma solución de lavado hasta que una muestra del filtrado evaporada en un vidrio de reloj no deje residuo salino.

Filtro y precipitado se pasan a un crisol de porcelana tarado y

se ponen a calcinar, subiendo la temperatura hasta 900°C.

Crisol y precipitado se pasan a un desecador, provisto de un --
deshidratante eficiente y una vez frios se pesan, cuidadosamente.

La solución que se obtuvo del filtrado de la sílice se afora a
100 ml en matraz volumétrico (19).

3.- SILILICE RESIDUAL (SiO_2).

Es recomendable determinar la cantidad de sílice que aún perma-
nece en solución mediante un procedimiento fotométrico y así evitar
una segunda deshidratación, filtración y calcinación del precipitado,
aplicando el método de Jeffery y Wilson, ligeramente modificado (20).

Nota: el procedimiento anterior se aplica a cada una de las - -
muestras que son de 1G-1 a 1G-8.

4.- SILICE.

El método clásico más usado para la determinación de sílice en
rocas de silicatos es largo y tedioso; se han propuesto algunas modi-
ficaciones, en los últimos años.

La determinación colorimétrica de sílice cuando se encuentra co-
mo principal constituyente, ha sido muy estudiada, y una combinación
de métodos gravimétrico y colorimétrico, la prefieren algunos analis-
tas, como Jeffery y Wilson (20) en él la sílice se elimina evaporando
con HCl, siguiendo una volatilización con HF; los residuos son determi-
nados en el filtrado fotométricamente por el método de azul de molib-
deno.

La interferencia de pequeñas cantidades de fierro, no se presenta a la longitud de onda elegida. Cuando hay Ti y P en cantidades usuales, no interfieren en la determinación.

Se describen procedimientos modificados, que muestran que los cationes son eliminados de la solución, antes de formarse el color.

Los procedimientos fotométricos para determinar sílice se pueden aplicar a rocas de silicatos y minerales. Se basan en la formación de un complejo amarillo de molibdosilicato, o la subsecuente reducción con un reactivo a "azul de molibdeno".

La sílice es el mayor constituyente en rocas de silicatos, generalmente sobrepasa el 50% y es común de 60 a 75% por lo que deben evitarse errores. Riley (6) recomienda la determinación por cuadruplicado, como una forma de incrementar precisión y exactitud.

En este método mucha de la sílice se recupera con una simple evaporación usando HCl y la pequeña cantidad restante en el filtrado se determina fotométricamente.

Esto permite una determinación gravimétrica exacta y como la cantidad de sílice en el filtrado es de 2 a 8 mg, puede determinarse exactamente. El procedimiento es más preciso que los métodos fotométricos clásicos y más rápido y preciso que el método gravimétrico clásico. Además, la separación de fierro y aluminio, usada generalmente para determinar "residuos de sílice" no es necesaria.

Por otro lado, el uso del espectrografo óptico para la determi-

nación de cantidades traza de sílice, está bien establecido así como el reciente desarrollo en Espectroscopia fluorescente de Rayos -X, ha hecho posible la determinación de mayores cantidades de sílice.

Shell hace una detallada discusión, en la que incluye una descripción minuciosa de métodos analíticos (21).

Washington, Hillebrand, Kolthoff y Sandell, Lundell y Hoffman - los últimos en forma tabular, resumen el trabajo antiguo, con énfasis en métodos gravimétricos (22).

Boltz, Ringbom proporcionan información sobre métodos colorimétricos (23, 24).

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS.

Generalidades.

La separación y determinación gravimétrica de sílice, es la primera etapa en el esquema antiguo de análisis, permite la determinación siguiente de otros constituyentes principales, con los que la sílice pudiera interferir seriamente.

La solución de muestra, puede descomponerse directamente por ácido o suministrando ácido y después descomponiendo por fusión con un fundente, después es evaporada; la solución ahora supersaturada con respecto a la sílice, presente como ácido silícico Si(OH)_4 y posteriormente coagulada, a través de la transformación en un agregado de alto peso molecular.

En la nueva evaporación, ésta sílice hidratada pierde agua y en la evaporación a completa sequedad, se convierte en insoluble, ya en esta forma presenta una leve tendencia a volver a su forma coloidal, cuando se trata con ácido diluido. Una sola deshidratación puede separar el 97-99% de sílice; una segunda deshidratación permite menos de 1 mg en solución este coprecipitado se puede recuperar con los constituyentes del grupo hidróxido.

Por la naturaleza adsorptiva de la sílice hidrogel, formada durante la deshidratación, hay una significativa adsorción de muchos elementos, que no se pueden eliminar lavando; por lo que el material obtenido después de la calcinación de sílice separada, esta contaminado con pequeñas cantidades de esos y otros elementos, es necesaria una nueva etapa, con el objeto de informar el contenido de sílice en la muestra.

El residuo se disuelve en HF y en un poco de H_2SO_4 , se volatiliza la sílice, evaporando a sequedad. El porcentaje de sílice se obtiene por diferencia. El ácido mas usado en la disolución de la muestra y subsecuente evaporación es el ácido sulfúrico.

De importancia son esos elementos que interfieren directamente en la formación de compuestos insolubles con otros elementos, que separados con la sílice causan solo dificultades en las posteriores calcinaciones. De ellos, el sulfato de bario o de plomo formados son los mas comunes; interfieren en la volatilización y calcinación del residuo si estan en cantidades apreciables.

El calcio y el estroncio tambien pueden formar sulfatos insolubles, pero rara vez se encuentran.

El fósforo puede formar fosfatos insolubles con titanio y circonio, esta es una posibilidad, ya que el fósforo bien puede perderse durante la evaporación con H_2SO_4 siguiendo con HF el tratamiento de calcinación, dando sílice impura.

La presencia de muestra sin atacar en la sílice ya separada, no es probable que exista, si el proceso de descomposición es correcto. Una fuente de error encontrada en las posibles reacciones entre las porciones de sílice y no-sílice del residuo durante la primera calcinación son los sulfatos (el de bario, si la temperatura es mayor de $1000^\circ C$), el de plomo y otras tierras alcalinas estan propensas a aparecer y pesarse, primero como silicatos y despues como óxido o sulfato.

La principal fuente de dificultad, se encuentra en la presencia de boro y/o fluor en cantidades significativas en la muestra. El boro puede acompañar en parte a la sílice y ser volatizado como BF_3 dando resultados altos de sílice; puede eliminarse al empezar el análisis agregando alcohol metílico.

El fluor interfiere, al formarse SiF_4 volátil, en solución fuertemente ácida, causando resultados bajos de sílice; la interferencia de fluor se puede prevenir antes de que la solución de fusión se acidifique y se evapore.

Son diferentes los puntos de vista, acerca de la cantidad de --

fluor que puede tolerarse, sin perdida significativa de sílice, por lo general no se necesitan precauciones especiales, si el contenido de fluor es 2%. Se pueden utilizar otros ácidos en lugar de HCl, pero tienen ciertas desventajas.

El H_2SO_4 induce la separación de sulfatos insolubles de plomo y bario y probablemente calcio y estroncio se separan junto con la sílice.

Otros elementos como cromo, fierro, níquel y aluminio forman sulfatos anhidros, que son poco solubles y al filtrarlos con la sílice, aumenta el residuo no volátil, dificultando su manejo.

Dificultades similares se presentan con el estaño, antimonio y germanio ya que tienden a hidratarse, cuando la solución de H_2SO_4 se diluye para filtración. El $HClO_4$ ofrece ciertas ventajas por la gran solubilidad de los cloratos (el de potasio es el único elemento presente se usa cuando se necesita evitar la formación de sulfatos o cloruros insolubles.

Algunos analistas prefieren evaporar primero con HCl y después con $HClO_4$.

a) En presencia de fluor.

Cuando una solución conteniendo sílice y fluor es fuertemente ácida, se forma un complejo de forma SiF_6^{2-} . Si la temperatura de la solución se lleva a aproximadamente a $100^\circ C$ el complejo anterior se rompe para formar SiF_4 , que es volatilizado. Si cualquiera de los dos

ya sea Si o F, se determinan, se obtienen bajos resultados. Es necesario evitar la fuga de SiF_4 y para este efecto hacer una separación de Si y F antes de formarse SiF_6^{2-} .

Berzelius, separa fluor de sílice precipitandola de varias formas en solución alcalina. Se forman algunos silicatos insolubles durante el "lechado" de la fusión alcalina y se eliminan por filtración; algo de sílice soluble se precipita con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y el resto con óxido de zinc amoniacal de una solución neutra.

Hoffman y Lundell (12), omiten la precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y separan la sílice usando el ión Zn(II). Los residuos se combinan y se usa una doble deshidratación para separar sílice. Una tercera recuperación de sílice, se hace añadiendo Al (III) al filtrado, precipitando este con amonio acuoso y disolviendo en H_2SO_4 , se recupera la SiO_2 por deshidratación (11).

b) En presencia de boro.

El boro interfiere seriamente en la determinación de sílice - porque, se separa y volatiliza con esta, causando resultados altos. - El boro no se presenta comunmente en muchas rocas a menos que la muestra sea rica en él.

Es mas probable encontrar boro, si se usa óxido bórico o tetraborato de sodio como fundente para descomponer la muestra; el boro se elimina facilmente por volatilización de la solución como borato de metilo.

MÉTODOS COLORIMÉTRICOS (SILICE RESIDUAL).

Generalidades.

Cuando la sílice está en solución, como resultado de un ataque alcalino, se presenta en forma monomérica iónica (no coloidal) es fácil para la formación y determinación del complejo. En solución ácida este ácido silícico, reacciona con molibdato de amonio para formar el complejo silico-12-molibdato, que puede existir en dos formas que son α y β ; la forma α es estable en acidez baja y la forma β se produce en acidez alta pero la cual cambia irreversiblemente a la forma α en algunas horas.

La forma α se emplea usualmente como producto de reducción del azul de molibdeno.

Chalmers, Morrison y Wilson y Strickland estudian las dos formas del ácido molibdosilícico en detalle. Otros métodos son expuestos por Boltz, Corey y Jackson, así como Shapiro y Brannock, ya que usan la determinación colorimétrica de sílice como parte de su esquema de análisis rápido en rocas (3).

El complejo amarillo del ácido molibdosilícico, también llamado silico-12-molibdato, se forma generalmente a pH 1.3-1.6, solo bajo condiciones especiales puede usarse pH 3-3.7. La máxima absorción del complejo es a 352 $m\mu$, es más conveniente medir a 400 $m\mu$; a 329 $m\mu$ la forma α y β tienen los mismos coeficientes de extinción y las mediciones son independientes de la forma del complejo.

La sílice puede separarse por deshidratación y redisolución con fusión alcalina, para eliminar iones interferentes.

Chalmers y Sinclair (25), forman el complejo en presencia de su suficiente cantidad de acetona para estabilizar la forma β .

La forma reducida del complejo silico-12-molibdato, llamado - azul heteropolar o azul de molibdeno, es usado cuando se necesita mucha sensibilidad en la determinación (Ringbom y Öterholm). El silico-12-molibdato es un agente oxidante fuerte, se reduce rápidamente a la forma de azul de molibdeno, por agentes reductores débiles entre los cuales son muy usados los siguientes: SnCl_2 , Na_2SO_3 , NH_2OH , metol (sulfato p-metilaminofenil), ácido ascórbico y ácido 1-amino-2-nafto-4-sulfónico (26).

La máxima absorción ocurre a 800-820 $\text{m}\mu$ siendo 815 $\text{m}\mu$ por el momento la mas usada. Las dos formas del ácido molibdosilícico y son reducidas a compuestos azules, difieren con el agente reductor -- usado.

El silico-12-molibdato pertenece a un grupo de heteromolibdatos en los que el silicio puede reemplazarse por As, P, Ge, Se, Ni, Co, - W, Cu, Ti, Zr; de estos elementos solo el fósforo y arsénico y acaso germanio, interfieren seriamente en la determinación de silicio. La interferencia también puede ser, por otras causas, como adsorción directa de la forma azul reducida, para precipitar metales como Bi, Pd y Sb.

Volatilización de HCl (hirviendo) o mezclas de HBr-HClO_4 y - - -

HBr-H₂SO₄ que "remueven" As, Ge, Sn, Cr (III); la sílice también puede convertirse parcialmente deshidratada y entonces separarse, fundiendo con Na₂CO₃ antes de continuar con la determinación colorimétrica.

La interferencia de P, se elimina agregando ácidos orgánicos -- (citríco, oxálico, tartárico) a la solución despues de haberse formado el complejo amarillo.

El complejo silico 12-molibdato reduce su pH alto por la reducción de los complejos fosfomolibdato y arsenomolibdato. Otras formas para eliminar interferencias, incluyen la extracción de la mezcla con cloroformo-cupferrato, que elimina Sb, Bi, Fe, Nb, Tg, Sn, Ti, W, V y Cu, pero no extrae silicio.

Compuestos orgánicos y reductores, como sulfuros, podrían no estar presentes durante la formación del complejo amarillo, por su efecto reductor sobre el molibdato.

La sílice polimeriza rapidamente y la forma coloidal no es reactiva en fusión alcalina, esta etapa es necesaria para asegurar que la sílice existe en forma apropiada.

La reacción de azul de molibdeno es la parte final de la determinación de sílice, por dos métodos muy diferentes.

SILICE RESIDUAL

METODO FOTOMETRICO

Principio:

La separación y determinación de sílice se lleva a cabo por simple evaporación con HCl, seguida del tratamiento usual con HF y H₂SO₄. El filtrado de separación de SiO₂ contiene de 2 a 8mg de sílice, la última es determinada en el filtrado, que se diluye aproximadamente a 200 ml con HCl 0.5N, por el método de azul de molibdeno.

El uso del complejo amarillo de ácido silicomolibdico se abandona, por la posible interferencia de fósforo, inestabilidad del color y porque no obedece la Ley de Lambert-Beer. Jeffery y Wilson (20) -- trabajan a pH 0.8-1.7 necesario para la formación cuantitativa del -- complejo amarillo de ácido silicomolibdico. El hierro férrico interfiere por precipitación de molibdato férrico y por la oxidación del complejo azul de molibdeno; se agrega ácido oxálico para reducir el hierro a su estado ferroso. El titanio forma un precipitado con molibdato de amonio, su efecto no es muy significativo, a menos que el porcentaje de TiO₂ en la muestra sea mayor de 5%.

- 1) Procedimiento Combinado Gravimétrico y Fotométrico para Determinar Sílice en Rocas de Silicatos y Minerales.

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución de molibdato de amonio 10% (w/v) en solución N de amonio acuoso.	Fotocolorimetro	650 m μ C
2) Solución reductora disolver: 0.15g de ácido 1-amino-2nftol-4sulfónico, 0.7g de sulfito de sodio anh. y 9g de metabisulfito de sodio en 100 ml de agua - - (esta solución debe prepararse cada mes por lo menos).		

Procedimiento.

Transferir 5ml de solución "A" y colocarla en un matraz volumétrico de 100 ml, añadir 10 ml de agua y 1 ml de solución de molibdato de amonio al 10%, dejar reposar durante 10 minutos.

Adicionar 5 ml de solución de ácido oxálico al 10%, agitar para mezclar y agregar inmediatamente 2 ml de solución reductora.

Diluir a 100 ml, dejando reposar durante 30 minutos (preferiblemente 1 hora). Medir la absorbancia de la solución en una celda de 2cm. a 650 m μ C.

Preparación de la Solución patrón de sílice:

Fundir 1g de cuarzo puro con 5g de Na₂CO₃ anhidro en un crisol

de platino y extraer con agua, filtrar en un matraz volumétrico de -- 1000 ml, lavar el residuo con solución de carbonato de sodio 2% (w/v) y diluir hasta la marca.

Esta solución contiene aproximadamente 1 mg de SiO_2 /ml.

Transferir una alícuota de 5ml de esta solución a un matraz volumétrico de 200 ml y agregar 10 ml de HCl 12M, aforar a la marca; esta solución se usa para preparar la curva de calibración, puesto que la absorbancia obedece la Ley de Lambert-Beer los autores (10) usan preferiblemente una sola alícuota, de la que derivan un factor.

Transferir una alícuota de 5ml de la solución anterior a un matraz volumétrico de 100 ml, añadir 1 ml de solución de molibdato de amonio y después de 10 minutos, 5 ml de solución de ácido oxálico y 2 ml de solución reductora.

Aforar a la marca o sea 100 ml y medir la absorbancia, como antes se describió, entonces corresponde a 125 μg de SiO_2 (3, 20).

2) Procedimiento Combinado Gravimétrico y Fotométrico para Determinar Sílice en Rocas de Silicatos y Minerales modificado por Behr, A., Blanchet, M.L. y Malaprada L. (27).

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución acuosa de molibdato de sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 3%.	Fotolorimetro Klett Summerson	650 m μ c
2) Solución acuosa al 10% de -- ac. oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).		
3) Acido ascorbico R.A.		
4) Solución tipo de silicio con concentración equivalente a 100 ppm de SiO_2 (Nota 1).		
5) Solución de trabajo concentración equivalente a 20 ppm de SiO_2 ; tomar 50 ml de la sol. 4) y aforar a 1 lt.		
6) Solución base: 10 ml de HCl conc. se diluyen con agua destilada a 200 ml.		

Nota 1.- La solución 4) se prepara de la siguiente manera: fundir en un crisol de platino 0.100 g de cuarzo, con pureza superior a 99.5% con 4 g de mezcla de fusión: Na_2CO_3 y K_2CO_3 (10 g de mezcla - -

equimolecular), evitando proyecciones.

Cuando la fusión este transparente, se retira el crisol del mechero y se pone ya frío en un vaso con 250 ml de agua caliente y 1g de NaOH. Cuando se ha terminado la solución de toda la fusión se retira el crisol y tapa, lavandolos perfectamente y se afora el líquido a 1 lt. La solución se conserva en frasco de plástico.

Nota 2.- Las diluciones necesarias se preparan en matraces aforados de 100 ml.

Procedimiento.

Se toma una alícuota de 2 ml de solución "A" se pasa a un matraz aforado de 25 ml conteniendo aproximadamente 10 ml de agua y 2 ml de solución 1 se mezclan y se dejan reposar durante 10 minutos para completar la formación del ácido silicomolibdico.

Se agrega 1 ml de solución 2 y se afora al trazo, agregando aproximadamente 75 mg de ácido ascórbico. Se mezcla perfectamente y se deja reposar durante 60 minutos antes de proceder a la lectura de su densidad óptica, en un fotocolorímetro provisto de un filtro de máxima transmitancia a 650 m μ .

Mediante una gráfica preparada previamente se determina la cantidad de SiO₂, la cual se añade a la sílice determinada gravimétricamente.

METODO ESPECTROFOTOMETRICO.

Principio.

Este método es el mas usado para la determinación espectrofotométrica de trazas de silicio. El azul heteropolar de silicio es producido por la reducción de cuatro o mas equivalentes de molibdeno (VI) en el ácido 12-molibdosilícico, al estado de molibdeno (V).

El método es aplicable para la determinación de 10-150 μ g de silicio, siendo el volumen inicial de 100 ml, se usan celdas de absorción de 1.0 cm. y la absorbancia se mide cerca de la llamada región infrarroja, 815-820 nm.

Debe mantenerse un pH óptimo de 1-2 para la formación del ácido 12-molibdosilícico. Una vez formado, la solución de este ácido se acidifica a una molaridad de 2-3 sin descomposición. A pH 1-4 de baja acidez, reductores como cloruro de estaño (II) reduce el exceso de molibdato, para formar el azul de molibdeno, que interfiere seriamente con la medición de absorbancia del "azul heteropolar" de silicio.

El ácido tartarico, se añade en ocasiones, para destruir algo de ácido molibdofosfórico que pudiera formarse.

El ácido tartarico, también forma complejos estables con iones Al (III), Fe (II) y Zn (II); Ba, Bi, Pb y Sb pueden estar ausentes, tienden a precipitar y causar turbidez.

Los productos de reducción en ocasiones tienen un máximo de absorbancia característico a diferentes longitudes de onda, con absorción

vidades molares diferentes (23). Por lo que cada método heteropolar azul, debe chequearse para revisar la longitud de onda óptima.

1) Método Azul Heteropolar (23).

Sensibilidad de 10-150 g de Si.

REACTIVOS	APARATO	λ
<p>1) Reactivo molibdato: disolver 18.8 g de molibdato de amonio - - - - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua, conteniendo 23 ml de H_2SO_4 diluir a 250 ml.</p> <p>2) Reductor solución (a) disolver 25 g de NaHSO_3 en 200 ml de H_2O. solución (b) disolver 2g de sulfito de sodio anh. Na_2SO_3 en 25 ml de - - H_2O y agregar 0.4g de ac. 1-amino-2-naftol-4-sulfónico. Mezclar (a) y (b) - diluir a 250 ml.</p> <p>3) ácido tartarico, disolver 10g de ac. d-tartárico en 75 ml de agua y diluir a 100 ml.</p> <p>4) Solución patron de silicio -- (1 ml=10μg de Si). Disolver 25 g de metasilicato de sodio Na_2SiO_3 en agua usando un vaso de acero inoxidable o -</p>	Fotocolorimetro	815-820 nm

polietileno diluir a 500 ml.

Procedimiento.

Transferir una alícuota de 50-75 ml de solución (a), conteniendo no más de 200 µg de silicio, a un matraz aforado de 100 ml. Diluir aproximadamente a 90 ml, añadiendo 10 ml de reactivo molibdato, esperar 5 minutos. Agregar 4 ml de ácido tartárico al 10% mezclar y añadir 1 ml de reductor, diluir a la marca y mezclar perfectamente.

Después de 20 minutos medir la absorbancia a 815 nm, usando celdas de 1 cm. y un blanco de solución de la celda de referencia.

Preparación de la curva de calibración.

Transferir 0,1,2,3,4,5,6 y 7 ml de solución patrón de silicio - (1 ml = 10 µg de Si) a matraces de 100 ml, diluir a aproximadamente 90 ml y agregar 1 ml de reactivo molibdato.

Después de 5 minutos agregar 1 ml de reductor, diluir a la marca y mezclar. Después de 20 minutos medir la absorbancia a 815 nm en celdas de 1 cm. usando un blanco reactivo en solución (0 ml de solución patrón de silicio) en la celda de referencia. Trazar valores de absorbancia contra µg de Si/ ml de solución.

CALCIOMETODO VOLUMETRICO

Principio.

La separación de calcio como oxalato de calcio monohidratado -- ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), por neutralización con amonio acuoso, de una solución ácida, conteniendo el oxalato de calcio y amonio, seguido por la determinación gravimétrica de calcio como oxalato o carbonato, es el método mejor conocido y mas ampliamente usado.

La precipitación es cuantitativa a pH4, el monohidratado se obtiene cuando se efectúa la precipitación de solución caliente, siendo estable en condiciones normales. Al añadir oxalato de amonio, a la solución ácida, ésta se neutraliza con hidróxido de amonio acuoso, -- apareciendo un precipitado que se lava y filtra. Son necesarias una segunda y tercera precipitación, para eliminar elementos contaminantes, particularmente magnesio.

El método se aplica cuando el CaO contenido en la muestra es de aproximadamente 0.5% y el calcio es preponderante sobre el magnesio.

La precipitación de oxalatos de magnesio y de calcio es minimizada, introduciendo un gran exceso de oxalato de amonio, en la solución, donde el oxalato de magnesio tiende a formar una solución super saturada.

El exceso de oxalato de amonio, también sirve para reducir la solubilidad de oxalato de calcio en presencia de mucho magnesio.

Una desventaja, al usar un gran exceso de oxalato de amonio, es que interfiere en la siguiente precipitación de magnesio a menos que se elimine primero.

La precipitación de una solución homogénea, de un precipitado como oxalato de calcio de grano grueso (28), usando un ester de ácido oxálico, como el oxalato de dimetilo. El pH deseado se puede obtener con urea.

El KMnO_4 titula iones oxalato liberados, cuando el oxalato de calcio se disuelve en H_2SO_4 diluido, el primer tinte es rosa, el procedimiento es confiable, capaz de dar resultados exactos, solo cuando calcio esta presente.

Es mas rápido que un método gravimétrico que incluye la calcinación del precipitado. Sin embargo, es usado en análisis de rutina en muestras con mucho calcio, como limestonas y dolomitas. Una doble precipitación de calcio es efectuada siguiendo la primera eliminación -- del grupo R_2O_3 , para dar un precipitado relativamente libre de iones interferentes. Esto es obvio, porque otros elementos presentes forman oxalatos insolubles, o de otra manera llevados con oxalato de calcio, como son, manganeso, estroncio, bario y magnesio, que contribuyen a obtener errores altos en los resultados para calcio.

Es importante también, que el compuesto de calcio precipitado - este como oxalato de calcio, a una relación molar de 1:1, tal como se obtiene cuando la precipitación se hace en solución ácida, como antes se mencionó; los resultados bajos, son debido a los precipitados pro-

ducidos en soluciones amoniacal o neutra, por la posible formación de oxalato de calcio básico o hidróxido de calcio. Es preferible coleccionar el precipitado en asbesto o fragmentos de vidrio y filtrar cuando se planea la titulación final.

Las fibras de papel en medio ácido, reducen el MnO_4^- y eso debe ser evitado. El precipitado se debe disolver en el papel filtro, procurando usar la superficie del papel lo menos posible, y así titular hasta que el color rosa sea permanente.

1) Método por precipitación como Oxalato (3).

REACTIVOS

1) 20 ml de solución precipitante, mezclar: 35 ml de hidróxido de amonio -- ($d = 0.9$), 20g de ácido cítrico, 20g de oxalato de amonio, 20g de cloruro de amonio y 100 ml de urea.

2) 100 ml de H_2SO_4 al 10%

3) Solución de $KMnO_4$ 0.1 N

4) H_2O destilada y caliente.

Procedimiento.

Tomar una alícuota de solución "A" de 20 ml (conteniendo 500 mg de muestra) y se pasa a un vaso de 150 ml; se añaden 20 ml de solución precipitante, se tapa el vaso y se pone a calentar hasta tener una ebullición ligera, que se mantiene durante 60 minutos (los vasos

se tapan con vidrios de reloj).

Pasado este tiempo se retiran del calor y se agrega una gota de amoníaco, se filtra inmediatamente, usando filtro de poro medio de radio. El calentamiento no debe prolongarse mas de 1 hora porque aumenta el riesgo de contaminación con oxalato de magnesio.

Se lava el vaso donde se hizo la precipitación tres veces y siete veces el precipitante en el filtro, siendo especialmente cuidadoso en lavar este último desde el borde.

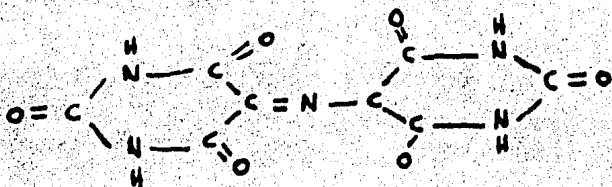
Para todos los lavados se usa agua caliente (29, 9, 22, 3) el filtro y el precipitado se regresan al vaso donde se hizo la precipitación. Se agregan 20 ml de solución de H_2SO_4 al 10%; se titula con $KMnO_4$ 0.1 N, se agrega 1 gota de rojo de metilo como indicador. Se anota el volumen gastado para cada una de las muestras. Que son de 1G-1 a 1G-8.

METODO COLORIMETRICO.

Principio.

Recientemente pequeñas cantidades de calcio, han sido determinadas por métodos colorimétricos indirectos, basados en la precipitación de oxalato de calcio. Se ha usado un método directo con purpurato de amonio (murexida) como reactivo, por una atractiva característica, su sensibilidad ($0.003 \mu\text{Ca}/\text{cm}^2$ que corresponden a $\log I_0/I=0.001$ a $506 \text{ m}\mu$). El pH debe ajustarse cuidadosamente, el reactivo absorbe fuertemente a una longitud de onda óptima, es inestable y muchos metales interfieren. Afortunadamente el magnesio se tolera en pequeñas cantidades.

El ión purpurato (color violeta):



Se combina con calcio en solución ácida para formar complejos (1:1 y otros), varia en color de amarillo naranja-rojo. El reactivo comúnmente usado es purpurato hidrogeno de amonio (murexida). El ácido purpurico es un ácido debil y se requiere un pH relativamente alto para transformar, mucho del calcio en complejo purpurato soluble en agua.

La murexida es inestable en solución, mas en alcalinidad alta, a pH 11 la estabilidad es todavfa bastante grande, para permitir su

uso analítico, (aproximadamente la mitad se descompone después de 4 - horas a temperatura ambiente). Dependiendo de las condiciones, especialmente la concentración de murexida, la absorbancia es proporcional a la concentración de calcio arriba de 1-3ppm.

Las curvas de absorción de purpurato de calcio y el reactivo se traslapan, el último absorbe fuertemente a la longitud de onda (500m μ) de máxima absorción del primero. Esto es deseable para mantener el exceso de reactivo, y convertir el calcio, tanto como sea posible en el complejo.

El intervalo es limitado (menos de aproximadamente 3ppm de calcio en una celda de 1cm); en condiciones ideales, en solución pura, - las determinaciones pueden hacerse a \pm 0.02ppm de Ca.

El purpurato reacciona mas o menos sensiblemente con Li, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe (II y III), Mn, Sn (II) y Mg. No se reporta color con Al, Cr (III), Pb, Be, Hg (II) Ti y U (VI). El magnesio es fuertemente disociado, pero en pequeñas cantidades no interfiere.

El procedimiento permite el cuanteo de más de 10ppm de Mg en la solución final; los metales alcalinos (excepto litio) pueden estar presentes en 300-500ppm, estroncio 1ppm y bario 5ppm. No más de 1ppm de Fe o Hg (II) pueden estar presentes; sulfato, mas de 400ppm causa resultados altos.

La absorbancia es linealmente proporcional a la concentración de calcio arriba de 1.2ppm. Presumiblemente, el uso de una concentración alta de murexida incrementa el intervalo de linealidad.

1) Método Purpurato (murexida) (10).

Sensibilidad de $0.003 \mu\text{Ca}/\text{cm}^2$.

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Purpurato de amonio, disolver: 40mg de material puro en 75 ml de agua, diluir con 175 ml de alcohol etílico, - se guarda en refrigeración.	Espectrofotometro	505m μ
2) Solución patron de Ca 0.100mg Ca/ml. Disolver carbonato de calcio - seco en un mínimo de HCl.		
3) Solución de NaOH 0.1N		

Procedimiento.

Agregar 5 ml de solución de purpurato de amonio, a la muestra en solución, en un matraz aforado de 50 ml (0.005-0.1mg de Ca, menos de 0.2mg de Mg). Adicionar bastante solución de NaOH 0.1N, hasta obtener un pH 11.3 (NaOH 0.002N), diluir hasta la marca.

Si la muestra en solución no es esencialmente neutra, usualmente se requiere la ayuda de un pH-metro. Diluir a un volumen y medir la absorbancia a 505m μ , correr un blanco. La curva patron se obtiene con un tratamiento similar, 0,0.025,0.05...0.15 mg Ca. Las lecturas se pueden hacer, a los pocos minutos de que se agrego la murexida.

Segunda porción de muestra

1.- Tratamiento: Disolución ácida.

Procedimiento.

Se pesan aproximadamente 250mg de muestra molida a -100 mallas, pasandola a un crisol de níquel de 35 ml de capacidad se le agregan sucesivamente 2 ml de H_2SO_4 1:1, 0.2 ml de HNO_3 concentrado y 4 ml de HF al 48%.

Los ácidos deben agregarse con precaución, para evitar proyecciones, en caso de estar presentes carbonatos.

Se coloca el crisol en una parrilla de calor moderado, evaporando hasta que empiecen a aparecer humos de SO_3 . Puede entonces subirse el calor, continuando la evaporación, hasta que el residuo seco no desprenda mas vapores sulfuricos.

Esta operación conviene llevarla a cabo durante la noche. Se pasa el crisol a un vaso de 150 ml de capacidad, conteniendo 30-40 ml de agua y 5 ml de $HClO_4$ al 72%, se tapa con vidrio de reloj y se coloca en una parrilla de bajo calor, para que el residuo en el crisol se disuelva. Cuando la operación ha terminado, se saca el crisol y se lava perfectamente por dentro y por fuera con el chorro de la pisseta; la solución se enfría y se afora en un matraz volumétrico de 100 ml.

Esta solución así preparada se llamará solución "B" y de ella se tomaran las alícuotas para las determinaciones individuales (19).

Nota.- El procedimiento anterior se aplica a cada una de las - -
muestras 1G-1 a 1G-8. Todas las muestras se disuelven perfectamente_
lo que nos indica que la cantidad de HClO_4 al 72% es correcta.

2.- SODIO Y POTASIO

METODO FLAMOFOTOMETRICO

Principio:

Dos de las determinaciones fundamentales en análisis de rocas -- son la determinación de sodio y potasio.

Los métodos gravimétricos son lentos y con frecuencia poco exactos. Es por esto que en la actualidad se prefiere el uso del Flamofotómetro, ya que este aparato además de ahorrar tiempo, proporciona datos correctos y se efectúa con un mínimo de manipulaciones. En este método analítico la luz emitida por sustancias, que han sido llevadas a un estado excitado por la llama, es medida.

Se basa en el hecho de que los átomos de todos los elementos absorben energía a alta temperatura y de esa manera pasan a un estado excitado. Al regresar a su estado base emiten la energía absorbida -- en forma de luz. La longitud de onda de ésta es característica de cada átomo. La temperatura necesaria puede ser producida por una des--carga eléctrica (espectrometría), o por la combustión de gases (flamofotometría). En el primer caso la muestra se analiza como sólido, -- mientras que en el segundo se utiliza la muestra en solución; la solución es atomizada hasta que se produce una fina niebla, la cual es -- introducida en la llama. En ésta se evapora el solvente y seguidamente la muestra por analizar, la muestra se disocia parcial o totalmente en sus átomos componentes. Los átomos se excitan y al volver a su estado basal emiten una energía radiante. Si las condiciones- tem

peratura de la llama, cantidad de solución atomizada- son constantes, la intensidad de la luz emitida será proporcional a la concentración del elemento buscado.

Entre las propiedades características de los metales alcalinos - se tiene, la facilidad con la cual pueden ser excitados. La longitud de onda más característica de cada elemento es aquella que resulta de la transición entre el nivel más bajo excitado y el estado base del metal alcalino, esta transición es para el sodio la de su conocida línea D, cuya longitud de onda se encuentra a 589.6 m μ . Su coloración amarillo brillante es la más sensible de todas las líneas empleadas - en flamofotometría. La longitud de onda para el doblete rojo del potasio se encuentra en 766 y 769 m μ .

Una llama relativamente fría da las condiciones óptimas de excitación, debido a la facilidad con la cual se produce esta excitación de los metales alcalinos por medio de la llama lo que hace tan sencillo su análisis por medio de un flamofotómetro.

Un elemento que causa la más seria interferencia es el calcio. - Se propone para eliminar esta interferencia la adición de sulfato de aluminio, el cual ejerce un efecto enmascarante sobre el calcio.

La interferencia de los aniones es mínima en pequeñas concentraciones de sodio. El H_3PO_4 causa una gran disminución el HNO_3 es el que menos influye en las lecturas, el uso excesivo de cualquier ácido se traducirá en un apreciable error.

1) Determinación de sodio por Flamofotometría (30).

REACTIVOS	APARATO
1) Solución acuosa de: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ al 6.66%.	Fotoflamómetro
2) Solución de Na_2SO_4 conteniendo 229.1mg de la sal previamente <u>seca</u> a $500^\circ C$ por 1 hr. + 8ml de $HClO_4$ - por litro de solución.	Corning- EEL
3) Agua destilada. Soluciones para la curva de calibración:	Filtro: sodio
4) Solución base: 10ml de $HClO_4$ 72% diluidos a 250ml.	
5) Solución tipo de sodio con -- una concentración 200ppm de Na_2O : se pesan 458.2mg de Na_2SO_4 previamente - secado y se disuelven en agua <u>destilada</u> , aforando a 1 lt.	

Procedimiento:

Se toma una alícuota de 2ml de la solución "B" conteniendo 10mg de muestra se pasa a un matraz aforado de 25 ml. Se le agrega 1ml de solución de aluminio, se afora al trazo con agua destilada y se mezcla.

Esta solución se atomiza en la llama de un flamofotometro, provisto de un filtro para sodio, y se determina el valor de la emisividad de la llama.

El cero del aparato se ajusta con agua destilada y el 100 con solución de Na_2SO_4 (2). Cada vez que se prepara un nuevo lote de solución (1) es preciso correr un testigo para determinar la corrección necesaria.

Este procedimiento se sigue con cada una de las 8 muestras problema, repitiendo tres veces cada lectura.

El porcentaje se lee directamente en la curva de calibración.

2) Determinación de Potasio por Flamofotometría.

REACTIVOS	APARATO
1) Solución acuosa de: HClO_4 (72%) al 0.8% v/v.	Fotoflamometro Corning - EEL
2) Solución de K_2SO_4 con teniendo 185mg de sal previa-- mente secada + 8ml de HClO_4 -- por lt. de solución. Solucio-- nes para la curva de calibra-- ción.	Filtro: potasio
3) Solución base: 10ml de HClO_4 al 72% diluidos a 250ml.	

4) Sol. tipo de potasio con una concentración de 200ppm de K_2O . Se pesan 370mg de K_2SO_4 previamente secados, se disuelven en agua - destilada y se afora a 1 lt.

Procedimiento:

Se toma una alícuota de solución "B" de 2ml se pasa a un matraz aforado de 25ml y se completa al aforo con agua destilada. Se mezcla perfectamente y se introduce en el atomizador de un flamofotómetro provisto de un filtro de interferencia para potasio.

La emisividad de la solución se mide en la llama.

El ajuste previo del aparato se hace con solución (3) y el ajuste a 100 con la solución (4).

La concentración del problema se lee en una gráfica preparada -- previamente.

Este procedimiento se sigue con cada una de las 8 muestras problema, repitiendo tres veces cada lectura.

El porcentaje se lee directamente en la curva de calibración (30).

3.- FOSFORO

METODO COLORIMETRICO

Principio.

Los iones molibdato y ortofosfato combinados en solución ácida, producen ácido molibdofosforico, el cual mediante una reducción selectiva, da un complejo azul heteropolar.

Si la acidez en el tiempo de reducción, corresponde a aproximadamente 1N de H_2SO_4 o $HClO_4$, y si se usa el reductor apropiado, los complejos resultantes heteropolares azules, muestran una absorbancia máxima en la región de longitud de onda en 820-830 nm.

A baja acidez, el compuesto azul exhibe una absorbancia en la región 650-700 nm.

Boltz y Mellon han usado el termino "azul heteropolar" para designar el producto reducido teniendo una absorbancia máxima a 830nm y el término "azul de molibdeno" para designar la reducción del producto -- azul en una absorbancia en la región 650-700nm. Se han usado muchos reductores, bajo una variedad de condiciones, sulfato de hidrazina -- (23), ácido cloroestañoso, que son los reductores mas frecuentemente recomendados.

Al usar sulfato de hidrazina, la reducción se lleva aparte con -- soluciones teniendo una acidez de aproximadamente 1N con respecto a -- H_2SO_4 o $HClO_4$ y puede mantenerse por 10 minutos a una temperatura de -- 100° C.

Ese sistema azul heteropolar, sigue la Ley de Beer a 650 y 830nm. El intervalo óptimo de concentración es 0.1-0.2ppm de fósforo.

Los siguientes iones no interfieren: aluminio, amonio, cadmio, - cromo (III), cobre (II), cobalto (II), calcio, fierro(II), magnesio, - manganeso (II), níquel, cinc, cloruro, bromuro, acetato, citrato, silicato, fluoruro, vanadato y borato.

La concentración de Fe (III) no debe exceder de 200ppm.

Pb (III), Bi (III), Ba y Sb (III) interfieren, por la formación de precipitados o una turbidez en presencia de H_2SO_4 .

1) Método Reducción del Complejo Heteropolar (23).

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución acuosa de sulfato de hidrazina ($N_2H_6SO_4$) al 0.15%.	Fotocolorimetro Klett Summerson	660m μ

2) Solución ácida de molibdato - de amonio, disolver: 5g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en 250ml de H_2SO_4 10N (70ml de - - - - H_2SO_4 ($d=1.84$)+180ml de agua destilada); guardar en frasco de plástico.

Soluc. para la curva de calibración:

3) Soluc. base: 10ml de $HClO_4$ al 72% se diluyen a 250ml.

4) Solución concentrada de fósforo 200ppm de P_2O_5 (Nota 1).

5) Solución de trabajo con una concentración de fósforo - - equivalente a 10ppm de P_2O_5 . Se miden con pipeta 25 ml de solución 4 y se aforan en matraz a - 500 ml.

Nota 1.- La solución 4 se prepara de la siguiente manera: se pesan 0.0383g de KH_2PO_4 secado previamente a $120^\circ C$ por una hora y se disuelven en agua, aforando la solución a 1 lt.

Procedimiento.

De la solución "B" se mide con pipeta volumétrica (calibrada) una alícuota de 1 ml (5mg de muestra) y se pasa a un matraz aforado de 25ml. Se le agregan sucesivamente 8 ml de agua destilada, 1 ml de solución 2 y 0.4 ml de solución 1, completando al trazo con agua destilada.

Se mezcla el contenido y se sumerge en un baño maría con franca ebullición, de suerte, que quede totalmente sumergido en el agua hirviendo, manteniéndolo así por 15 minutos exactamente.

Se enfría al chorro del agua y se determina la densidad óptica de la solución, mediante un fotocolorímetro, usando un filtro con - - transmitancia máxima de 660m μ .

Es preciso correr un testigo con los reactivos y agua destilada. La concentración del fósforo se determina mediante una curva de calibración.

Este procedimiento se sigue en cada una de las muestras problema, y las lecturas se repiten tres veces cada una.

4.- MANGANESO

METODO COLORIMETRICO

Principio.

En pequeñas cantidades (<2%) el manganeso se determina fácil, - rápido y de manera selectiva, por algunos métodos colorimetricos.

La oxidación de Mn(II) a Mn(VII) es una de las determinaciones_ mas sencillas en análisis de silicatos, particularmente cuando se usa periodato de potasio KIO_4 o de sodio como agente oxidante.

La reacción:



Procede favorablemente en solución caliente, conteniendo HNO_3 ,_ también se puede agregar H_2SO_4 o H_3PO_4 ; el periodato ferrico es insoluble en HNO_3 , pero es soluble en cualquiera de los dos ácidos (10).- Se prefiere H_3PO_4 porque blanquea el color del fierro ferrico, por -- formación del complejo, y previene la posible precipitación de perio- datos o iodatos de manganeso (3). La solución se sumerge en un baño_ marfa por 30 minutos aproximadamente, se enfría y se lee la absorban- cia a 525 o 545 $m\mu$.

Algunos investigadores (10) indican que la velocidad de oxida- ción aumenta cuando la concentración de H_2SO_4 es aproximadamente 3.5N (10 ml H_2SO_4 36N/100 ml de solución). Las sustancias que reaccionan con periodato o permanganato deben eliminarse antes de la posible oxi- dación de periodato.

Los cloruros pueden eliminarse por evaporación con ácido sulfúrico. Entre los aniones que no interfieren se pueden mencionar, arsenato, borato, fluor, perclorato y pirofosfato. El Cr (III) es oxidado en mayor o menor extensión por periodato; incrementando la acidez, decrece la cantidad de cromo oxidado. La Ley de Beer se cumple para concentración de manganeso, un mínimo de 150mg/litro.

El manganeso en medio alcalino, da un producto soluble cafe-rojizo, con formaldoxima ($H_2C = NOH$).

Dicho compuesto es $(CH_2NO)_3Mn$; el manganeso presente esta en estado trivalente. El exceso de amonio para hacer la solución, no es crítico.

Elementos que no interfieren son: Ag, Pb, Cd, As, Sb, Sn (en -- concentraciones altas dan color rojo), Mo, W, Cr, Al y Zn.

La interferencia de fierro se evita por complejamiento con cianuro en presencia de tartrato y se elimina el exceso de cianuro con cinc, que forma complejos de cianuro mas estables que con manganeso, pero es menos estable que cobre y Fe. Niquel y cobalto no interfieren. Bi, Ti y Hg dan turbidez o precipitado en medio básico; el fosfato puede dar un precipitado si hay calcio.

La absorbancia es proporcional a la concentración del manganeso.

1) Método de Oxidación a Permanganato MnO_4^-

a) Periodato como agente oxidante (3).

Sensibilidad de $0.0027 \mu g Mn/cm^2$.

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución ácida especial, mezclar: 25ml de H_3PO_4 (d=1.8) 15ml de H_2SO_4 (d=1.84) y 60ml de agua destilada.	Fotocolorimetro Klett Summerson	540m μ c

2) 0.1g de metaperiodato de sodio o potasio.

Soluciones para la curva de calibración.

3) Solución base: 10ml de $HClO_4$ al 72% diluidos a 200ml.

4) Solución tipo de manganeso: pesar 106.5mg de $MnSO_4$ secado a $400^\circ C$ por dos horas, se disuelve en agua y se afora a 1 lt. en matraz volumétrico. La conc. equivaldrá a 50ppm de MnO .

Procedimiento.

La alicuota de 10 ml se pasa a un matraz aforado de 25 ml se agregan 5ml de solución 1 y aproximadamente 0.1g de metaperiodato de -

sodio o potasio. Se afora con agua destilada y se calienta el matraz en baño maría durante 30 minutos.

Si hay manganeso en la muestra, en este tiempo se habrá formado la cantidad correspondiente de MnO_4^- con su consiguiente color.

La solución se enfría perfectamente y se determina la densidad óptica en un fotocolorimetro provisto de un filtro con transmitancia máxima a 540m μ .

La concentración de manganeso en la solución se lee en una gráfica preparada previamente.

2) Método Formaldoxíma. (10)

Sensibilidad de 0.005 μ Mn/cm²

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución, disolver: 10g de para formaldehído y 23.5g de sulfato de hidroxilamina en 100 ml de agua.	Fotocolorimetro Klett Summerson	540m μ

2) ácido tartarico 2M.

3) amoníaco concentrado.

4) KCN 10%

5) Solución de Zn 1%

6) Sulfato de hidroxilamina al 1%.

Procedimiento.

Añadir 0.5ml de solución de ácido tartárico 2M a 10-25ml de solución "B" ($>10\% \text{ Mn}$), neutralizar con amonio y agregar 4ml de solución de KCN al 10%.

Calentar durante 1 minuto, enfriar, agregar 5ml de ácido tartárico 2M, 2ml de solución de Zn 1% y 5ml de sulfato de hidroxilamina 1%.

Diluir a 100ml en un matraz volumétrico y transferir una alícuota de 50ml a un matraz de 100ml.

Añadir 1ml de reactivo y 5ml de amonio concentrado, diluir y -- aforar a 100ml.

Obtener la absorbancia con un filtro azul y leer aproximadamente a 540m μ . La solución restante tratarla con 5ml de amonio, diluir y usarla como solución de referencia.

5.- FIERRO

METODO COLORIMETRICO

Principio.

El fierro esta presente, en mayor o menor cantidad en una gran variedad de muestras que han sido preparadas para su determinación. - Se han desarrollado muchos métodos diferentes, una gran mayoría por reacción con grupos fenólicos.

Afortunadamente en muchos de ellos, las interferencias no son numerosas. La selección del método no es simple.

El mas antiguo y mejor conocido es en el que se usa tiocianato. Un número considerable de otros reactivos como o-fenantrolina y 2-2'-bipiridil, también forman complejos con fierro (31).

Algunos reactivos reaccionan con fierro ferrico otros con fierro so. El producto formado, generalmente tiene la desventaja de que no puede ser usado en presencia de apreciables concentraciones de iones como fluoruro y pirofosfato, que forman complejos estables con fierro trivalente en medio ácido.

En otros casos, se pueden obtener mejores resultados recurriendo a un reactivo reactante con fierro ferroso, que no forma tales complejos o a menos que sean solubles.

Para una determinación mas exacta de pequeñas cantidades de fierro, se recomienda usar 1,10-fenantrolina (o el reactivo similar 2,2'

bipiridil). Estos reaccionan con fierro ferroso; la importancia en su uso, puede estar en la posible interferencia de Cu, Ni y Co que también reaccionan a bajas concentraciones.

El tiocianato es especialmente usado, pero tiene la desventaja de dar un producto, en el cual el color desaparece rápidamente.

Los reactivos que requieren ajuste de pH dentro de un intervalo, obviamente no son muy usados y estos requieren un medio básico o neutro para la reacción, son de valores prácticos limitados.

Método del tiocianato.

El tiocianato se usa extensamente para la determinación de fierro; el método depende de la oxidación de fierro a su condición como ferrico, después de que el complejo del ión ferrico y del ión tiocianato produce un color rojo, proporcional a la cantidad de fierro presente.

El reactivo es barato, tiene la decidida ventaja sobre otros reactivos que puede usarse en medio fuertemente ácido. se puede formar más de un producto, cuando el tiocianato reacciona con fierro ferrico, dependiendo de la concentración de tiocianato se obtienen, una serie de complejos representados por: $[\text{Fe}(\text{CNS})_n]^{+3-n}$ donde $n=1..6$; a bajas concentraciones de tiocianato, las especies coloridas son predominantemente: $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{++}$. A concentración de tiocianato de 0.1M - el producto en mayor parte es, $[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+$. A concentración 0.2M de tiocianato, predominan iones complejos cargados negativamente (10).

El color de todos esos complejos es rojo; sin embargo los espectros de absorción no son idénticos, a concentraciones bajas el máximo de absorción de tiocianato es aproximadamente $460\text{m}\mu$ a concentraciones altas (0.1-0.5M) el máximo es a $480\text{m}\mu$ (22).

La intensidad del color de una solución de ión tiocianato depende de un número de factores, como es el exceso de tiocianato; bajo estas condiciones, la Ley de Beer se cumple en un intervalo bastante amplio de concentración de fierro. La sensibilidad se incrementa por aumento de concentración de tiocianato, la intensidad del color permanece constante cuando, la acidez varia.

Por otro lado una concentración alta de tiocianato reduce -- errores, debidos a cloruros, fosfatos y otros iones, formando complejos con fierro ferrico, en solución ácida.

Una concentración final de tiocianato de 0.3M es satisfactoria, se debe tener cuidado, en tomar la misma concentración de tiocianato en la muestra problema y en los patrones, ya que una diferencia relativamente pequeña, produce un cambio en la intensidad del color (10).

Ahora se explicará brevemente la influencia del ácido en el color (22), debido a hidrólisis extensiva, soluciones de sales ferricas en agua contienen pocos iones ferricos; un ácido fuerte suprime la hidrólisis y se intensifica el color obtenido con tiocianato (el ácido tartarico es un ácido fuerte). El efecto del ácido depende, del tipo y concentración de este.

Karnsten fundamenta que con un gran exceso de tiocianato, el --

color es practicamente independiente de la concentración del HNO_3 y del HCl , si la normalidad del ácido en la mezcla esta entre 0.05 y 0.5N. Se prefiere HNO_3 en lugar de HCl porque el color obtenido es mas estable.

El H_2SO_4 no debe usarse, porque forma iones sulfato complejos, con iones ferricos y por tanto decrece la intensidad del color con cierta acidez y cuando aumenta la concentración de H_2SO_4 .

Una fuente de error en el método que puede evitarse, es el desvanecimiento del color, despues de que los reactantes se mezclan, se debe a la reducción de fierro (II) por tiocianato, esta reacción se acelera grandemente, cuando la solución se expone a la luz del dia. El desvanecimiento se evita añadiendo una cantidad apropiada de peróxido de hidrógeno. Sin embargo es inecesaria, si la absorbancia se mide inmediatamente despues de mezclar los reactivos.

La temperatura afecta la intensidad del color y la estabilidad de las soluciones de tiocianato ferrico; la velocidad de desvanecimiento es mayor a temperaturas altas.

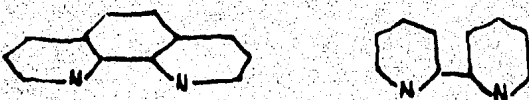
Sustancias que interfieren, cationes como son: cobre cuprico; si esta presente en grandes cantidades como 2mg/lt, interfiere por la formación de una coloración verde con tiocianato. Mercurio mercúrico, forma poco $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ disociado y iones complejos como es $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con un exceso de tiocianato, esto por lo tanto elimina algo de reactivo y da un color brillante. El Zn y Cd en grandes cantidades interfieren; Ni, Co y grandes cantidades de manganeso, dan complejos coloridos.

Aniones: fosfatos, fluoruros y oxalatos, interfieren aún en pequeñas cantidades, porque forman complejos bastante estables con iones ferricos. La interferencia por sulfatos es menos fuerte, pero todavía muy pronunciada. Nitratos y cloruros, tienen poco efecto cuando están en grandes cantidades, nitratos menos que cloruros.

De lo antes dicho, es evidente tener mayor cuidado en la aplicación colorimétrica de hierro con tiocianato, en soluciones con cantidades desconocidas de sales.

Método con 1,10 fenantrolina. (10)

La 1,10 fenantrolina y 2,2'-bipiridina:



son dos reactivos para determinar hierro ferroso. El complejo de fenantrolina café-naranja $(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{++}$ puede formarse cuantitativamente en el intervalo de pH 2-9; abajo de un pH 2 el desarrollo del color es lento y muy débil.

Las soluciones no muestran cambio de color después de muchos meses. La Ley de Beer se sigue acertadamente. La cinética y el equilibrio en el sistema fenantrolina-hierro ferroso ha sido investigado -- (32).

La 1,10 fenantrolina se comporta como una base monoacídica; la constante de disociación del ión fenantrolinio $Ph H^+$ es 1.1×10^{-5} a $25^\circ C$.

El valor de la constante de equilibrio, para la reacción entre el ión ferroso y el ión fenantrolinio es:

$$\frac{[FePh_3^{++}][H^+]^3}{[Fe^{++}][PhH^+]^3} = 2.5 \times 10^6 \quad 25^\circ C$$

El hierro ferrico puede ser reducido con hidrocioruro de hidroxilamina, hidroquinona y menos preferible dióxido de sulfuro.

Aparte de los iones coloridos, los siguientes interfieren en mayor o menor extensión. Plata y bismuto dan precipitado; ciertos metales divalentes como cadmio, mercurio y cinc, forman complejos levemente solubles con el reactivo y por otra parte, reducen la intensidad del color de hierro.

La interferencia disminuye agregando un gran exceso de reactivo. En presencia de pirofosfato el pH puede ser aproximadamente 6, entonces 50ppm de $P_2O_7^{4-}$ causa error de solo 1% con 2ppm de hierro. El fosfato puede estar presente arriba de 20ppm de P_2O_5 (pH 2-9); el fluoruro en una concentración de 500ppm, no interfiere si el pH se mantiene abajo de 4.0.

La gran ventaja de la o-fenentrolina sobre otros reactivos de hierro, es la posibilidad de usar soluciones débilmente ácidas, entonces hidróxidos, fosfatos, etc., de muchos metales no son precipitados.

Es esencial que el hierro este presente en tal forma, que reaccione completamente con fenantrolina en un periodo razonable de tiempo.

O sea que el fierro no este ligado en pirofosfatos, otros complejos estables y precipitados poco solubles, conteniendo fierro y -- esa formación puede evitarse.

El citrato de sodio se usa, para evitar dichas precipitaciones_ y despues para reducir la acidez de la solución inicial en un intervalo de pH 2.5-5.

Bandemer y Schaible (33) muestran que es importante añadir el - citrato de sodio a la solución ácida de la muestra, despues de agregar hidroquinona y fenantrolina.

1) Método del Tiocianato. (10)

Sensibilidad de $0.008 \mu\text{g Fe/cm}^2$.

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución acuosa de HNO_3 al 25%	Fotocolorimetro	470m μ c
2) Solución 3M de NaSCN; pesense_ 243g del reactivo analftico y disuelvan_ se en agua y aforar a un lt. Solución_ para la curva de calibración:	Klett Summerson	
3) Solución base: 10ml de HClO_4 - al 72% diluidos con agua a 250ml.		
4) Solución tipo de fierro: 0.2808g de sal de Mohr se disuelven en 200ml de H_2O_2 3% y se aforan en matraz volumétrico de 1 lt. Su conc. sera 40ppm de Fe.		

Procedimiento.

Una alícuota de la solución "B" de 1 ml se pasa a un matraz aforado de 25 ml, se le agregan 10 ml de agua destilada, 2 ml de solución 1 y 2 ml de solución 2, aforando con agua al trazo y mezclando perfectamente las soluciones. Exactamente 15 minutos después, se determina la densidad óptica de la solución con un fotocolorímetro, -- provisto de un filtro de máxima transmitancia a 470 mmc.

La concentración de fierro se lee en una gráfica preparada previamente.

2) Método con o-fenantrolina. (3,10)

Sensibilidad de $0.005 \mu\text{Fe}/\text{cm}^2$.

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución de hidroquinona al 1% en agua.	Fotocolorímetro Klett Summerson	480-520mmc optimo a: 508mmc.
2) Citrato de sodio, 250g en 1 lt de solución.		
3) 1,10 fenantrolina. 0.25% de solución del monohidratado en agua; calentar al hacer la solución. Mantener en la oscuridad.		

Procedimiento.

Tomar una alícuota, de la muestra en solución, teniendo una --

concentración ácida baja de mineral y con 0.01-0.2mg de hierro (celda de fotometro de 1 cm) y transferir a una matraz volumétrico de 25ml. Determinar por el uso de una alícuota similar conteniendo, unas gotas de azul de bromofenol, y el volumen requerido de citrato de sodio, para ajustar el pH a 3.5.

Añadir a la alícuota 1 ml de hidroquinona y 2 ml de solución de fenantrolina y por tanto la solución requerida de citrato de sodio.

Se deja reposar por 1 hora a aproximadamente 20°C para asegurar una reducción completa de hierro.

Tomar un volumen y determinar la transmitancia, con la ayuda de un filtro, mostrando una máxima transmitancia a 480-520m μ (óptimo a 508m μ).

6.-TITANIO

METODO COLORIMETRICO

Principio.

La medición de la absorbancia del complejo colorido formado, - por la reacción de titanio con reactivos como peróxido de hidrogeno, tirón (1,2 dihidroxibenceno-3,5 disulfonato disodico) colorimetricamente, es aplicada a muestras con bajo contenido de TiO_2 (<2%).

El método con H_2O_2 es probablemente el mas usado, tiene como - ventajas, que es sencillo, se encuentra en un medio de alta acidez, - en el que la reacción se lleva a cabo y la falta de interferencia de metales comunes.

Se piensa que algunas especies coloridas son las siguientes: - $TiO_2(SO_4)_2^{2=}$ o posiblemente $Ti(H_2O_2)^{4+}$.

La gran deficiencia del método con peróxido de hidrogeno en -- analisis traza, es su baja sensibilidad (3).

El uso del 1,2 dihidroxibenceno-3,5 disulfonato disodico como - reactivo, lo propusieron Yoe y Armstrong (34) ya que se usa para la - determinación de titanio y fierro, recibe el nombre de "Tiron".

El titanio forma un complejo estable, de color amarillo-limón; y un complejo azul intenso con fierro, pero es blanqueado con ditio- nito de sodio ($Na_2S_2O_4$) y en su presencia se determina calcio.

La interferencia ocurre del complejo colorido por Cr, Cu, Mo, -

V, Os, U; estos elementos en su mayoría, rara vez se encuentran en -- concentración importante, en muchas rocas de silicatos; Al y Ca, consumen reactivo pero su efecto se supera, al usar un exceso apropiado de este, solo el ión fluor interfiere seriamente entre los aniones. - Yoe y Armstrong agregan buffer de acetato de sodio-ácido acético a -- pH 4.7 y reportan un pequeño cambio en la intensidad del complejo colorido en el intervalo de pH 4.3-9.6.

El ditionito de sodio, no es completamente estable y a pH 4.7 - se descompone lentamente, formándose sulfuro; el ditionito evita la - interferencia de hierro por reducción a ese pH.

El color es estable por lo menos 24 horas, y obedece la Ley de Beer a un mínimo de 80µg Ti/lit.

La lectura de absorción hecha por Yoe y Armstrong fue a 410mµ - La máxima absorbancia del complejo de titanio es a 380mµ, pero como - la ditionita absorbe intensamente a una longitud de onda menor de - - 410mµ fue necesario usar una mayor.

Rigg y Wagenbauer (35) hacen una mejora al método con el uso de ácido tioglicólico, para reducir el hierro ferrico; porque el agente reductor no absorbe a 380mµ, la lectura de absorbancia se hace al máximo, por el complejo. A esta longitud de onda y en solución buffer (acetato de sodio-ácido acético) pH 3.8, la Ley de Beer se cumple para concentraciones de TiO₂ arriba de un mínimo de 200µg en 50 ml de - solución.

1) Método con Peróxido de Hidrogeno. (3)

Sensibilidad de $0.064 \mu\text{Ti}/\text{cm}^2$.

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Solución patrón TiO_2 (1mg/ml). Mezclar 1.013g TiO_2 secado a 150°C , 10g de sulfato de amonio y 25ml de H_2SO_4 - conc.	Fotocolorimetro Klett Summerson	410m μ c
2) H_2SO_4 dil. 5:95 y 1:5		
3) H_2O_2 3% (frasco ambar)		
4) KMnO_4 0.1N		
5) Solución de K_2SO_4 16%		
6) Solución sulfato ferrico - - (10mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$) disolver 35.1g - - - - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua, conteniendo -- 25ml de H_2SO_4 conc. filtrar y diluir a 1 litro.		

Nota importante.- Este método, no se uso porque se cuenta con -
una cantidad muy pequeña de muestra y los resultados, serfan inexactos.

2) Método de Yoe y Armstrong con Tiron. (1,2 dihidroxibenceno-3,5 disulfonato disódico. $C_6H_2(OH)_2(SO_2ONa)_2 \cdot H_2O$.

Sensibilidad de $0.0036 \mu\text{Ti}/\text{cm}^2$. (3,34)

REACTIVOS	APARATO	λ
1) Disolver: 82g de acetato de sodio anh. o 136g del trihidratado en 1 lt con agua destilada, se añaden 390ml de ac. acético glacial. Esta solución debe ajustar las soluciones a pH 3.8.	Fotocolorimetro Flett Summerson	420m μ c

2) Solución acuosa al 15% de Tiron, guardar en frasco de color ambar.

3) Solución acuosa al 20% de ac. tioglicolico, guardar en frasco de plastico.

4) Solución tipo de Titanio (Nota 1). De esta solución medir 25 ml y se afora exactamente a 500 ml con agua. Esta solución tendrá una concentración de 25ppm.

Nota 1.- La solución 4 se prepara de la siguiente forma: pesar 500mg de TiO_2 R.A. secado a 500°C pasar a un crisol de platino de 30ml, mezclar con 5g de $K_2S_2O_7$ se funde a bajo calor para evitar

proyecciones, conservar el crisol tapado. Cuando la fusión sea completa, se enfría y se disuelve en 500ml de H_2SO_4 10% a suave calor. Se enfría y se afora a 1 lt. Se tiene una concentración de 500ppm.

Procedimiento.

De la solución "B" se mide con pipeta volumétrica calibrada una alicuota de 5 ml y se pasa a un matraz aforado de 100 ml.

Se añaden sucesivamente 50 ml de agua destilada, 25 ml de solución 1 y 5 ml de solución 2, así como 2 ml de solución 3. Se completa el trazo con agua destilada y se deja reposar 1 hora.

Se determina la densidad óptica, de la solución así preparada -- con un fotocolorímetro, empleando un filtro de transmitancia a 420mmc.

7.- DIOXIDO DE CARBONO

Principio:

La concentración de carbonato (CO_2) en rocas puede estar entre 0-1%. Las rocas de silicatos rara vez contienen un porcentaje mas elevado de CO_2 , aproximadamente el 80% de ellos.

Un método sencillo, lo desarrollaron Shapiro y Brannock, requiere aproximadamente 5 minutos, para la determinación de cada muestra. Se emplea un tubo de vidrio con un brazo adicional, para la evolución y medición del gas. En este procedimiento se mide el volumen de gas desprendido por el ataque del ácido a la muestra.

La bien conocida prueba cualitativa para carbonato, en la cual la formación de burbujas se observa, cuando se agrega el HCl al tubo de prueba, conteniendo la muestra y agua caliente; esta se ha hecho cuantitativa, usando un tubo, como antes se mencionó, que tiene un brazo adicional, para atraer y así poder medir el gas desprendido.

El tubo diseñado para la determinación cuando mucho 1% de CO_2 , intervalo común en silicatos, se muestra en el esquema propuesto; consiste en un tubo de vidrio de 18 x 150mm. al cual se une un brazo de vidrio de 200mm. en longitud y 10mm de diametro; las muestras de rocas que se preparan para análisis por molienda, usualmente contienen pequeñas cantidades de fierro metálico, como contaminante, esto da resultados altos. Para evitar la evolución de hidrogeno resultante de la reacción de fierro metálico con HCl , añadido para descomponer los carbonatos, esta dificultad se supera agregando solución de cloruro mer--

cúrico, que convierte al hierro metálico en hierro ferroso, sin formación de hidrógeno.

El método se recomienda para muestras que contienen bajo porcentaje de CO_2 .

Cuando se usa ácido para liberar CO_2 , se selecciona HCl , por la solubilidad de estos compuestos.

El método se aplicó a las 8 muestras problema.

1) Método de Shapiro y Brannock (36) (37).

Para determinar contenido de CO_2 0.1% en rocas de silicatos.

REACTIVOS

APARATO

1) HCl 1:1

Tubo carbonato-
intervalo medio.

2) HgCl_2 R.A.

3) Solución saturada de HgCl_2 .

4) Fibra de vidrio.

5) Muestra patrón de CO_2 . caolin 10g y CaCO_3 1g, la conc. de CO_2 se obtiene por análisis de diferentes porciones; según procedimiento.

Procedimiento:

Pesar exactamente 250mg de muestra, colocarla en el fondo del --

tubo (seco y limpio) con la ayuda de un embudo de cola larga, agregar 1g de HgCl_2 , 1 ml de solución saturada de HgCl_2 .

Con el brazo graduado en forma vertical, agregar 5 ml de HCl 1:1; se introduce fibra de vidrio (limpia) a lo largo del tubo.

Se agrega agua destilada, hasta llenar completamente la parte vertical, haciendo lo mismo con la otra parte del tubo, dejando un espacio aproximadamente de 4 cm del borde del tubo. Insertar el tubo en baño maría, de tal suerte que la parte graduada quede en forma vertical.

Calentar a aproximadamente 145°C , durante 5 minutos. La fase acuosa comienza a ebulir después de 3 a 5 minutos de la inserción. Se observa la acumulación de burbujas en el tubo graduado. Se retira el tubo del baño, se deja enfriar y reposar 1 minuto.

La escala es en mm para medir la longitud de la columna de gas, se anota la lectura. Es necesario repetir tres veces la lectura de cada muestra.

Se corrió un blanco de la misma manera, en este caso, se usó una muestra sintética (10g caolín + 1g CaCO_3) las cantidades usadas para el blanco fueron: 50, 100, 150, 200 y 250mg.

8.- METODO PARA ESPECTOFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Técnica de trabajo.

Esta parte tiene por objeto describir un método para la determi
nación de Al, Ca y Mg en minerales mediante la técnica de absorción -
atómica, a partir de una sola pesada y un solo ataque de muestra, con
la simplicidad de no exigir separaciones previas. El campo de aplica-
ción es muy amplio, pues empleando diferentes diluciones se pueden al-
canzar porcentajes a partir de los mínimos que a continuación se indi-
can:

Al del 0.5% en adelante

Ca del 0.05% en adelante

Mg del 0.05% en adelante

La muestra se disuelve mediante fusión co NaOH, el procedimiento
se explicó en la parte de tratamiento "fusión alcalina", resultando -
la solución "A" de ella se tomaran las alícuotas necesarias para las
determinaciones absorciométricas, realizando distintas diluciones, --
según el elemento a determinar y su posible concentración.

a) Estudio de la influencia que el resto de los elementos pre--
sentes ejerce sobre la determinación de cada uno de ellos.

En los primeros ensayos relativos al análisis de minerales me--
diante la técnica de absorción atómica (17) se empleaba llama acetile-
no-aire para la determinación de Ca y Mg, observandose una clara in--
terferencia por parte del Al y Ti, así como de la concentración sali-

na, sobre las absorbancias requeridas de Ca y Mg.

Su eliminación se efectuaba empleando una mezcla complejante, a base de lantano y estroncio. Posteriormente se adoptó la llama óxido nitroso-acetileno para la determinación de estos dos elementos, desapareciendo totalmente estas interacciones por parte de los restantes elementos presentes.

b) Posibilidad de utilizar distintas longitudes de onda.

Las líneas de resonancia de los distintos elementos estudiados según datos bibliográficos, son los siguientes:

Al - 309.2 - 308.2 - 394.4 $m\mu$

Ca - 422.7 $m\mu$

Mg - 285.2 - 279.6 - 202.5 $m\mu$

siendo las citadas en primer lugar las de máxima absorción. Se ha comprobado por medio de pruebas que, a medida que disminuye la sensibilidad de la línea aumentan los errores de absorción, superando normalmente a los que se pueden cometer al hacer las diluciones necesarias para emplear la línea de máxima sensibilidad respectiva, efectuando las correspondientes diluciones cuando el porcentaje objeto de estudio así lo requiera.

c) Intervalos y dominios prácticos de concentración.

d) Aluminio.

El intervalo práctico de concentraciones es fijado entre 5 y --

500ppm. El limite inferior del dominio de aplicación queda establecido en 0.5%.

e) Calcio.

El intervalo práctico de concentraciones se ha fijado entre 0.5 y 15ppm. El limite inferior del dominio de aplicación queda establecido en 0.05%.

f) Magnesio.

El intervalo practico de concentraciones se ha fijado entre 0.5 y 6ppm. El limite inferior del dominio de aplicación queda establecido en 0.05%.

8.1 Esquema general del Método propuesto.

	dominio de la curva de cali- brado en ppm (g/ml).	% determinable
Solución A (0.2g de muestra fundidos con NaOH).	Al 5 - 500	0.5-50
	Ca 0.5 - 15	0.05-1.5
	Mg 0.5 - 6	0.05-0.6
Solución B: 10 ml de sol. A diluidos a 100ml con HCl 1:9 (0.002g/100ml)	Al 5 - 500	>10
	Ca 0.5- 15	0.5-15
	Mg 0.5- 6	0.5-6
Solución C: 10ml de sol A se diluyen a 500ml con HCl 1:9 (0.002n/100ml).	Ca 0.5-15	> 5
	Mg 0.5-6	>5

a) Material y reactivos.

El usual en el laboratorio y en particular, un espectrofotómetro de absorción atómica.

1) Solución patron de aluminio (1ml <> 1mg de Al).

Se disuelve 1g de aluminio puro de 99.9% con 50ml de HCl 1:1. - La solución se trasvasa a un matraz de 1 lt. y se afora.

2) Solución patron de calcio.

Solución de reserva (1ml = 1mg Ca).

Se disuelven 2.499g de CaCO_3 extrapuro en agua, se trasvasa la solución a un matraz aforado de 1 lt. y se afora.

Solución de trabajo (1 ml <> 0.1mg de Ca)

Se toman con pipeta 10ml de la solución de reserva, se llevan a un matraz aforado de 100ml y se afora.

3) Solución patrón de magnesio.

Solución de reserva (1 ml <> 1mg de Mg).

Se disuelven 10.547g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua se trasvasa la solución a un matraz aforado de 1 lt. Se completa el volumen hasta la marca; esta solución se contrasta con Complexona III, en la forma habitual.

4) Solución de trabajo (1 ml <> 0.1mg de Mg).

Se toman con pipeta 10 ml de la solución de reserva (3), se --
llevan a un matraz aforado de 100ml y se completa el volumen hasta la
marca.

b) Ataque y preparación de las soluciones principales. Determi
nación de Al, Ca y Mg (solución A).

De la solución A, se toman 10ml se trasvasan a un matraz afora
do de 100ml y se completa el volumen hasta la marca con HCl 1:9, agi--
tando para homogenizar. Esta solución constituye la solución B.

Se toman 10ml de la solución A, se trasvasan a un matraz afora
do de 500 ml se completa el volumen hasta la marca con HCl 1:9, agi--
tando para homogeneizar. Esta es la solución C.

c) Absorciometría.

Dado que en un equipo de Absorción Atómica es difícil mantener
constantes las diversas variables que afectan a las lecturas absorció
métricas (flujo de acetileno, de aire o de Na_2O , caudal de muestra --
absorbida, atomizado, etc.), se opta comunmente por pasar simultanea
mente con las soluciones problema, las preparadas para la curva de ca
librado y efectuar las lecturas correspondientes.

Cuando la cantidad de muestra es llevada, cada cierto número -
de soluciones problema se pasan una o dos pertenecientes a la curva -
de calibrado, para comprobar que se mantienen sus primitivas lectu-
ras; en caso de no coincidir estas lecturas, es síntoma de que ha va
riado alguna de las condiciones iniciales de trabajo, por lo que se
ha de corregir este fenómeno y volver a efectuar las lecturas corres-

pendientes.

Asimismo, es aconsejable pasar agua destilada entre muestra y muestra.

8.2 Determinación de Aluminio.

a) Curva de calibrado.

Preparación de las soluciones:

En una serie de nueve matraces aforados de 100ml se colocan -- 0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 y 50.0ml respectivamente de la solución patron de Al 1ml=1mg; se completa el volumen hasta el enrase con HCl 1:9 y se agita para homogeneizar.

Esto da un dominio de concentraciones de 5 a 500ppm y un intervalo de aplicación que va del 0.5 al 50%, atomizando directamente la solución A.

b) Absorciometría.

Se efectúan las medidas absorciométricas en una longitud de onda de 309.3 A°, siguiendo la técnica del apartado .

Las condiciones empleadas son:

Lámpara multicátodo de Al, Si, Fe, Ca, Cu, Mg y Zn.

Intensidad: 30mA. Zona espectral (range): UV.

Rendija: posición 3=0.3mm, 2A°

Presión requerida para mantener constante el flujo de trabajo: _

Oxido nitroso: $3.0\text{Kg/cm}^2 \approx 24 \text{ psi}$.

Acetileno: $1.0\text{Kg/cm}^2 \approx 8 \text{ psi}$.

Flujo: Oxido nitroso: posición rotámetro $9.5 \approx 20 \text{ l/min}$.

Acetileno: posición rotámetro, la necesaria para originar la llama adecuada en cada caso.

c) Gráfica de calibrado.

Se representan las medidas absorciométricas frente a las ppm de Al existentes en cada término.

d) Muestras problema.

Se atomiza directamente la solución A y se efectúan las mediciones, teniendo en cuenta la nota de

e) Obtención de resultados.

Con las medidas absorciométricas correspondientes y la gráfica de calibrado respectiva se determinan las ppm de Al existentes en el matraz, y de ahí según la dilución empleada, se calcula el porcentaje de este elemento.

8.3 Determinación de Calcio.

a) Curva de calibrado.

Preparación de las soluciones:

En una serie de nueve matraces aforados de 100 ml se colocan --

0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 7.0, 10.0, 12.0, 15.0 ml respectivamente, de la solución patron de Ca 1 ml = 0.1 mg, se añaden a cada matraz 2 ml de la solución de carbonato sódico al 2% (se disuelven 2g de Na_2CO_3 en agua y se afora a 100 ml con agua) y se completa el aforo en cada caso con HCl 1:9, agitando para homogeneizar.

Esto da lugar a un dominio de concentraciones de 0.5 a 15ppm y un intervalo de aplicación que va del .05% en adelante.

b) Absorciometría.

Se efectúan las medidas absorciométricas en una longitud de onda de 422.7m siguiendo la técnica habitual del apartado.

Las condiciones empleadas son:

Lámpara multicátodo de Ca, Si, Fe, Al, Mg, Cu y Zn.

Intensidad: 30mA, zona espectral (range): VIS.

Longitud de onda = posición 212.

Rendija: posición 3 = 0.2mm 3A°.

Presión requerida para mantener constante el flujo de trabajo:-

Oxido nitroso: $3.0\text{Kg}/\text{cm}^2 \approx 24 \text{ psi}$.

Acetileno: $1.0\text{Kg}/\text{cm}^2 \approx 8 \text{ psi}$.

Flujo: Oxido nitroso: posición rotámetro 9.5 \approx 20 l/min.

Acetileno: posición rotámetro, la requerida para originar una llama de características adecuadas.

c) Gráfica de calibrado.

Se representan las medidas absorciométricas frente a las ppm de Ca, existentes en cada término.

d) Muestras problema.

De las soluciones obtenidas y de acuerdo al tanto por ciento de Ca que se presume exista en la muestra, se efectúan las medidas absorciométricas, teniendo en cuenta los siguientes datos:

% Ca determinable.	Dilución requerida.
0.05 - 0.15	Sol. A directa (.1g/100ml)
0.5 - 15	Sol. A diluida 1:9 (sol.B)
5	Sol. A diluida 1:49 (sol.C)

e) Obtención de los resultados.

Con las medidas absorciométricas correspondientes y la gráfica de calibrado respectiva, se determinan las ppm de Ca existentes en el matraz y de ahí, según la dilución empleada, se calcula el tanto por ciento de este elemento en la muestra problema.

8.4 Determinación de Magnesio.

a) Curva de calibrado.

Preparación de las soluciones:

En una serie de ocho matraces aforados de 100 ml se colocan - -
0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y 6.0 ml respectivamente de la solu--

ción patrón de Mg $1\text{ml}=0.1\text{mg}$, se completa el volumen hasta la marca -- con HCl 1:9 y se agita para homogeneizar.

Esto da lugar a un dominio de concentraciones de 0.5 a 6ppm y - un intervalo de aplicación del 0.05% en adelante.

b) Absorciometría.

Se efectúan las medidas absorciométricas en una longitud de onda de 285.2 siguiendo la técnica ya habitual descrita en la parte.

Las condiciones empleadas son:

Lámpara multicátodo de Mg, Si, Al, Ca, Cu y Zn.

Intensidad: 30mA. Zona espectral (range): UV.

Rendija: posición 3 = 0.2mm, $3A^\circ$.

Presión requerida para mantener constante el flujo de trabajo:-

Oxido nitroso: $3.0\text{Kg}/\text{cm}^2 \approx 24 \text{ psi}$.

Acetileno: $1.0\text{Kg}/\text{cm}^2 \approx 8 \text{ psi}$.

Flujo: Oxido nitroso: posición rotámetro $9.5 \approx 20 \text{ l/min}$.

Acetileno: posición rotámetro, la requerida para asegurar y originar una llama de caracter adecuado.

c) Gráfica de calibrado.

Se representan las medidas absorciométricas frente a las ppm de Mg existentes en cada término.

d) Muestras problema.

De las soluciones obtenidas y de acuerdo al tanto por ciento que se presume exista en la muestra, se efectúan las medidas absorciométricas, teniendo en cuenta los datos siguientes:

% Mg determinable	Dilución requerida.
0.05 - 0.6	Sol. A directa (.1g/100 ml)
0.5 - 6	Sol. A diluida 1:9 (sol. B)
5	Sol. A diluida 1:49 (sol. C)

e) Obtención de los resultados.

Con las medidas absorciométricas correspondientes y la gráfica de calibrado respectiva se determinan las ppm de Mg, existentes en solución y, de ahí, según la dilución empleada se calcula el porcentaje en la muestra problema. (13,38,39)

9.- CALCULOS

Sflice.

Peso de c/u de las muestras despues de calcinar:

1G-1	0.112g	1G-5	0.130g
1G-2	0.191g	1G-6	0.087g
1G-3	0.094g	1G-7	0.021g
1G-4	0.100g	1G-8	0.077g

% de Sflice

$$1G-1 \quad 0.112 \times 100 = 11.20/0.2 = 56\%$$

$$1G-2 \quad 0.191 \times 100 = 19.1 /0.2 = 95.5\%$$

Estos cálculos se hacen con cada una de las muestras, obteniéndose % de sflice. Se divide entre 0.2 porque es el peso de muestra - tomada inicialmente.

Sflice Residual.

$$StO_2\% = \frac{(L - 1) \times F \times V}{p}$$

donde: L = lectura

F = factor=0.00133

l = lectura testigo (en este caso fue 0)

V = volúmen en ml de solución lefda = 25 ml

P = peso de muestra en mg = 4mg en 2ml.

Lecturas:

1G-1 142

1G-2 385

1G-3 280

Sustituyendo en la fórmula se obtiene:

$$\text{Para 1G-1 } \text{SiO}_2\% = \frac{(142 - 1) \times 0.00133 \times 25}{4} = 1.18$$

$$\text{Para 1G-2 } \text{SiO}_2\% = \frac{(385 - 1) \times 0.00133 \times 25}{4} = 3.2$$

Y así sucesivamente con las muestras restantes.

Finalmente se suman los resultados obtenidos como sílice y sílice residual:

$$1G-1 \quad 56 + 1.18 = 57.18 \% \text{ Sílice total.}$$

$$1G-2 \quad 95.5 + 3.20 = 98.7 \% \text{ Sílice total.}$$

Los valores se anotan en la tabla correspondiente.

En las determinaciones de los elementos restantes se anotaron las lecturas y el % de cada uno de los constituyentes se lee directamente en las curvas de calibración incluidas.

Determinación SILICE RESIDUAL

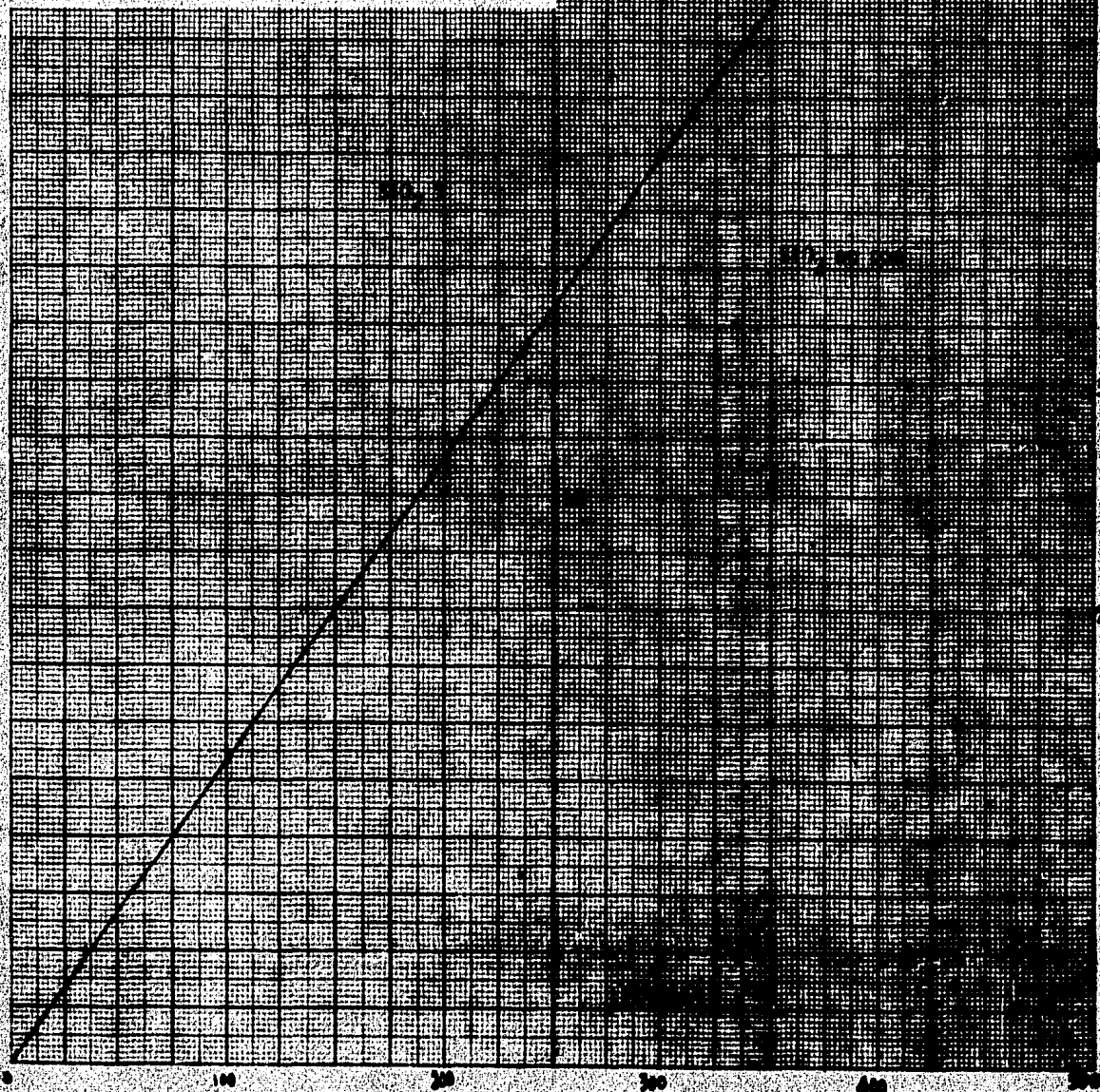
Aparato FOTOCOLORIMETRO KLETT SUMMERSON

Celdas TUBOS ENSAYE Filtro # 66

Referencia CERO AJUSTADO CON AGUA DESTILADA

NOTAS CORRASE UN TESTIGO CON LOS REACTIVOS

Formula



Determinación SODIO POR FLAMOFOTOMETRIA

Aparato FOTOFLAMOMETRO CORNING - EEL

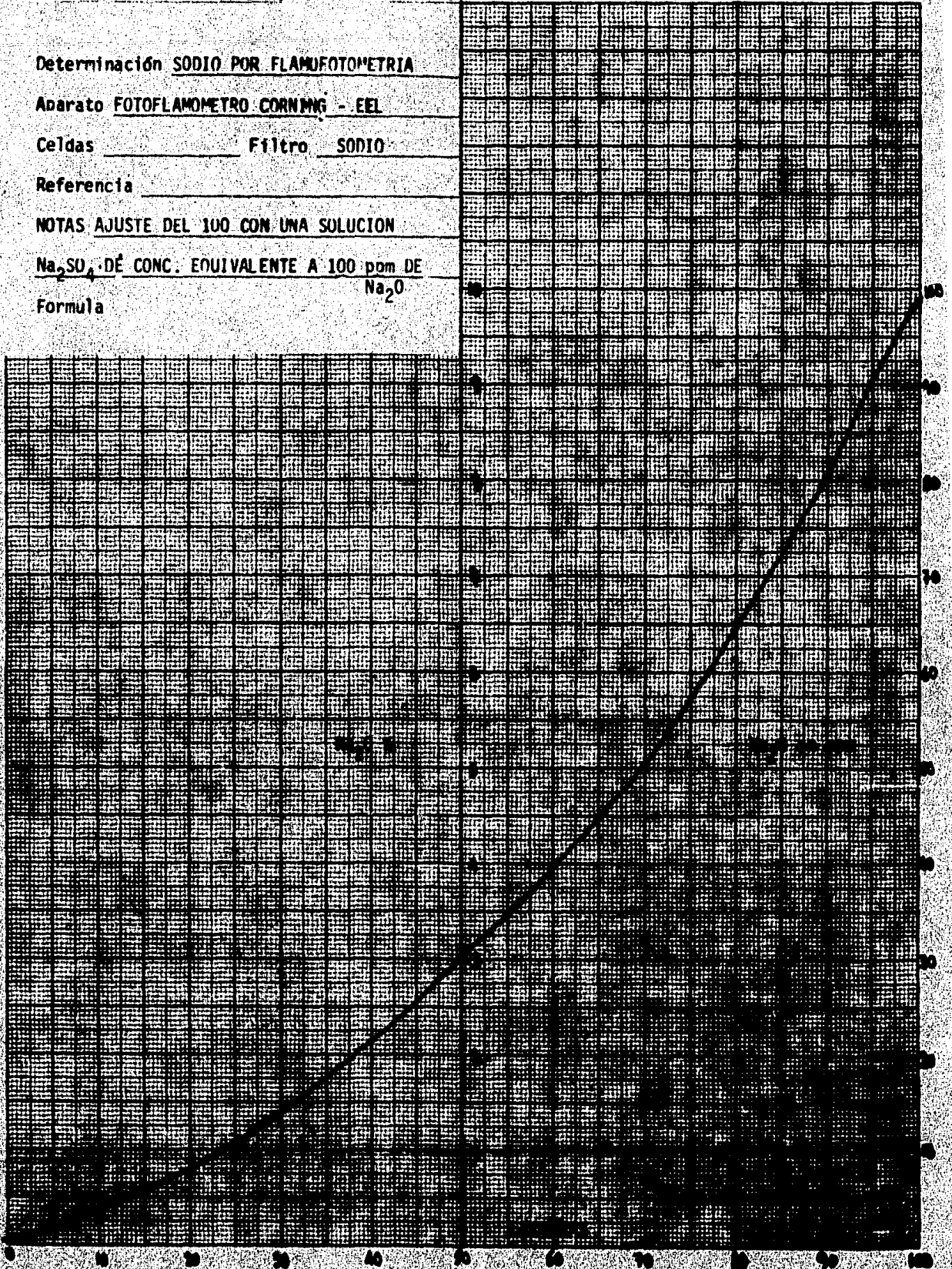
Celdas _____ Filtro SODIO

Referencia _____

NOTAS AJUSTE DEL 100 CON UNA SOLUCION

Na₂SO₄ DE CONC. EQUIVALENTE A 100 ppm DE Na₂O

Formula _____



Determinación POTASIO POR FLAMOFOTOMETRIA

Aparato FOTOFLAMOMETRO CORNING - EEL

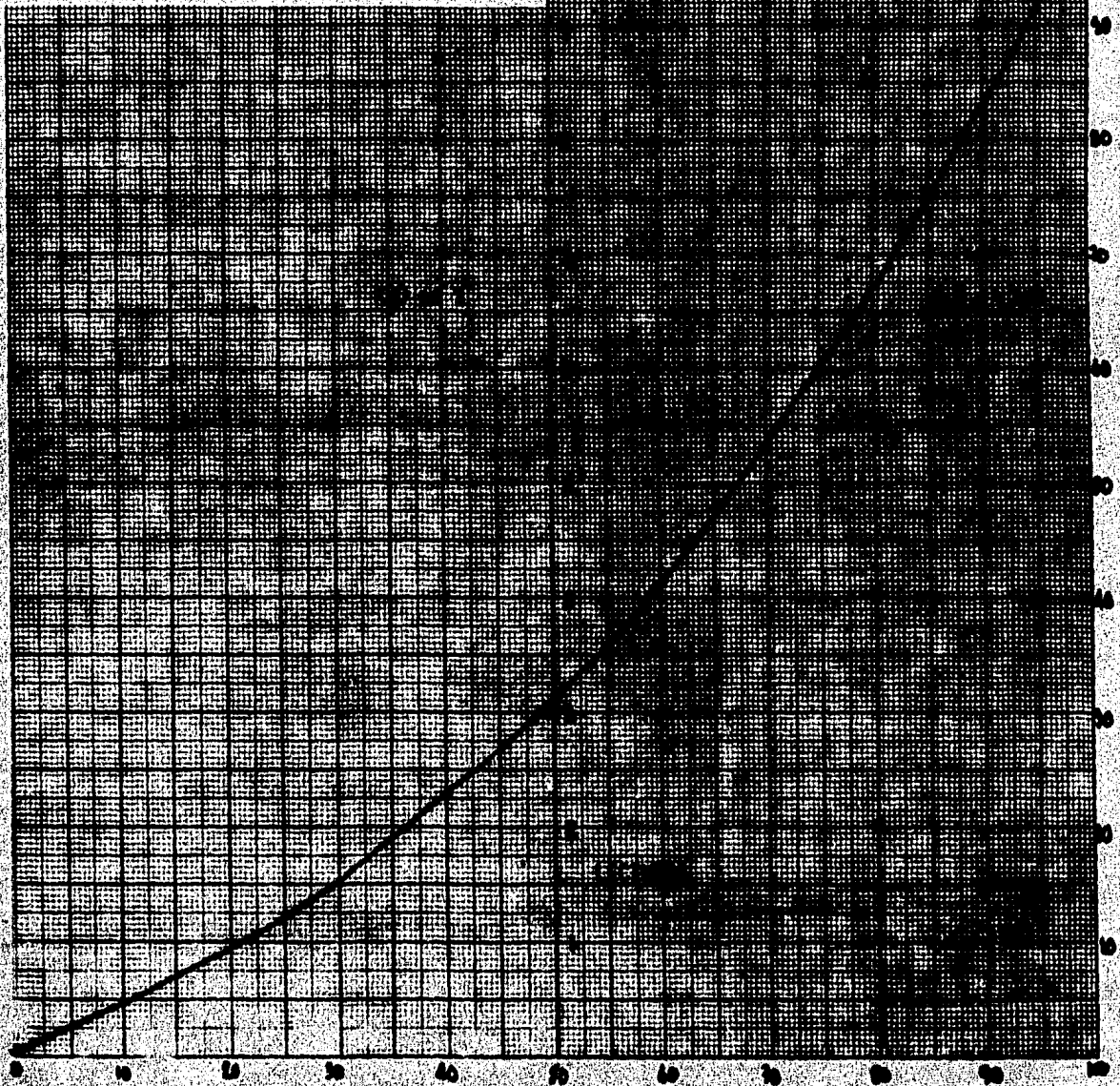
Celdas _____ Filtro POTASIO

Referencia _____

NOTAS AJUSTE DEL 100 CON UNA SOLUCION DE

K₂SO₄ DE CONCENTRACION EQUIVALENTE A 100 ppm
DE K₂O

Formula



Determinación FOSFORO

REDUCCIÓN DEL COMPLEJO HETEROPOLAR

Aparato FOTOCOLORIMETRO KLETT SUMMERSON

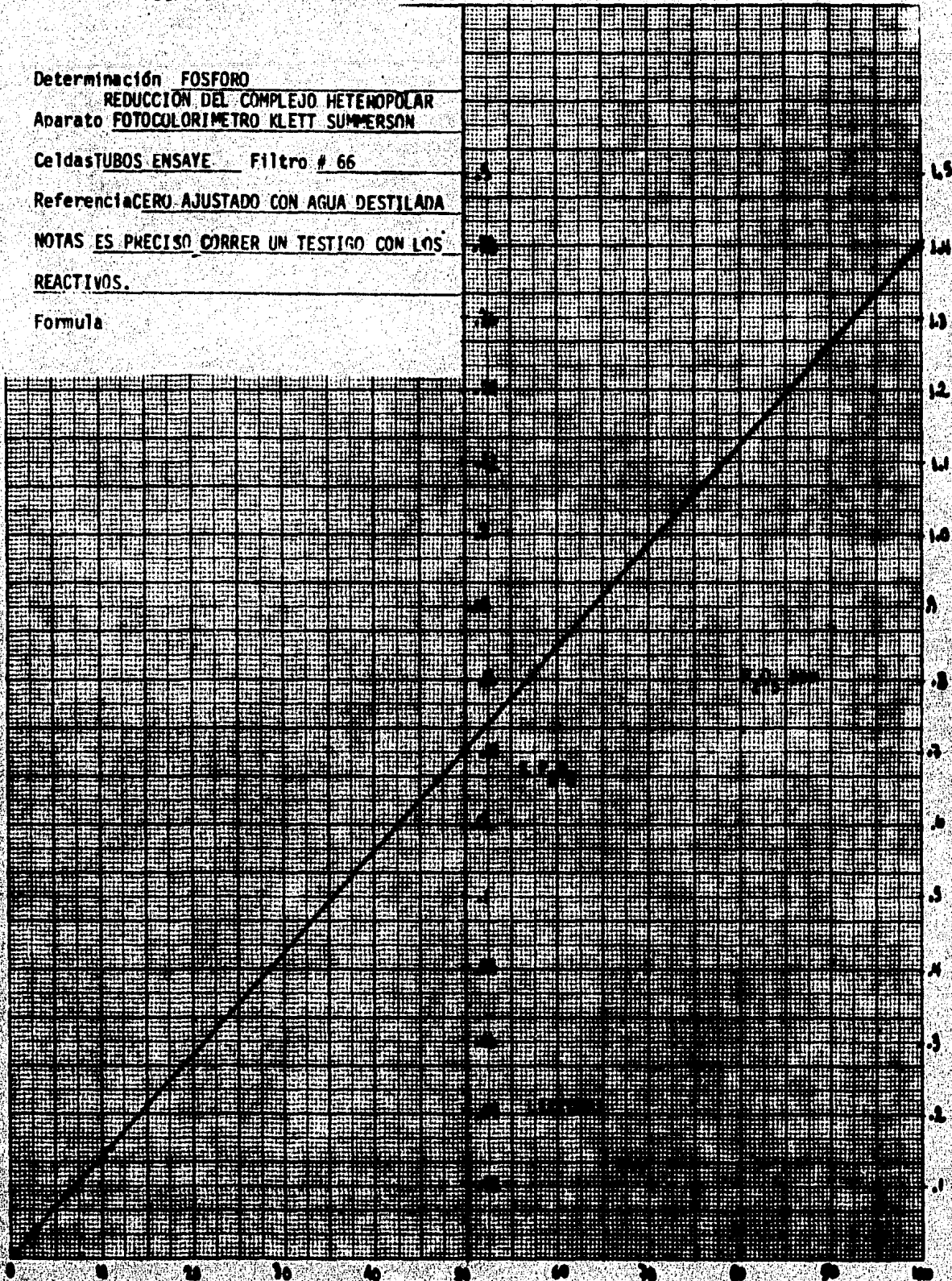
Celdas TUBOS ENSAYE Filtro # 66

Referencia CERO AJUSTADO CON AGUA DESTILADA

NOTAS ES PRECISO CORRER UN TESTIGO CON LOS

REACTIVOS.

Formula



Determinación MANGANESO

Método OXIDACION A MnO_2

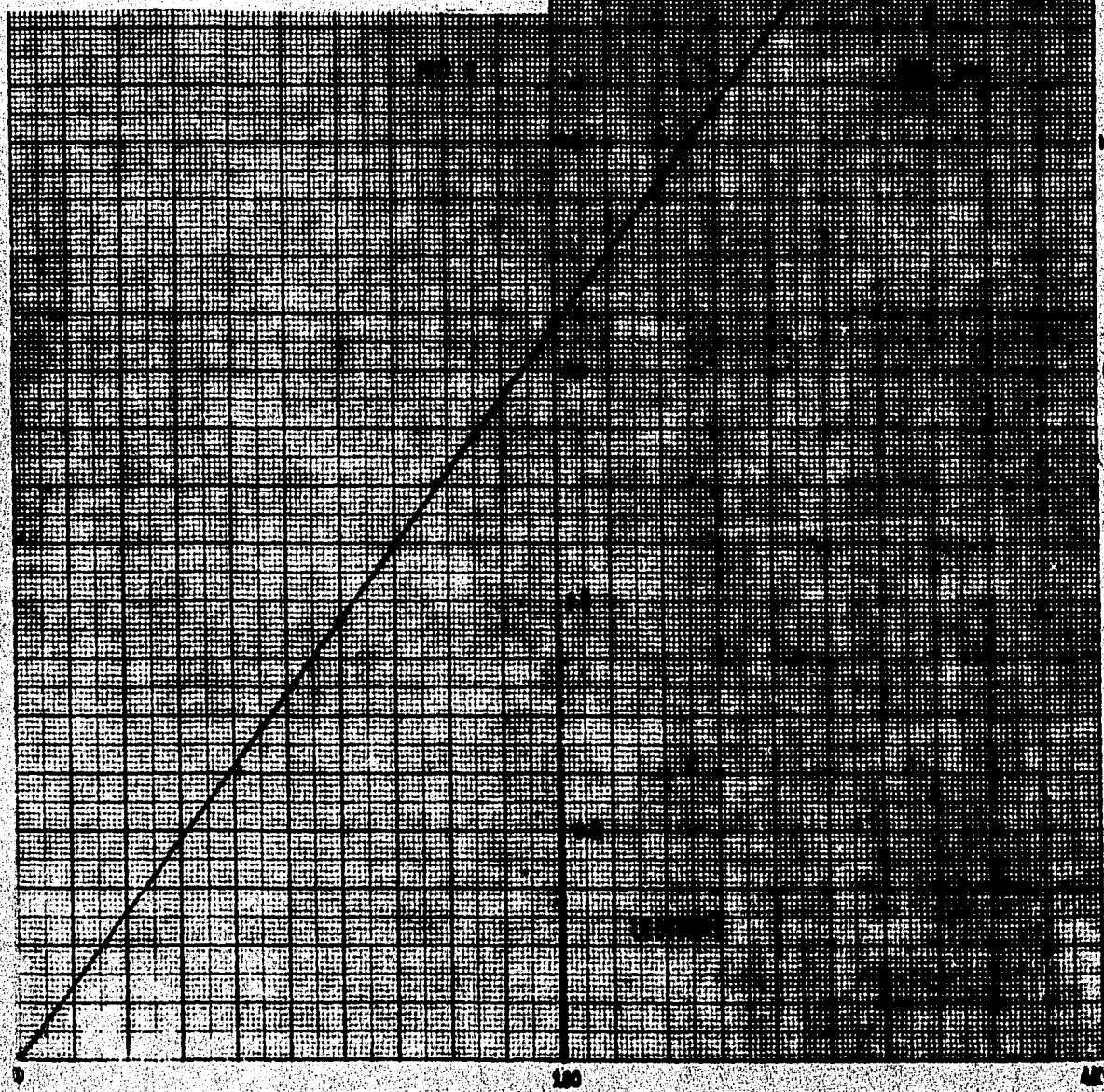
Aparato FOTOCOLORIMETRO KLETT SUMMERSON

Celdas TUBOS ENSAYE Filtro # 54

Referencia CERO AJUSTADO CON AGUADESTILADA

NOTAS

Formula



Determinación FERRO CON TIOCIANATO

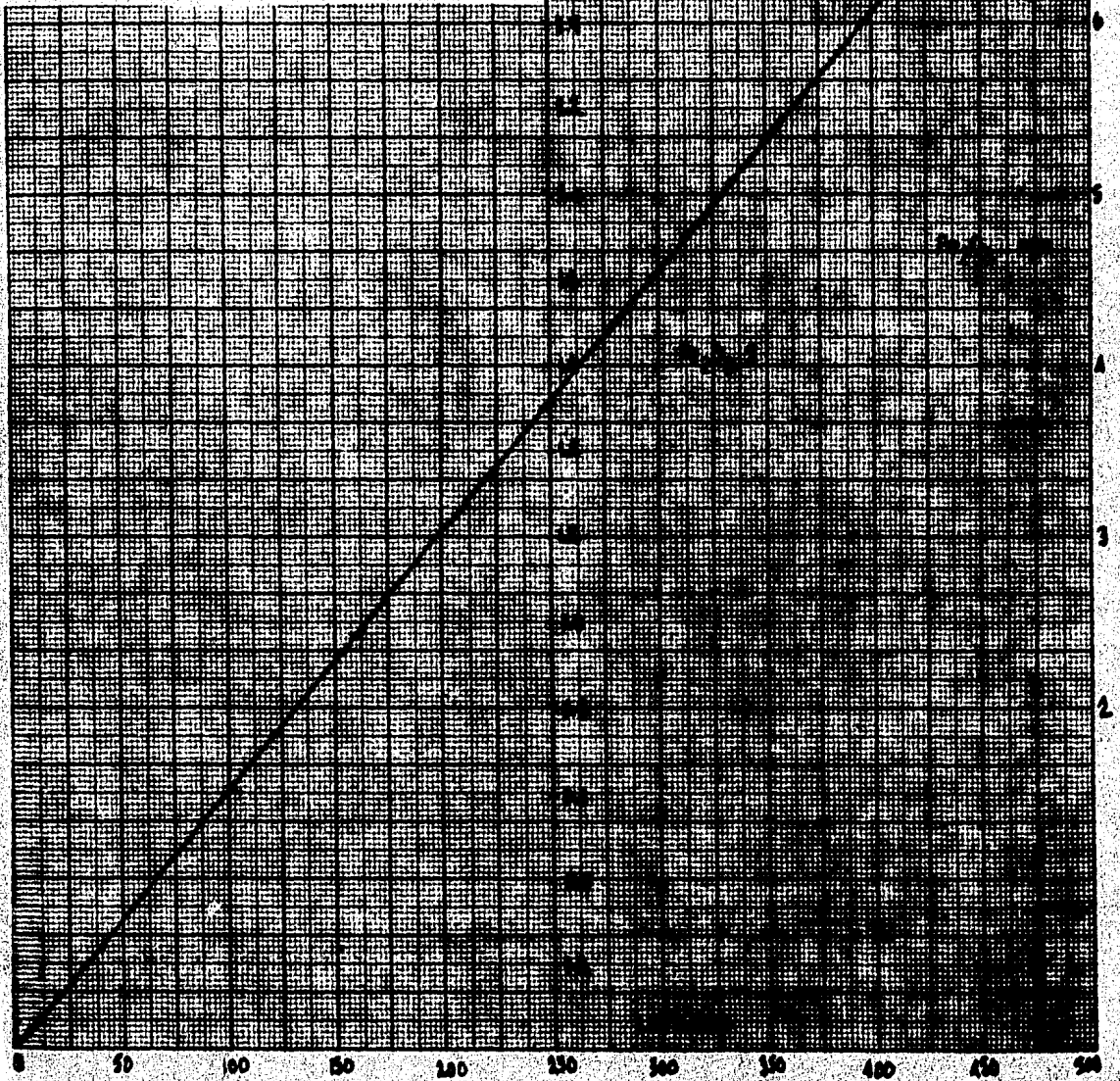
Aparato FOTOCOLORIMETRO KLETT SUMMERSON

Celdas TUBOS ENSAYE Filtro # 54

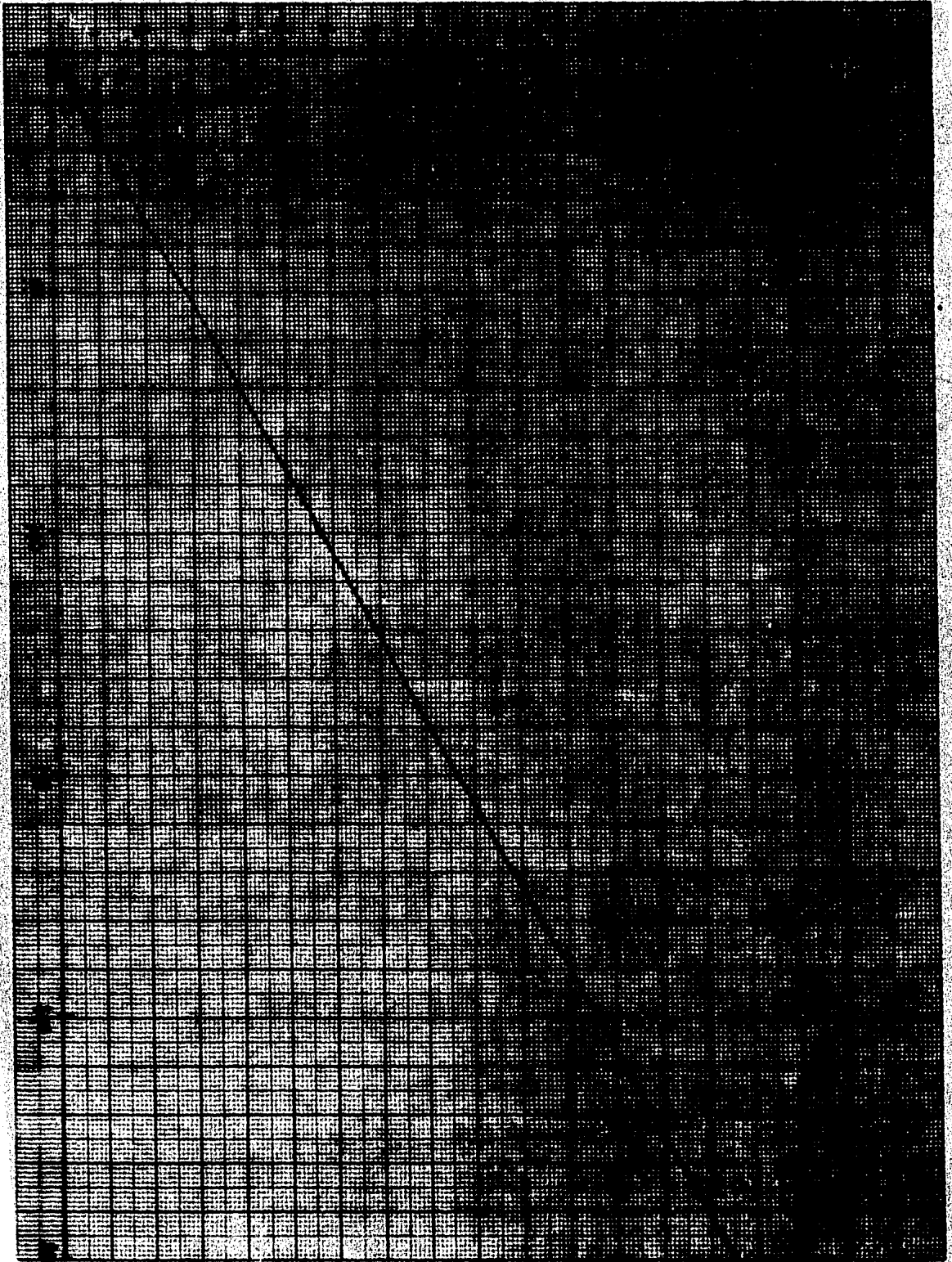
Referencia CERRO AJUSTADO CON AGUA DESTILADA

NOTAS CORRASE UN TESTIGO CON CADA LOTE DE REACTIVOS

Formula



2



64

11 Resultados.

Muestra	1G-1	1G-2	1G-3	1G-4	1G-5
	PRIMERA	PORCION	DE	MUESTRA	
Silica %	56	95.5	47	50	65
Sflice dis. (lect)	142	385	280	198	305
Sflice %	1.18	3.20	2.33	1.65	2.54
Sflice total %	57.18	98.7	49.3	51.65	67.5
	SEGUNDA	PORCION	DE	MUESTRA	
Na ₂ O (lect)	6.0	3.0	13	27	60
Na ₂ O %	0.2	0.1	0.5	1.2	4.0
K ₂ O (lect)	1.0	2.0	8.0	8.0	40
K ₂ O %	0.1	0.1	0.4	0.4	2.4
P ₂ O ₅ (lect)	11	7.0	11	8.0	11
P ₂ O ₅ %	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
MnO (lect)	15	30	30	15	65
MnO %	0.05	0.1	0.1	0.05	0.2
Fe ₂ O ₃ (lect)	65	39	64	107	62
Fe ₂ O ₃ %	0.4	0.23	0.4	0.65	0.38

Muestra	1G-6	1G-7	1G-8
	PRIMERA	PORCION	DE MUESTRA
Silica %	43.5	60.5	38.5
Sflice dis. (lect)	340	232	153
Sflice %	2.83	1.93	1.27
Sflice total %	47.83	62.43	39.77
	SEGUNDA	PORCION	DE MUESTRA
Na ₂ O (lect)	50	7.0	7.0
Na ₂ O %	3.0	0.2	0.2
K ₂ O (lect)	20	10	0.0
K ₂ O %	1.0	0.5	0.0
P ₂ O ₅ (lect)	35	23	14
P ₂ O ₅ %	0.1	0.06	0.04
MnO (lect)	70	0.0	0.0
MnO %	0.22	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	455	19	430
Fe ₂ O ₃ %	2.86	0.1	2.6

IV. CONCLUSIONES.

Los métodos que se mencionan en el presente trabajo para la determinación de Sílice (SiO_2), Sodio (Na_2O), Potasio (K_2O), Fósforo (P_2O_5), Manganeso (MnO), Hierro (Fe_2O_3), Dióxido de Carbono (CO_2) y Titanio (TiO_2), - solamente se practicó uno de ellos, el cual se seleccionó por contar con el equipo y reactivos disponibles, en ese momento, tratando así de elegir el más adecuado.

En el caso del Titanio, no se contó con el reactivo específico para su determinación, por lo que únicamente se menciona el método, que se puede seguir para hacer la determinación colorimétrica de este elemento.

El método propuesto deja la posibilidad de utilizar el sobrante de solución para determinar Aluminio, Calcio y Magnesio, por la Técnica de Absorción Atómica, cuyas bases se mencionan, así como las limitantes del método.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el método puede ser bueno, - siempre y cuando se controlen todas las variables necesarias durante el análisis, esto solo es posible a base de repetidas muestras reales.

Se logra el objetivo que se perseguía, hacer una comparación entre los micro-análisis efectuados anteriormente y los semimicro-análisis practicados en este trabajo, ocupando una mínima cantidad de muestra, que en este caso fue de 200 mg para fusión alcalina y 250 mg para disolución ácida.

En base a lo anterior podemos concluir que se recomienda este esquema de análisis, para no ocupar una cantidad grande de muestra y reactivos.

V.- Bibliografía.

- 1.- Wilson, A. D. The Sampling of Silicate Rock Powders for - - Chemical Analysis. *Analyst* 89 (1964).
- 2.- Kraus, H. E. y Hunt, F. W. Mineralogía. Mc. Graw Hill. 5a.- Edic. New York (1965).
- 3.- Maxwell, J. A. Rock and Minerals Analysis. Interscience - - Pub. New York (1968).
- 4.- Shapiro, L. and Brannock, W. W. Rapid Analysis of Silicate, Phosphate and Carbonate Rocks U. S. Geological Survey Bulletin 1144 A. Washington, USA. (1962).
- 5.- Corey, R. B. and Jackson, M. L. Silicate Analysis by a Rapid Semimicro Chemical System. *Anal. Chem.* 25 (4) 624-628 (1953).
- 6.- Riley, P. J. The Rapid Analysis of Silicate Rocks and Minerals. *Anal. Chim. Acta.* 19 413-28 (1958).
- 7.- Groves, A. W. Silicate Analysis. 2a. Edic. London George - Allen and Unwin (1951).
- 8.- Washington, H. S. The Chemical Analysis of Rocks. 2a. Edic. New York. John Wiley and Sons. (1910).
- 9.- Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., et al. Applied Inorganic Analysis. 2a. Edic. New York. John Wiley and Sons (1953).
- 10.- Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Me-

tals. Interscience Pub. New York (1959).

11.- Langmyhr, F.J. and Graff, P.R. Studies in the Spectrophotometric Determination of Silicon in Materials decomposed by hydrofluoric acid. I. Loss of Silicon by decomposition with hydrofluoric acid. Anal. Chim. Acta. 21 334-339 (1959).

12.- Hoffman, J. I. and Lundell, G. E. F. Determination of Fluorine and Silica in Glasses and enamels containing Fluorine. J. Res. Natl. Bur. Std. 3 581-95 (1929).

13.- Jfmenez, Seco J. L. y Gómez Coecho A. Revista de la Metalurgia. CENIM. 6 (3) (1970).

14.- Walsh, A. Spectrochemical Analysis Commonwealth Sci. and -- Ind. Res. Organization. Australia. Pat. 163, 586 (23,041/53) Nov. - 17 (1953).

15.- Alkemade, C. T. J. and Milatz, J. M. W. J. Opt. Soc. Am. -- 45 583-84 (1955).

16.- Elwell, W. T. and Gidley, J. A. F. Atomic Absorption Spectrophotometry. Pergamon Press Oxford (1961) and Mc-Milan. New York. (1962).

17.- Ramirez Muñoz J. Atomic Absorption Spectroscopy El servier Publishing Company. Amsterdam, London, New York (1968).

18.- Lassieur, A. Analyse des Silicates. Dunod, Paris (1951).

19.- Obregón Pérez A. Métodos de Análisis Químicos de Rocas y -

Materiales Similares. Instituto de Geología, México (1977).

20.- Jeffery, P. G. and Wilson, A.D.A. Combined Gravimetric and Photometric Procedure for Determining Silica in Silicate Rocks and -- Minerals. *Analyst* 85 (1960).

21.- Shell, H. R. and Craig, R. L. Determination of Silica and Fluorine in Fluorsilicates. *Anal. Chem.* 26 996-1001 (1954).

22.- Kolthoff, I. M. and Sandell, E. B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3a. Edic. New York. Mc-Millan Company (1952).

23.- Boltz, D. F. (editor). Colorimetric Determination of The - Nonmetals. New York, Interscience (1958).

24.- Ringbom, A. et al. The Photometric Determination of Silicon as -silicomolydic acid. *Anal. Chim. Acta* 20 78-83 (1959).

25.- Chalmers, R. A. and Sinclair, A. G. Analytical Applications of beta-heteropoly acids. Part. II. The influence of complexing agents on selective formation. *Anal. Chim. Acta* 34 412-18 -- (1966).

26.- Ringbom, A., and Österholm, K. Differential Method for -- Precision Colorimetric Analysis. *Anal. Chem.* 25 1798-1803 (1953).

27.- Behr, A., Blanchet, M. L. y Malaprade, L. Methode Rapide de Dosage des Principaux éléments d'une Roche Silicate naturelle. *Chimie Analytique* 42 (10) 501-07 (1960).

28.- Ingols, R. S., and Murray, P. E. Urea hydrolysis for Pre-

precipitating Calcium Oxalate. Anal. Chem. 21 525-527 (1949)

29.- Banewicz, J. S. and Kenner, C. T. Determination of Ca and Mg in Limestones and Dolomites. Anal. Chem. 24 (7) 1186-1187 -- (1952).

30.- Gojon Chabauty A. Determinación de Sodio y Potasio en Silicatos por Flamofotometría. Tesis Profesional. U.I.A. México, D.F. - (1967).

31.- Snell, D. F. and Snell, T. C. Colorimetric Methods of Analysis. 3a. Edic. D. Van Nostrand Company Inc. Toronto New York- London (1949).

32.- Kolthoff, I. M. et al Anal. Chem. 20 985 (1948); J. Am. -- Chem. Soc. 70 2348, 3596 (1948).

33.- Bandemer, S. L. and Schaible, P. J. Ind. Eng. Chem. Anal. - Ed., 16 317 (1944).

34.- Yoe, J. H. and Armstrong, A. R. Colorimetric Determination of Titanium with disodium-1,2-dihydroxibenzene-3,5 disulphonate. Anal. Chem. 19 100-102 (1947).

35.- Rigg, T., and Wagenbauer, H. A. Spectrophotometric Determination of Titanium in Silicate Rock. Anal. Chem. 33, 1347-49 (1955).

36.- Shapiro, L. and Brannock, K. W. Rapid Determination of -- Carbon Dioxide in Silicate Rock. Anal. Chem. 27 (11) 1796-97 - - -- (1955).

37.- Shapiro, L. Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks. Revised Edition. U. S. Geological Survey Bulletin 1401, Washington (1975).

38.- Ingamells, C. O. Absorptometric Methods in Silicate Analysis. Anal. Chem. 38 1228-1234 (1966).

39.- Lanmyhr, F. J., and Paus, P. E. The Analysis of Inorganic siliceous materials by Atomic Absorption Spectrophotometry and the Hydrofluoric acid decomposition technique. Part. I. The Analysis of Silicate Rocks. Anal. Chim. Acta 43 397-408 (1968).