



UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Incorporada a la U. N. A. M.
Ciencias Químicas

DETERMINACION DE LITIO EN ROCAS POR FLAMOMETRIA

TESIS PROFESIONAL

MA. DE LOS ANGELES OLIVARES ALBAIRAN

México, D. F.

1 9 6 7



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.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Incorporada a la U. N. A. M.
Ciencias Químicas

DETERMINACION DE LITIO EN ROCAS POR FLAMOMETRIA

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a:

MA. DE LOS ANGELES OLIVARES ALBARRAN

México, D. F.

1 9 6 7

A mis padres con gratitud y cariño.

A mis hermanos.

Agradezco al Instituto de Geología de la U.N.A.M. el haberme permitido hacer las investigaciones necesarias para el desarrollo de esta tesis, en los Laboratorios de esa Institución. Asimismo agradezco al Sr. I.Q. Alberto Obregón su valiosa cooperación y dirección de este trabajo y, en general, doy mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que en una u otra forma colaboraron para que esta tesis se hiciera posible.

	Pág.
CAPITULO V	
DETERMINACION DE INTERFERENCIAS	29
A) Técnica experimental seguida	31
B) Concentración de Interferencias	31
C) Aluminio	33
D) Fierro	36
E) Calcio	37
F) Magnesio	39
G) Sodio y Potasio	40
H) Estroncio	41
CAPITULO VI	
METODO PROPUESTO	45
A) Datos experimentales en la determinación de Litio en rocas.	46
B) Determinación de Litio en diversas muestras naturales.	48
CAPITULO VII	
A) Conclusiones	64
B) Bibliografía	66

DETERMINACION DE LITIO EN ROCAS POR FLAMOMETRIA

CONTENIDO

	Pág.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	1
CAPITULO II	
GENERALIDADES SOBRE LITIO	4
A) Minerales	4
B) Propiedades	5
C) Reacciones cuantitativas	5
D) Compuestos	6
E) Extracción	7
F) Usos	8
G) Separación cuantitativa.	9
CAPITULO III	
GENERALIDADES SOBRE FLAMOMETRIA	16
A) Introducción	17
B) Aparato	18
C) Posibilidades	21
D) Desarrollo Futuro	24
CAPITULO IV	
CALIBRACION DEL APARATO	27

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

Cuando los laboratorios del Instituto de Geología fueron equipados con un flamómetro, se llevó a cabo una investigación (10) con el fin de lograr su máxima utilidad, en tal forma que se pudiera aplicar a la determinación de sodio y potasio en rocas con un mínimo de manipulaciones sin que los errores que se pudieran tener por la presencia de los diversos elementos presentes, fueran de significación.

Posteriormente se dotó al flamómetro con un filtro de interferencia para la determinación de litio y hubo necesidad de planear el presente trabajo, con el fin de estudiar la incorporación del litio dentro del análisis rutinario de roca.

Hay numerosos métodos para determinar litio (7) (9) (11), ya sea por los procedimientos gravimétricos o volumétricos habituales, o bien mediante el uso de métodos flamométricos, pero prácticamente todos parten de una muestra especial y procedimientos más o menos largos para aislar al catión a determinar. La investigación presente tiene por objeto incorporar la determinación de este metal alcalino en el curso de un análisis de rocas, tomando la alícuota adecuada en el momento más propicio y delimitando la influencia que los otros aniones y ca-

tiones presentes puedan tener en la exactitud y en la sensibilidad de la determinación. Es decir, el método elegido y la técnica a seguir está subordinada al procedimiento general de análisis que se está siguiendo en la actualidad, en ningún caso esta determinación se considera aisladamente, sino que se hace una evaluación de la forma en que la alícuota tomada disminuye la sensibilidad de las otras determinaciones, desde el punto de vista del geólogo mucho más importantes.

El plan de trabajo para la presente tesis, consiste en presentar en primer lugar una recopilación de datos sobre la ocurrencia del litio en rocas y minerales, así como sus diversas características analíticas y los métodos que se han usado hasta antes del uso de la flamometría. Características y generalidades sobre flamometría y factores a considerar en análisis flamométricos, así como la selección del método de trabajo óptimo.

La primera parte del trabajo experimental, está encaminada a presentar el método seguido en la actualidad y a elegir el momento y la magnitud de la alícuota de que podemos disponer para nuestra determinación. Con este dato podemos hacer una serie de consideraciones sobre los límites máximos en que pueden estar presentes los diversos iones siempre constitutivos de las rocas. Basados en estos datos, se hicieron los experimentos necesarios para determinar la interferencia que pueden provocar y en caso necesario la forma de eliminarla. Posteriormente se pasará al análisis de muestras reales que corresponden a los diversos tipos de rocas de ocurrencia común y que muestran la mayor discrepancia en sus composiciones. A estas muestras se les agregan cantidades conocidas de litio para estudiar -

la recuperación de la cantidad añadida y calcular el error en función de la discrepancia.

Con la curva de calibración, lograda con la sensibilidad más adecuada del aparato y tomando en cuenta la alícuota sobre la que se está haciendo el análisis se calcula la sensibilidad del método, expresado en por ciento de la muestra original de roca. La determinación del litio nos indica si su presencia está en cantidad marcadamente superior al ámbito en que normalmente se encuentra en la corteza terrestre, en este caso la muestra analizada pasa a tener un interés muy especial y es justificable emprender un estudio más profundo. Si está dentro de los límites usuales únicamente se incluirá en el informe de análisis la ausencia o presencia del litio en el por ciento encontrado.

La ocurrencia del litio en las rocas ha sido poco estudiada, ya que sólo en muy contadas ocasiones se determina su por ciento en los análisis usuales (4) una prueba de esto es la forma en que ha aumentado la estimación de la ocurrencia del litio en los cálculos de la composición de la corteza terrestre. Mientras que Clark menciona 37ppm de litio en las rocas ígneas de la corteza terrestre, Mason lo cataloga en 30ppm (en 1958) y Fleisher lo considera en el orden de 65ppm del litio (1962).

CAPITULO II

GENERALIDADES SOBRE LITIO

El elemento litio pertenece al grupo de los metales alcalinos, - que en la clasificación periódica está situado en el grupo I subgrupo A. De los elementos de este grupo, sólo el sodio y el potasio son elementos familiares y abundantes como se desprende de la consideración de los elementos que se encuentran en la corteza terrestre:

Li $6.5 \times 10^{-3}\%$; Na 2.83%; K 2.59%; Rb $3.1 \times 10^{-2}\%$; Cs $7 \times 10^{-4}\%$ (13)

Minerales de Litio.- Entre los más importantes minerales de litio tenemos los siguientes:

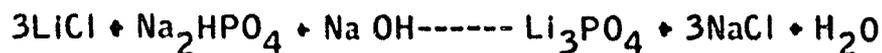
Ambligonita	$\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$
Trifilita	$\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$
Lepidolita	$\text{KLiAl}_2(\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$
Zinnwaldita	$\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3 \text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Espodumeno.....	$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$
Petalita	$(\text{Li}, \text{Na}, \text{H})\text{Al}(\text{Si}_2 \text{O}_5)_2$

Propiedades del Litio. -

Número Atómico	3
Peso Atómico	6.939
Densidad de 20°C en g/cc	0.535
P.F. en °C	179
P.E. en °C	1336
Potencial de ionización volts	5.39
Radio Atómico	1.22 A°
Radio Iónico	0.60 A°

REACCIONES CUANTITATIVAS

1) El fosfatoácido de sodio precipita al fosfato de litio en soluciones bastante concentradas. El precipitado es abundante si la solución es básica, evaporando a sequedad.



2) No reacciona con H_2PtCl_6 o con ácido tartárico.

3) Cuando se le añade $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y NH_3 acuoso a una solución concentrada de una sal de litio y se calienta precipita el LiCO_3 .

Los compuestos volátiles dan en la llama un color carmesí. El espectro en la llama de una línea muy fuerte.

COMPUESTOS DE LITIO

Hidróxido de litio.- LiOH . Se forma por la acción del metal en agua o por descomposición doble entre sulfato de litio o hidróxido de Bario.

El hidróxido de litio se presenta en forma de cristales incoloros $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ los cuales pierden el agua de hidratación cuando se calientan en una corriente de hidrógeno.

Cloruro de litio.- LiCl . Se obtiene por la reacción del hidróxi-
do o carbonato de litio con ácido clorhídrico formando cristales extremadamente de-
licuescentes, muy solubles en agua, solubles también en varios alcoholes y en pi-
ridina.

Cloroplatino de litio.- $\text{Li}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se parece a la sal de sodio y es fácilmente soluble en agua y en alcohol.

Nitrato de litio.- LiNO_3 . Es isomorfo con nitrato de sodio, muy soluble en agua y el alcohol.

Sulfato de litio.- $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Soluble en agua y en alcohol.

Carbonato de litio.- Li_2CO_3 . Es un polvo cristalino blanco ob-
tenido cuando una solución concentrada de cloruro se mezcla con una solución de -
carbonato de amonio, calentándose la mezcla. Cien partes de agua disuelven 1.4-
partes, a 10°C ; y 0.73 partes a 100°C . Es más soluble en presencia de sales de

sodio y potasio y todavía más soluble en presencia de sales de amonio. Se disocia completamente cuando se calienta a 780°C en una corriente de hidrógeno.

Fosfato de litio.- $2\text{LiPO}_4\text{H}_2$). Se precipita por la adición de fosfato de sodio a soluciones de sales de litio. La precipitación no es completa a menos de que se añada hidróxido de sodio para neutralizar el ácido libre formado:



El precipitado cristalino llega a ser anhidro a 100°C; éste es soluble en 2539 partes de agua o 3920 partes de solución diluída de amoníaco, - pero es más soluble en presencia de sales de amonio.

Fluoruro de litio.- LiF . El fluoruro de litio se precipita de las soluciones de litio con fluoruro de amonio. Es soluble en 800 partes de agua.

EXTRACCION DEL LITIO

Hasta hace poco tiempo, el mineral más importante del litio era la lepidolita $\text{KLi}(\text{Al}(\text{OH}.\text{F})_2)\text{AlSi}_3\text{O}_9$, siendo necesario para extraer el litio de - la misma, moler el mineral y someterlo a una extracción con ácido sulfúrico concen - trado. Después de varias horas de tratamiento el líquido contendrá la mayor parte - del litio en forma de sulfato de litio que se separará por cristalización. Sin embar - go, el descubrimiento de grandes depósitos de espodumeno $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$. - En Dakota del Sur ha conducido al desarrollo de un proceso mucho más rápido y -

económico.

USOS DEL LITIO

Las aplicaciones industriales del litio han aumentado en forma considerable, por lo cual es sumamente importante el estudio y aplicaciones de este elemento; hay diversos usos para el metal, para sus aleaciones y para sus compuestos.

Uno de los principales usos de los minerales y compuestos del litio, es en la fabricación de vidrios especiales y cerámicas.

El carbonato de litio y otros compuestos de litio forman eutécticos con óxidos alcalinos y con sílice. Esta propiedad se utiliza en la producción de vidrios y esmaltes de gran brillo y resistencia química. La resistencia a los ácidos aumentará con el contenido de litio.

La lepidolita reduce la viscosidad produciendo una superficie dura, modifica el coeficiente de expansión, incrementa la resistencia y reduce el peso del vidrio. Este vidrio se usa en faros de automóviles, camiones y aeroplanos, en bulbos de radio, televisión y radar, en algunos tubos de neón y en otros vidrios especiales.

La petalita es usada en cerámica para controlar la resistencia de calentamiento.

Otro uso de los compuestos del litio es lubricantes, con los --

compuestos de litio estas grasas retienen sus propiedades lubricantes, en los extremos de temperaturas, teniendo también buena resistencia al agua.

El cloruro de litio es uno de los compuestos inorgánicos más higroscópicos. En aire acondicionado y en sistemas de secado industrial, una solución de cloruro de litio reduce la humedad removiendo los olores y el polvo del aire. El bromuro de litio también se usa en aire acondicionado del tipo de absorción de gas.

Los compuestos de litio se usan también en baterías alcalinas tipo Edison, níquel, fierro, etc.

El hidruro de litio y el hidruro de litio y aluminio, se utilizan en química orgánica como agentes hidrogenantes.

El litio metálico tiene gran importancia en síntesis orgánicas. Es usado junto con el magnesio en algunas reacciones de Grignard.

SEPARACION CUANTITATIVA DEL LITIO

a) El litio como el sodio y el potasio, permanece en la solución después de la precipitación de los metales de otros grupos. Para la separación de la alúmina, se deberá aceptar el método del acetato básico puesto que el precipitado de hidróxido debido al amoníaco retiene al litio. La separación de los metales alcalinotérreos con el carbonato de amonio, deberá llevarse a cabo en la presencia de una cantidad considerable de cloruro de amonio y el precipitado se lava con ---

agua caliente, es aconsejable disolver el precipitado en HCl y repetir la precipitación. El oxalato de calcio precipitado en presencia de litio es contaminado por el litio, el cual es difícil de remover completamente por lavado. El magnesio se precipita con hidróxido de bario y el exceso de bario se remueve con carbonato de amonio. En este punto, los sulfatos, boratos y otras sales se convierten en cloruros.

La solución se evapora y el residuo se calienta suavemente para remover las sales de amonio.

En el análisis de minerales, el primer paso en la determinación de litio, consiste en la aplicación del método de J. Lawrence Smith (sinterizando la muestra con carbonato de calcio y cloruro de amonio) los cuales producen la mezcla de cloruros alcalinos libres de otras sales.

b) Separación de otros metales alcalinos.- Se basa en la solubilidad del cloruro de litio en ciertos solventes orgánicos, en los cuales los cloruros de otros metales alcalinos son prácticamente insolubles.

1.- Método del éter alcohol.- La mezcla de cloruros se disuelve en muy poca cantidad de agua y la solución se evapora a sequedad sobre un baño de vapor. Se añaden 5 ml de éter absoluto. Después de 15 minutos la solución se filtra a través de un Buchner. El cloruro de litio permanece en el filtrato, convirtiéndose en sulfato por calentamiento y un ligero exceso de sulfúrico, el sulfato se calcina y se pesa. Sólomente el cesio contamina al sulfato de litio; el cesio puede separarse del litio como cloroplatinato de cesio insoluble en alcohol, corrigiéndose el peso del litio.

Esta corrección no es necesaria si el potasio, rubidio y cesio han sido previamente separados del sodio y del litio como cloroplatinados.

2.- Método de alcohol amílico.- La solución concentrada, con tiene menos de 0.2 g de mezcla de cloruros y residuos de HCl, se trata con 10 ml de alcohol amílico (p.e. 129-132 C) y se calienta cuidadosamente sobre una tela de asbesto. El matraz se provee de un tubo capilar que pasa a través del tapón y se sumerge en el líquido, a través del líquido pasa el aire y por aspiración se facilita la ebullición.

Cuando toda el agua y parte del alcohol han sido expulsados, el líquido se enfría y se añade un poco de HCl para convertir en cloruro la pequeña cantidad de LiOH formado por la hidrólisis.

La solución se pone a hervir por corto tiempo y se filtra a través de un embudo de vidrio. El residuo se lava cuidadosamente con alcohol amílico caliente, el filtrado y lavado son evaporados a sequedad y el residuo se disuelve en H_2SO_4 diluido. La solución se filtra separándose del residuo orgánico y se pone en un crisol de platino, evaporándose a sequedad, el residuo se calienta suavemente hasta que se funda, se tapa el crisol, se enfría y se pesa. Si la cantidad de litio en la mezcla de cloruros es pequeña, el residuo de la extracción con alcohol amílico, se disuelve en agua y el tratamiento se repite. Como el litio, pesado como sulfato de litio, contiene pequeñas cantidades de otros álcalis, se debe hacer una corrección, para cada 10 ml del filtrado alcohólico (exclusivamente del alcohol usado para lavar) se ha hecho la siguiente deducción para el peso encontrado:

0.0005 g si el sodio está presente.

0.00059 g si el potasio está presente.

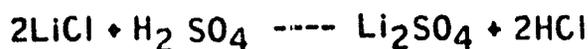
0.00109 g si ambos están presentes.

c) Separación del litio de grandes cantidades sodio y potasio.-

La solución de cloruros se concentra lo más posible y se satura con HCl gaseoso - que se introduce en el matraz por medio de un tubo. La mayor parte del sodio y potasio se precipitan como cloruros. El líquido ácido se filtra a través de Gooch que precipita después de lavarse con HCl.

El filtrado contiene todo el litio y pequeñas cantidades de sodio y de potasio, se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en agua, se agrega un poco de ácido clorhídrico y la solución se trata como en (b).

d) Determinación Gravimétrica.- El litio puede determinarse como sulfato previendo que no haya otros iones que interfieran.



A la solución se le añade para cada 5 g de muestra, 2 ml de H_2SO_4 1N y la solución se evapora a sequedad en una cápsula de platino. Si están presentes sales de amonio, la cápsula de platino se calienta por un tiempo a baja temperatura. El residuo se calienta entre 160-877°C y se pesa como sulfato - de litio.

e) Determinación Volumétrica.- El hidróxido o el carbonato pueden determinarse por el método alcalimétrico, 1 ml de ácido 0.1N equivale a - - -

0.001494 g de óxido de litio.

El cloruro de litio puede titularse argentométricamente.

f) Detección de litio en minerales.-

1.- Los compuestos y minerales de litio imparten a la flama un bello color carmesí. La prueba es muy sensible si el material se humedece con HCl concentrado, algunos minerales requieren fusión con bisulfato de potasio en un alambre de platino. La flama amarilla del sodio no permite ver bien la del litio, pero ésta puede distinguirse a través de un filtro de vidrio azul o por medio de un espectroscopio. El espectro del litio tiene una línea roja brillante a 6708Å en medio de la línea roja del potasio y la línea del sodio, si esta línea es intensa y persistente, el mineral probablemente contiene una cantidad pesable de litio.

El límite de visibilidad varía con diferentes condiciones y con diferentes observadores, pero pueden detectarse pequeñas cantidades como 10^{-6} mg de litio.

2.- Si se desea probar la presencia de litio por una reacción húmeda, el mineral se muele y si es silicato se descompone con HCl y HF, más tarde el ácido se remueve por evaporación con HCl y con solución del cloruro diluido y precipitado con agua de barita.

Los minerales que contienen fosfatos se tratan mejor por el método de J. Lawrence Smith y los productos calcinados se lixivian con agua caliente. Después del tratamiento los metales alcalinotérreos se precipitan en el filtrado con carbonato de amonio, la solución se filtra y se evapora a sequedad y las sales

de amonio se expelen por calentamiento suave. El residuo se extrae con alcohol—éter y un poco de HCl y el filtrado se evapora a sequedad. El residuo se disuelve en muy poca cantidad de agua y la solución se divide en dos partes, una se trata con fosfato de sodio y un ligero exceso de hidróxido de sodio, el precipitado de fosfato de litio es soluble en HCl y la solución permanece clara por la adición de hidróxido de amonio, pero al hervirla se produce un precipitado cristalino pesado. La otra mitad de la solución se calienta con un cierto volumen de carbonato de sodio 2N. Después de lavarse el precipitado de carbonato puede convertirse en cloruro para examinarlo por espectroscopía. Cuando hay menos de 3 mg/ml de litio no se forma el precipitado de carbonato de litio.

g) Determinación en minerales. - El procedimiento para la determinación de litio en minerales y rocas no es diferente del que se sigue para sodio y potasio hasta el punto donde se obtiene la mezcla pura de cloruro. Si hay mucho litio presente es mejor separarlo antes de pesar los cloruros de sodio, etc., por causa de la higroscopicidad del cloruro de litio.

De los diferentes métodos disponibles para la extracción de álcalis, el de J.L. Smith es muy satisfactorio, la muestra se mezcla con carbonato y cloruro de calcio volatilizándose el carbonato de calcio. La muestra se descompone formando silicato y aluminato de calcio y la extracción de los metales alcalinos se hace con agua.

h) Análisis completo de minerales. - En análisis completos de minerales alcalinos, siempre se determinan en una porción separada del mineral por-

el método de J.L. Smith. La sílice, alúmina y las bases comunes se determinan -
en otra porción por fusión con carbonato de sodio.

CAPITULO III

GENERALIDADES SOBRE FLAMOMETRIA

Principio. - Es el método de análisis en el cual se mide la energía radiante por sustancias que han sido excitadas mediante la flama.

Este método es usado particularmente para determinación de soluciones de sodio, potasio, calcio y litio.

Ventajas. - El método es rápido, se obtienen buenos resultados con aparatos relativamente baratos. La muestra requerida es pequeña.

Desventajas. - La sustancia por ser analizada debe de estar en solución. La interferencia entre dos sustancias puede ocurrir. Se necesita una calibración por medio de muestras estandar.

Sensibilidad. - Para sodio cerca de 0.01 mg/l. La sensibilidad para otros metales es a menudo muy baja.

Aparato. - Atomizador, mechero, filtro o monocromador y detector con instrumento indicador.

INTRODUCCION

La flamometría es un método de análisis fundado en el fenómeno de que todo los átomos de los elementos al absorber energía a suficiente alta -- temperatura, pasan a un estado excitado y al regresar al estado estable la energía absorbida la desprenden en forma de energía radiante, de longitud de onda característica para cada elemento. La alta temperatura que se requiere, algunas veces se produce por una descarga eléctrica (espectrometría de emisión) y algunas veces por la combustión de gases (flamofotometría). En el primer caso, la muestra se usa en forma sólida y en el segundo se usa en forma de solución. La solución es atomizada como una fina lluvia que se introduce en la flama. En la flama el solvente se -- evapora primero, seguido del sólido, disociándose entera o parcialmente los átomos que los componen. Los átomos se excitan y luego emiten la radiación. Si la temperatura de la flama y las cantidades de líquido atomizado permanecen constantes, -- la intensidad de la radiación es proporcional a la concentración de la solución del elemento concerniente.

La temperatura de la flama varía de acuerdo con los gases usados para la combustión entre 1800 y 3100°C. Esto es considerablemente bajo -- con respecto a la espectrometría de emisión, ya que la temperatura que se necesita aquí es de cerca de 5000°C.

APARATO

Las partes más importantes de un flamofotómetro son: el atomizador y el mechero. Algunas veces estas partes están combinadas y en otros casos están separados. Un atomizador separado generalmente opera en la misma forma -- que un carburador de una máquina de gasolina. El aire necesario para la combustión entra por medio de una manguera, durante la subsecuente expansión se produce una región de baja presión y el líquido es absorbido en el atomizador por la corriente de aire. Las gotas que se quedan en las paredes de la cámara y no pasan a la flama. Se desea una atomización fina y uniforme para evitar cierta forma de interferencia. Antes que la corriente de aire llegue al mechero, el gas combustible (gas de casa, propano, acetileno o hidrógeno), se mezclan con él, resultando una flama similar a la del mechero Méker (flama estable con el centro azul).

En el mechero atomizador combinado, la lluvia se forma también con aire (o frecuentemente con oxígeno), pero en este caso el surtidor está situado directamente en el mechero, así que la lluvia - aire (u oxígeno) y gas, se mezclan en la flama. La flama así producida es diferente de la descrita anteriormente (inestable, clara y en este caso todo el líquido es absorbido pasando dentro de la flama).

En el atomizador indirecto, la cantidad de líquido atomizado -- frecuentemente no es mayor que 2% del total absorbido, por lo tanto la sensibilidad

es mayor si se usa el atomizador y mechero combinados, pues de otra forma aquéllas interferencias que se encuentran en mayor cantidad estarán más marcadas. Esta última desventaja es menos seria si la concentración es baja.

Otra ventaja del atomizador y mechero combinado es que no es peligroso, porque los gases se mezclan en el punto de combustión resultando una temperatura alta y aumentando por consiguiente la sensibilidad. Cuando se usa aire es posible que prevalezca una relativa baja temperatura en la que los gases se están quemando, esta baja temperatura se requiere cuando se usan filtros para seleccionar las líneas espectrales. Los filtros son de bajo precio, pero generalmente causan pequeñas pérdidas de luz.

En el flamofotómetro que puede comprarse a un fotómetro de filtros, la intensidad de radiación de la flama se mide con detector fotoeléctrico, el filtro se coloca entre la flama y el detector, transmitiendo sólo la línea más característica del elemento.

El detector más sencillo y menos costoso, es una celda de barrera, si la energía es suficiente para la celda, no se necesita un amplificador y sólo se requiere un galvanómetro sensible.

La celda de barrera tiene un coeficiente de alta temperatura, por esto debe estar colocada en la parte fría del fotómetro.

En algunos casos la precisión se mejora por el uso de un estándar (utilizándose dos filtros y dos fotoceldas, uno para el estándar y uno para el problema desconocido).

El circuito electrónico puede estar proyectando para dar una -- lectura directa de la intensidad de línea. El flamofotómetro es usado principalmente para análisis de sodio, potasio y también para calcio y litio, los cuales son elementos que se excitan fácilmente en la flama y dan un espectro de suficiente intensidad para ser detectado por la fotocelda.

El aire se pasa dentro del atomizador a una presión dada y la -- succión así producida arrastra la solución de la muestra dentro del atomizador y -- así la muestra se atomiza en la flama. Aquí, en una pequeña cámara mezcladora, -- el aire se mezcla con el gas combustible que surte al mechero a una presión dada y la mezcla se quema. La radiación que resulta en la flama pasa a través de un len--te, luego a través de un diafragma y después a través de un filtro óptico que sólo -- permite pasar la radiación característica del elemento que estamos investigando, pa--sando a la fotocelda y de la fotocelda es medida por un galvanómetro adecuado.

La flama es rodeada por una chimenea para protegerla de co---rrientes de aire, el sistema óptico desde la chimenea hasta la fotocelda, está en--cerrado en una caja a prueba de luz.

En el espectrofotómetro de la flama, la luz del mechero pasa -- por un monocromador de gran poder para seleccionar la luz. El monocromador puede estar formado por un espejo esférico y un prisma de 60° , esto en conjunto con un tubo fotomultiplicador y una fotocelda, es adecuado para medir desde 250 a 1020 milimicrones.

Entre los flamómetros están los hechos por Kipp and Sons (ex-

tensamente empleados en los Países Bajos), también se puede mencionar los instrumentos de EEL y Lange. Estos instrumentos pueden ser usados para sodio, potasio, litio y la mayoría de ellos también para calcio, cuando las concentraciones no son bajas.

POSIBILIDADES

El flamofotómetro es un instrumento casi indispensable para la determinación de ciertos elementos, particularmente de los metales alcalinos, sodio, potasio y litio. Con una relativa flama fría de gas (gas doméstico) o de propano, estos elementos emiten luz y se determinan rápidamente a diferencia de otros métodos, como el gravimétrico, por los cuales su determinación es muy tardada.

En el método flamométrico no es deseable una temperatura alta de la flama, porque los elementos se ionizan mucho, ya que el ion no emite las líneas espectrales del átomo, lo que da como resultado una disminución de la sensibilidad para los metales alcalinos y la introducción de interferencias. Con un equipo ordinario, es posible determinar sodio o potasio alrededor de un mg/l fácil y rápidamente con un error de -5% en líquidos, fluídos, extractos de tierra y digestiones de plantas. Para estos propósitos es esencial un simple flamómetro en clínicas y laboratorios biológicos y de agricultura.

La determinación de metales alcalinotérreos, no es tan fácil. Generalmente la temperatura de la flama necesita ser más alta (como por ejemplo —

2400^o, acetileno y aire) y los filtros que se usan aquí tienen más exigencias, así se pierde más luz y la detección es más sensible con un fotomultiplicador y un amplificador. Las interferencias que más frecuentemente ocurren, se deben a la formación de compuestos que se disocian con facilidad, por ejemplo la interferencia debida a los fosfatos en la determinación de calcio. Un método de reducir estas interferencias, es la construcción de un atomizador que rocíe muy finamente el líquido en la flama. Un buen ejemplo de un flamómetro a estos requerimientos es el Eppendorf.

El magnesio causa serias dificultades en la determinación flammofotométrica, se encuentra frecuentemente presente junto con calcio, potasio y sodio, la determinación del elemento en estas circunstancias tiene una gran cantidad de trabajo. En el rango visible las moléculas de MgO dan una banda en el espectro, la intensidad de la cual depende de las sustancias que acompañen al MgO. En el ultravioleta parte del espectro a 285 milimicrones, el magnesio da una línea que es menos susceptible de interferencias pero no hay filtros satisfactorios para esta parte del espectro, por lo que es necesario emplear instrumentos más caros -- con un monocromador que efectúa esta aislación.

Se pueden determinar muchos metales por el uso de un atomizador y mechero combinados y flamas calientes acetileno-oxígeno 3100^o, e hidrógeno-oxígeno 2600^o. El espectro es rico en líneas especialmente en el ultravioleta. El uso de un monocromador de cuarzo, es en estos casos esencial, en este caso el aparato se llama flamo-espectrofotómetro que se distingue del flamómetro usa filtros.

Los instrumentos que pertenecen a esta primera categoría, generalmente no son ---
construídos como tales, pero constan de espectrofotómetro en los cuales un meche-
ro-atomizador es sustituido por la fuente de luz normal. Como una regla de manu-
factura simple, esta unidad con un accesorio a su aparato junto con su alta sensibi-
lidad y selectividad óptica. Estos instrumentos tienen una gran ventaja, que no re-
quieren un filtro separador para determinar cualquier elemento, además es posible -
medir la radiación de fondo en la vecindad inmediata de la línea, así que la emi-
sión neta de la línea puede ser obtenida; en esta clase puede ser incluido el espec-
trofotómetro Beckman DU para visible y ultravioleta, el Zeiss M4Q, el óptico CF4
los cuales están provistos de un atomizador mechero combinado y una unidad regu-
ladora de gas. En estos instrumentos la intensidad de luz generalmente no está de-
terminado por una medición directa del detector de corriente, sino por un método de
compensación. El solvente normalmente empleado es de agua. En años recientes -
(especialmente para determinación de metales ligeros), se han usado mezclas de -
agua y solventes orgánicos como alcohol, acetona, etc, porque éstos se evaporan
muy rápidamente en el mechero produciendo una temperatura alta, aumentando así -
la emisión de luz, algunas veces cinco o diez veces del valor obtenido con agua.

En resumen se puede decir que el flamofotómetro en su forma -
más simple, es un instrumento conveniente para el rápido análisis rutinario de solu-
ciones, de las cuales se van a determinar los metales alcalinos y los alcalinoté-
reos. El tiempo necesario para la determinación de ellos excluyendo el que se re-
quiere para la calibración del aparato con series standar y el necesario para disol-

ver la muestra, no es mayor que 60 segundos. Para algunas aplicaciones, particularmente en laboratorios de clínicas biológicas, es de importancia la necesidad de muy poca solución, en algunos casos es suficiente con décimas de mililitro .

En general es posible escoger los aparatos usados para los elementos mencionados anteriormente, separar los elementos que los constituyen mediante un pretratamiento químico, lo cual es una ventaja sobre la espectrofotometría que ha sido aplicada a la determinación de los metales ligeros, pero el costo del aparato es mucho más alto. En comparación con la flamometría, que tiene la desventaja de la necesidad de disolver la muestra, además la sensibilidad no es alta debido a las bajas temperaturas, pero por otro lado se considera el bajo costo del aparato y la sencillez del método.

DESARROLLO FUTURO

El desarrollo ha tomado varias direcciones, en primer lugar, la automatización como se puede ver en los flamofotómetros con monocromador, detrás del cual hay muchas rendijas (un llamado policromador) provisto de tubos fotomultiplicadores colocados en pares.

Un fotomultiplicador de cada par, mide la intensidad de la línea espectral y el otro fotomultiplicador de cada par, mide el fondo de la línea espectral. Las dos intensidades se restan eléctricamente una de otra y la diferencia es la que se registra. Cada par mide la emisión de un cierto elemento. Por compara--

ción con series standar se puede encontrar la concentración.

Las correcciones para interferencias se pueden introducir por medio de un computador electrónico, después de haber sido determinadas las concentraciones de los elementos interferentes.

En segundo lugar, los laboratorios clínicos y biológicos procuran reducir la cantidad de muestra requerida. Esto se determina principalmente por el consumo y rendimiento de la muestra en el atomizador. Estos experimentos se han llevado a cabo con altas presiones, con cámaras calientes para una atomización indirecta (ambos métodos son intentados para producir pequeñas gotas) y con nuevos tipos de atomizadores. Posteriormente se ha tratado de formar las gotas mediante una corriente eléctrica, por lo que las gotas se repelen produciendo una atomización fina.

La tercera tendencia es hacia la determinación de bajas concentraciones. Un método de lograr esto si hay suficiente solución consiste, en no leer la emisión directamente integrando la corriente por medio de un condensador. Este método mejoraría así la reproducibilidad, porque las variaciones inevitables tendrían menos influencia. La integración puede estar unida al atomizador: el proceso de integración comienza cuando el primer líquido llega al tubo capilar de succión y termina cuando el líquido cesa de fluir a través de él. Otro método consiste en el aumento de la concentración por un pretratamiento químico y la separación de cualquier elemento interferente. Es posible hacer esto por extracción del metal en cuestión de la solución como un complejo con un compuesto orgánico (por ejemplo con -

ditizona en benceno), el extracto puede ser atomizado directamente.

Otra ventaja adicional es que debido a uso de solventes orgánicos aumenta la emisión. Otras posibilidades son el uso de cianógeno (CN_2) como gas combustible, éste da flamas de temperaturas alrededor de 4300°C con oxígeno. Sin embargo, una desventaja es la alta toxicidad del cianógeno, por lo que es necesario precauciones especiales, además el gas no tiene un buen rendimiento.

CAPITULO IV

CALIBRACION DEL APARATO

El aparato usado en este trabajo fue el flamómetro Evans.

La calibración del aparato, para la determinación del litio, llevó a cabo tomando en cuenta la máxima sensibilidad del aparato para litio, que es de 15ppm, pero para dar un margen más amplio se calibró el 100 con una solución de 20ppm. de óxido de litio y el cero se ajustó con agua destilada.

Preparación de la Solución. -

Se pesaron 368.64 mg de sulfato de litio previamente secado a 130 grados centígrados (para deshidratarlo), y se disolvieron en agua en un matraz volumétrico aforando a 2000 ml, obteniendo una solución de sulfato de litio - equivalente a 40ppm de óxido de litio y se hicieron las siguientes diluciones, obteniendo las lecturas correspondientes:

-

-

-

-

-

I	II	III	IV
ppm	ml	ml	
20	50	50	100
18	45	55	91
16	40	60	81
14	35	65	72
12	30	70	62
10	25	75	52
8	20	80	42
6	15	85	32
4	10	90	22
2	5	95	12
0	0	100	0

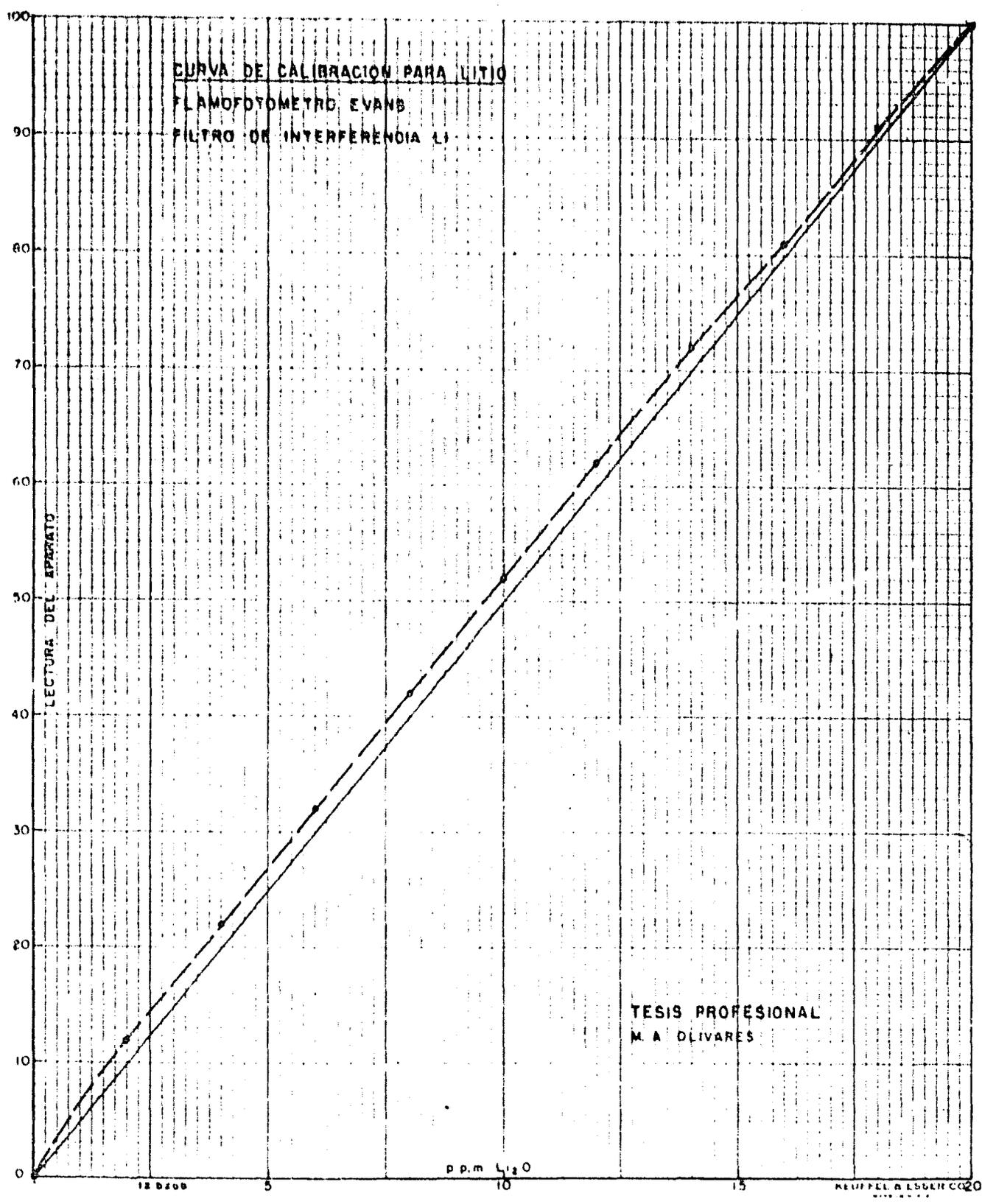
I) Concentración de óxido de litio en ppm.

II) Volumen de solución de sulfato de litio equivalente a 40 ppm de óxido de litio.

III) Volumen de agua destilada para aforar a 100 ml.

IV) Lectura del Aparato.

Las lecturas se graficaron dando la siguiente gráfica:



TESIS PROFESIONAL
M. A. OLIVARES

CAPITULO V

DETERMINACION DE INTERFERENCIAS

La determinación del efecto de iones extraños en la cuantificación del litio por flamometría, es posible si conocemos la clase y cantidad de elementos que van a estar presentes en la solución que vamos a usar para determinar litio. Naturalmente varían de acuerdo con la roca que se analice, sin embargo es posible mediante un estudio adecuado, limitar el ámbito en que suelen encontrarse los iones metálicos formadores de rocas.

Clark (4) en sus promedios de ocurrencia de los diversos elementos que constituyen las rocas ígneas en la corteza terrestre (y que incidentalmente representan el 95% de esta corteza) nos ofrece la siguiente tabulación, en la que están representadas precisamente las rocas de Norteamérica, idénticas o muy similares a las que se analizarán en el Laboratorio del Instituto.

- A) Rocas de Norteamérica Clark (4).
- B) Rocas de Sudamérica Clark (4).
- C) Mason (16).
- D) Fleischer (8).

%	A	B	C	D
SiO ₂	60.19	61.34	43.60	43.60
Al ₂ O ₃	15.76	15.20	30.71	30.71
Fe ₂ O ₃	2.87	3.03	14.35	14.35
MgO	3.16	3.47	3.45	3.45
CaO	4.80	4.88	5.08	5.08
Na ₂ O	3.90	4.09	7.65	7.65
K ₂ O	3.07	2.69	3.75	3.75
H ₂ O	1.01	1.05	-----	-----
TiO ₂	1.01	0.56	-----	-----
P ₂ O ₅	0.26	0.11	-----	-----
MnO	0.10	0.12	-----	-----

Como vemos 10 componentes nos representan más del 99% del total y a ellos limitaremos nuestra investigación. De ellos algunos se pierden totalmente por la naturaleza del ataque a que se somete la muestra. Estos son SiO₂, H₂O. También podemos agrupar en un solo encabezado Fe² y Fe³. Como resultado de lo anterior, únicamente tendremos que preocuparnos por los siguientes elementos y en los ámbitos que a continuación se dan:

Al₂O₃: 15.34%, Fe₂O₃: 6.88%, MgO: 3.94%, CaO: - -
5.08%; Na₂O: 3.84%, K₂O: 3.13%.

Como se trata de ampliar en lo posible la utilidad del método - que se va a emplear y en algunos casos hay muestras que salen de los límites que representan sólo un promedio y en algunos casos es preciso analizar muestras que están en los límites de composición, únicamente se tomó en cuenta para este estudio, la clase de iones pero se aumentó mucho el ámbito en que era posible su presencia en la solución que se iba a determinar.

TECNICA EXPERIMENTAL SEGUIDA:

Un examen de la solución que vamos a emplear, nos da los siguientes datos:

Muestra usada: 1 g

Volumen de aforo: 100 ml

Alícuota tomada para litio: 10 ml equivalente a 100 mg
de muestra.

Volumen de aforo de esta alícuota: 25 ml

Concentración de la muestra en esta solución: 4000ppm.

CONCENTRACION DE INTERFERENCIAS:

1) PROMEDIOS DE CLARK

2) USADAS EXPERIMENTAL

	%	ppm	ppm	% en muestra original
Al_2O_3	15.34	614	1000	25
Fe_2O_3	6.88	275	500	12.5
MgO	3.49	140	500	12.5
CaO	5.08	200	500	12.5
Na_2O	3.84	154	250	6.25
K_2O	3.13	125	250	6.25

La concentración del ácido sulfúrico en la solución, se hizo -- igual a la que se obtendrá en el proceso de análisis, es decir, habrá 1 ml de - - - H_2SO_4 (1:1) en los 25 ml de aforo en todas las determinaciones.

Como norma en este tipo de estudio, se usó siempre la cantidad máxima de interferencia, que se agregó a cantidades variables de litio.

Para llevar a cabo esta experimentación, se determinó primeramente una curva patrón de litio de acuerdo con las especificaciones de trabajo dadas en el capítulo correspondiente. No se hizo uso de la máxima sensibilidad del aparato (15 ppm de litio) sino que para poner más flexibilidad, se empleó una solución correspondiente a 20ppm de Li_2O como base para la calibración del 100.

Para el estudio de las interferencias con cada uno de los elementos de interés, se procedió individualmente a repetir la construcción de la cur-

va después de agregar a cada una de las soluciones con cantidades variables de litio, una cantidad del elemento a estudiar que correspondía a la máxima concentración que deseábamos determinar.

El criterio que se siguió en la interpretación de estas nuevas gráficas, fue que si con la cantidad máxima de interferencias no había una desviación notable de la curva, con cantidades menores el efecto sería menor.

Lo anterior no es absolutamente correcto, Dean (6) menciona que el efecto depresivo de la presencia del aluminio en la emisión del litio, es parcialmente eliminado por la presencia de iones sulfato, es decir, sería preciso usar un sistema de tres variables durante la experimentación, sin embargo como una primera aproximación únicamente se harán las determinaciones individuales con cada uno de los elementos y posteriormente se comprobará en muestras reales analizadas previamente, la influencia que representa la presencia simultánea de varios elementos. En seguida se menciona detalladamente la experimentación para cada elemento, así como las discusiones respectivas.

ALUMINIO. - Varios investigadores han reportado la interferencia causada por el aluminio en la determinación flamométrica de litio (6) (16); - sin embargo en este caso es criticar la forma de excitación usada en la determinación, ya que los iones aluminio necesitan una llama muy caliente para llegar al nivel de excitación necesaria para su detección flamométrica, Brumbaugh (3) menciona como efecto adicional, la supresión de interferencia por la presencia de iones sulfato y da como concentración óptima de ácido sulfúrico 0.7N. Incidentalmente -

en la solución con la que vamos a trabajar, tendremos una concentración de ácido - sulfúrico de 0.8N lo cual es muy favorable.

En las determinaciones llevadas a cabo, vemos que en las condiciones experimentales que se tratan de seguir, no existe interferencia real del -- aluminio.

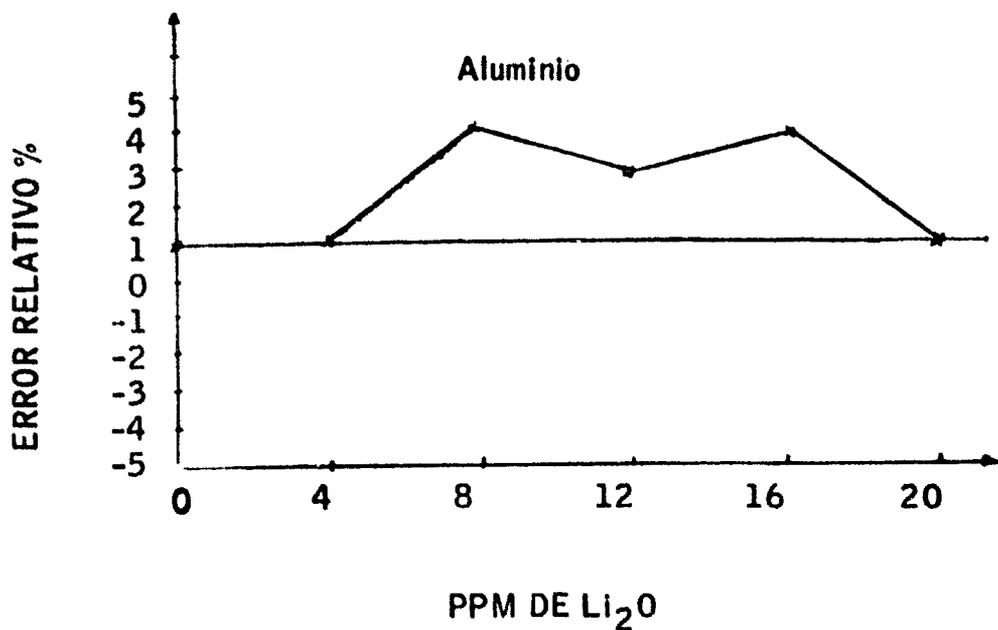
Es especialmente favorable la alta tolerancia del método estudiado a la presencia de cantidades elevadas de aluminio, es mucho más alto que -- las rocas ígneas usuales. Hillebrand (11) (16) menciona como especialmente -- importante , este último punto en relación con la presencia de litio en materiales -- arcillosos en los que se sospechaba su presencia.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR ALUMINIO

- (1) Volumen de la solución de litio en ml.
- (2) Volumen de la solución interferente en ml.
- (3) Aforo.
- (4) Concentración de la solución interferente.
- (5) Concentración de la solución de litio.
- (6) Lectura del aparato.
- (7) Litio encontrado en ppm.
- (8) Error.
- (9) Error relativo en por ciento.

SOLUCION DE SULFATO DE ALUMINIO ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) 29.84 g/l ---
 EQUIVALENTE A 4000ppm DE OXIDO DE ALUMINIO (Al_2O_3 .)

(1) ml	(2) ml	(3) ml	(4) ppm	(5) ppm	(6) ppm	(7) ppm	(8)	(9) %
0	25	100	1000	0	0	0	0	0
10	"	"	"	4	22	4.00	0.00	0
20	"	"	"	8	43	8.25	0.25	3.12
30	"	"	"	12	63	12.25	0.50	2.08
40	"	"	"	16	83	16.50	0.50	3.12
50	"	"	"	20	100	20.00	0	0

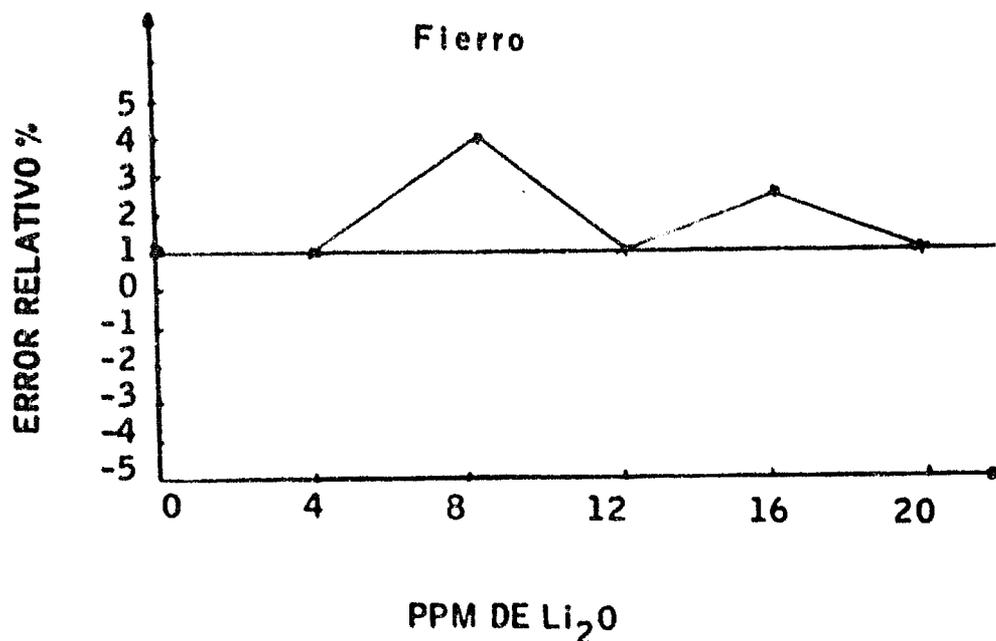


FIERRO.- El ámbito en el que se estudió la interferencia que puede producir el fierro cubre todos los límites en que suele estar presente en rocas. Es de notar que Dean (6) menciona una inhibición de la emisión producida por el litio, debida a la presencia de fierro, pero en el caso actual no se encontró ninguna interferencia.

DETERMINACION EXPERIMENTACION DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR FIERRO

SOLUCION DE $Fe_2(SO_4)_3$ 5 g/l EQUIVALENTE A 2000ppm DE Fe_2O_3 .

(1) ml	(2) ml	(3) ml	(4) ppm	(5) ppm	(6)	(7) ppm	(8)	(9) %
0	25	100	500	0	0	0	0	0
10	"	"	"	4	22	4	0	0
20	"	"	"	8	43	8.25	0.25	3.12
30	"	"	"	12	62	12.00	0	0
40	"	"	"	16	82	16.25	0.25	1.56
50	"	"	"	20	100	20.00	0	0



CALCIO.- Aún cuando según los cálculos de Clark era suficiente investigar el calcio hasta un 5%, se trató de ampliar la cantidad en la que se determinaba su interferencia, con miras a poder usar el método en análisis de materiales impurificados con calizas o minerales de calcio, sin embargo la naturaleza del ataque mismo de la muestra nos elimina la mayor parte del calcio relativamente insoluble.

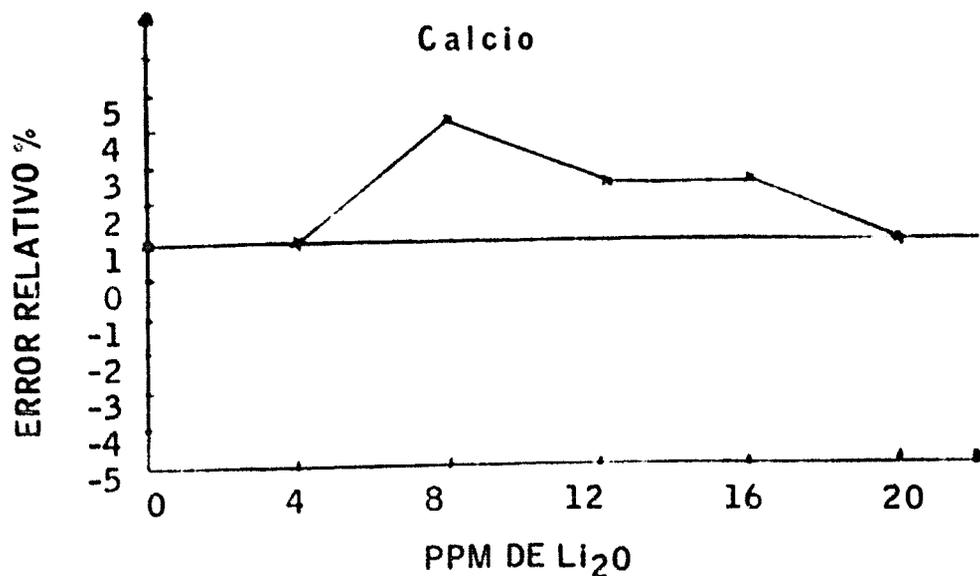
Esto nos obligó a hacer varias pruebas para determinar la cantidad de ión calcio que quedaba en solución después del tratamiento usual. Podríamos haberlo calculado a partir de los productos de solubilidad del sulfato de calcio, pero la concentraciones de iones sulfúricos relativamente grande, hacían errático el resultado, por lo que se procedió a su determinación experimentada. La cantidad que se debe tomar en cuenta, es la correspondiente a 10% de óxido de calcio en la

muestra original. Como vemos, las diversas pruebas hechas llenan sobradamente - esta cantidad.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR CALCIO

SOLUCION DE CaO 3.571 g/l EQUIVALENTE A 2000 ppm DE CaO.

(1) ml	(2) ml	(3) ml	(4) ppm	(5) ppm	(6)	(7) ppm	(8)	(9) %
0	25	100	500	0	0	0	0	0
10	"	"	"	4	22	4	0	0
20	"	"	"	8	43	8.25	0.25	3.12
30	"	"	"	12	63	12.25	0.25	1.56
40	"	"	"	16	82	16.25	0.25	1.56
50	"	"	"	20	100	20.00	0	0

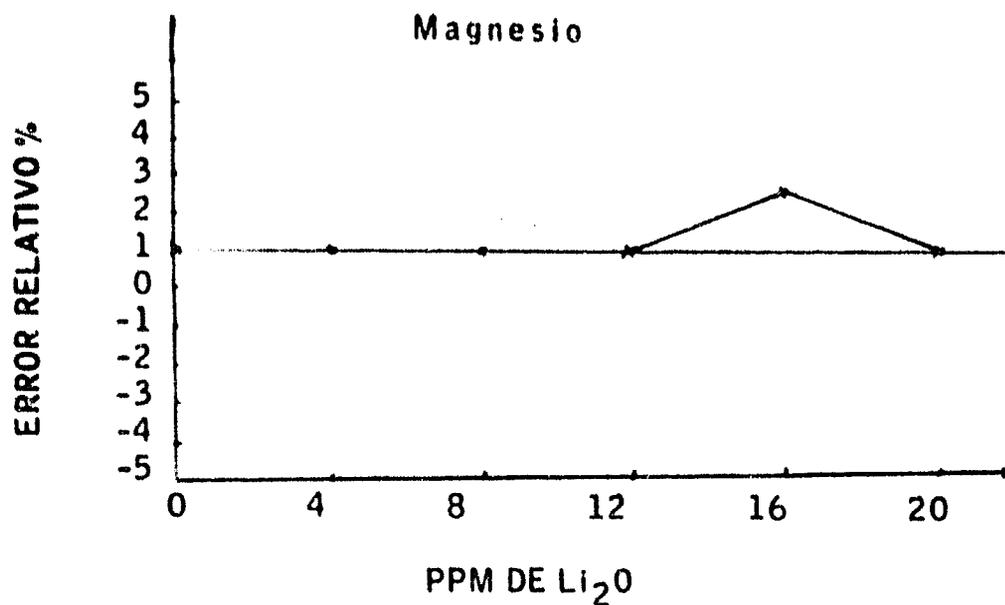


MAGNESIO. - La determinación de magnesio sólo se lleva a cabo muy ocasionalmente por flamometría por la temperatura relativamente elevada -- que necesita para una excitación razonable (6). Este mismo hecho probablemente elimina la interferencia posible del magnesio en una llama tan fría como la que hemos usado en este estudio. Es de particular importancia esta característica, dado que los principales minerales de litio son micas en las que la concentración de iones magnesio es sumamente elevada. (19.61% Biotita, 29% en la Flogopita).

**DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR
MAGNESIO**

SOLUCION DE $MgSO_4$ 12.226 g/l EQUIVALENTE A 2000ppm DE MgO.

(1) ml	(2) ml	(3) ml	(4) ppm	(5) ppm	(6)	(7) ppm	(8)	(9) %
0	25	100	500	0	0	0	0	0
10	"	"	"	4	22	4	0	0
20	"	"	"	8	42	8	0	0
30	"	"	"	12	62	12	0	0
40	"	"	"	16	82	16.25	0.25	1.56
50	"	"	"	20	100	20.00	0	0



SODIO Y POTASIO. - La casi omnipresencia de los elementos alcalinos en las rocas de la corteza terrestre y la facilidad con que son excitados - aún por llamas relativamente frías, hicieron necesaria la determinación cuidadosa - de la posible interferencia que podría ocasionar su presencia en la determinación - de Li. Algunos estudios (15) mencionan una amplia tolerancia hacia la presencia de cantidades considerables de ambos metales alcalinos, pero como todos estos mé todos están referidos a aparatos determinados y condiciones de excitación y operación diferentes de las que usaremos, fue preciso hacer el estudio en la forma - -- usual.

Tampoco fue posible limitarnos a las cantidades porcentuales - de estos elementos dadas por Clark (3), ya que aún las micas litíferas tienen una variación muy considerable de contenido de otros álcalis. Mientras la ambligonita - tiene 7.3% de Li_2O y 0.3% de K_2O y 1.1% de Na_2O , la lepidolita puede tener -

2.8% de Li_2O , 9.6 de K_2O y 0.4 de Na_2O . Para la determinación de estas inter
ferencias y el ámbito en que pueden estar presentes, nos basaremos en estudios li-
terales (17) relacionados con la ocurrencia de los metales alcalinos en rocas, -
así como en los análisis de los minerales formadores de rocas más ricos en estos -
elementos, como son los feldespatos respectivos.

ESTRONCIO. - Un estudio cuidadoso de las Interferencias men-
cionadas por Dean (6), nos permite señalar como principal causa de error, la
presencia de estroncio en la solución a la que se le va a determinar su concentra--
ción en Li. Pro y Mathers (citados por Dean) mencionan como tolerables la presen-
cia de hasta 10 veces la cantidad de Li en un número de otros elementos, entre --
ellos Sr, pero no se tienen datos con respecto al aparato usado ni el modo de exci_
tación. Si consideramos a partir de la tabulación de Fleisher (8) que la cantidad
promedio de estroncio (300ppm) mucho mayor que la del Li (65 ppm), se verá -
que es absolutamente indispensable la determinación práctica de la forma en que --
la presencia de estroncio puede falsear los resultados obtenidos al determinar Li.

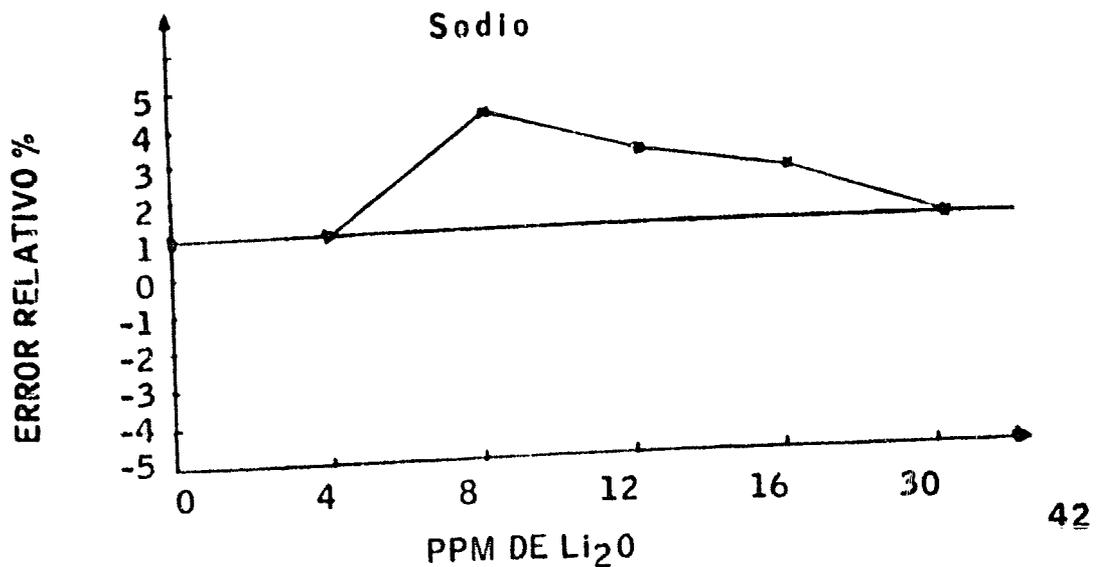
Para llevar a cabo las experiencias necesarias, se siguió el --
mismo sistema que para las interferencias previas, pero únicamente se consideró -
la presencia de Sr en la muestra correspondiente a 0.1%. Esta cantidad es aproxi_
madamente tres veces la estimación de Fleisher, por lo que tenemos un amplio mar_
gen de seguridad. También se repitió el procedimiento con la mitad de estroncio cal_
culado anteriormente. Los resultados obtenidos (Pág. 44) confirman la idea de que
a menos que se encuentren concentraciones anormales de estroncio en las rocas --

analizadas no interferirá seriamente en la determinación de litio.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR SODIO

SOLUCION DE Na_2SO_4 2.291 g/l EQUIVALENTE A 1000ppm DE Na_2O .

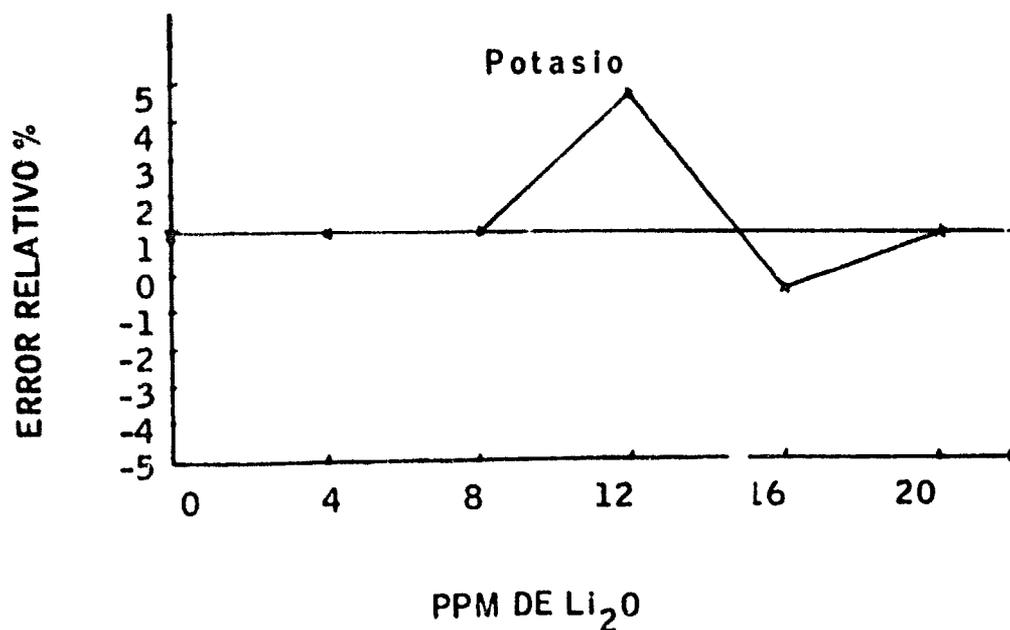
(1) ml	(2) ml	(3) ml	(4) ppm	(5) ppm	(6)	(7) ppm	(8)	(9) %
0	25	100	250	0	0	0	0	0
10	25	100	250	4	22	4	0	0
20	25	100	250	8	43	8.25	0.25	3.12
30	25	100	250	12	63	12.25	0.25	2.08
40	25	100	250	16	82	16.25	0.25	1.56
50	25	100	250	20	100	20.00	0	0



DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR POTASIO

SOLUCION DE K_2SO_4 1.851 g/l EQUIVALENTE A 1000 ppm DE K_2O .

(1) ml	(2) ml	(3) ml	(4) ppm	(5) ppm	(6)	(7) ppm	(8)	(9) %
0	25	100	250	0	0	0	0	0
10	25	100	250	4	22	4	0	0
20	25	100	250	8	42	8	0	0
30	25	100	250	12	63	12.45	0.45	3.75
40	25	100	250	16	80	15.75	-0.25	-1.56
50	25	100	250	20	100	20.00	0	0



**DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR
ESTRONCIO**

SOLUCION DE $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 48.3 mg/l EQUIVALENTE A 20ppm DE Sr.

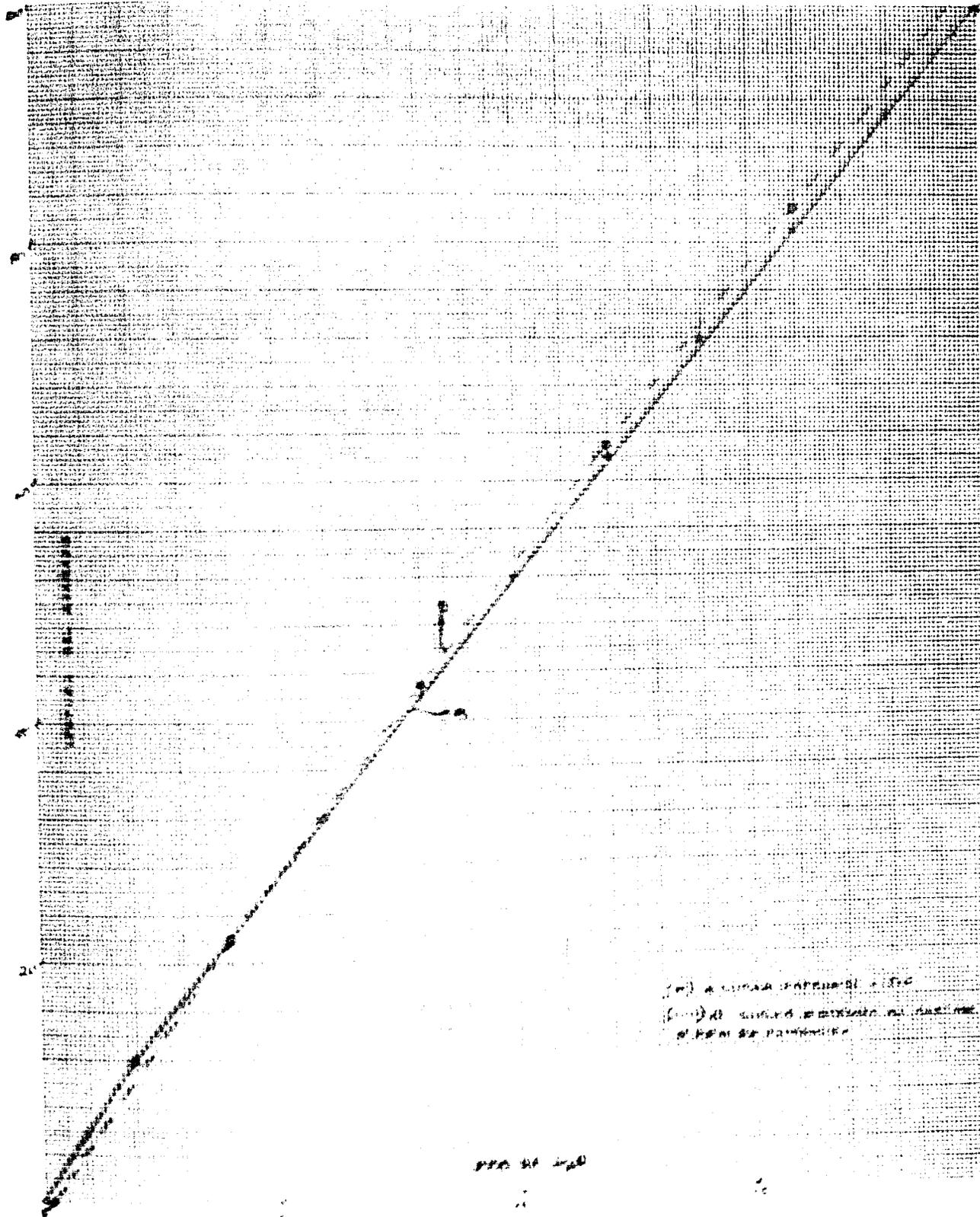
(I)	(II)	(III)	(IV)
0	0	20	0.2
4	10	20	22
8	20	20	43
12	30	20	43
16	40	20	83
20	50	20	se pasa del 100

I) Concentración de óxido de litio en ppm.

II) Volumen de solución de Li_2SO_4 de 40ppm.

III) Volumen de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ equivalente a 4ppm de Sr.

V) Lectura del aparato.



(a) a linear function of x
 (b) a linear function of x
 of the form $y = kx$

FIG. 10

CAPITULO VI

METODO PROPUESTO

DETERMINACION DE Na, K, P, Mn, Fe, TI, EN ROCAS.

Preparación de la solución "madre o concentrada". - Pésese -- 1.000 g de la muestra molida muy fina (150 mallas, pasándola a un cápsula o crisol de platino). Agréguesele 10 ml de H_2SO_4 (1:1) y 20 ml de HF al 48%, -- póngase en una parrilla de calor suave y se calienta hasta que la totalidad del HF se ha evaporado y empiecen a aparecer humos de SO_3 .

Se aumenta ligeramente la temperatura y se continúa la evaporación hasta que el residuo seco no desprenda más SO_3 . Este proceso puede llevarse a cabo durante la noche.

Se retira del calor y se le agregan 10 ml de H_2SO_4 (1:1) y 40 ml de agua, calentando hasta que las sales estén disueltas. Es necesario a veces, hervirlo suavemente por media hora o más. Pásese a un matraz volumétrico de 100 ml. Enfríese y afórese a la marca con agua destilada.

ELEMENTO	ALICUOTA	METODO SEGUIDO	PASADA A
Fe	20	Vol.	Matraz Erl 250ml
Fe	5	Col.	Matraz af. de 100ml
Ti	10	Col.	Matraz af. de 25ml
P	20	Col.	Vaso de 100ml
Na-K	10	Flam.	Matraz af. de 100ml
Mn	20	Col.	Matraz af. de 25ml
Li	10	Flam	Matraz af. de 25ml

Esta última porción es la que disponemos para la determinación adicional de litio.

DATOS EXPERIMENTALES EN LA DETERMINACION DE LITIO EN ROCAS

Inicialmente se trató de encontrar muestras adecuadas en las que mediante un análisis espectrográfico se determinara la ausencia de litio. Desgraciadamente no fue posible obtener este tipo de información por no funcionar aún en este laboratorio en el Instituto de Geología, por lo que se optó por seleccionar una serie de muestras de rocas que pudieran corresponder a los tipos más diversos usualmente encontrados. A estas muestras se les agregaron cantidades conocidas de una solución de sulfato de litio y posteriormente se corrió todo el análisis tratan

do de encontrar la cantidad de litio agregada. Una de las muestras se analizó sin - agregarle litio y se tomó como base para calcular la recuperación del litio añadido.

Entre estas muestras son particularmente importantes las micas, ya que los minerales de litio se encuentran casi siempre en esta forma y el éxito de la determinación del litio, entre los otros que usualmente acompañan estos materiales era de sumo interés.

Dos de las muestras de que se pudo disponer, la sienita 22 -- que corresponde a una muestra estandar que nos fue suministrada por la Asociación Canadiense de Espectrografía Aplicada y a la cual mediante investigación entre La laboratorios, hubo posibilidad de determinarle un contenido promedio de 110 - 115 ppm de Li, dió mediante el método propuesto un resultado extraordinariamente favora ble 110 ppm) lo que es muy halagador dado que la sienita es una roca en la que se encuentran presentes casi todas las interferencias a considerar en análisis de - este tipo.

La segunda muestra controlada que fue posible analizar la sumini stró el Dr. O. Ingamells y corresponde a una mica (lepidolita) en la que el mismo analista garantiza un contenido de Li_2O de 5.37% mediante el método propuesto - se encontró una cantidad de Li_2O de 5.10 (. Esta diferencia no es crítica si se - considera que debido al elevado contenido de litio hubo necesidad de verificar diluci ones especiales, que reducen la exactitud del procedimiento.

DETERMINACION DE LITIO EN DIVERSAS MUESTRAS NATURALES

- 1.- Litio añadido.
- 2.- Muestra añadida.
- 3.- Aforo.
- 4.- Litio Determinado.
- 5.- Error relativo en %.

Muestra 1. Mica LG38

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.375	-----
4	"	"	4.125	3.12
8	"	"	8.125	1.56
12	"	"	12.000	0
16	"	"	16.125	0.70
20	"	"	20.000	0

Muestra 2. LG 41 Mica.

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.25	-----
4	"	"	4.00	0
8	"	"	7.75	3.12
12	"	"	11.87	1.00
16	"	"	16.25	1.56
20	"	"	20.00	0

Muestra 3. LG 67 Mica.

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.375	-----
4	"	"	3.750	6.25
8	"	"	8.000	0
12	"	"	11.750	2.08
16	"	"	15.000	3.12
20	"	"	19.500	2.50

Muestra 4. Moscovita Sintética (Mica).

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.186	-----
4	"	"	4.000	0
8	"	"	8.250	3.12
12	"	"	12.250	2.08
16	"	"	16.250	1.56
20	"	"	20.000	0

Muestra 5. Mica Hidrobiolita (Oaxaca, Edo. de Oax.).

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.25	-----
4	"	"	4.00	0
8	"	"	8.25	3.12
12	"	"	12.00	0
16	"	"	16.25	1.56
20	"	"	20.20	0

Muestra 6. Mariposita (Mica), Colorines, Edo. de México.

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.18	-----
4	"	"	4.00	0
8	"	"	7.75	3.12
12	"	"	11.75	2.08
16	"	"	16.00	0
20	"	"	20.00	0

Muestra 7. F6 4-1, Andesita Mayotepec, Edo. de Morelos.

ANALISIS:	%
SiO ₂	63.28
TiO ₂	0.43
Al ₂ O ₃	16.00
Fe ₂ O ₃	5.74
FeO	0.35
MnO	0.03
MgO	0.83
CaO	3.84
Na ₂ O	3.90

K ₂ O	3.02
P ₂ O ₅	0.32
SO ₃	0.00
CO ₂	1.12
H ₂ O-	1.12
H ₂ O-	0.73
		<u>100.16</u>

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.125	-----
4	"	"	4.000	0
8	"	"	8.685	8.50
12	"	"	12.250	2.08
16	"	"	16.500	3.12
20	"	"	20.000	0

Muestra 8. F6 3-147, Andesita Mayotec, Edo. de Morelos

ANALISIS:	%
SiO ₂ 63.00
TiO ₂ 0.89
Al ₂ O ₃ 17.46
Fe ₂ O ₃ 4.83

FeO	0.08
MnO	0.06
MgO	1.17
CaO	3.98
Na ₂ O	3.44
K ₂ O	3.47
P ₂ O ₅	0.15
SO ₃	no determinado
CO ₂	0.00
H ₂ O-	1.46
H ₂ O-	0.18
		<u>100.17</u>

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.187	-----
4	"	"	3.750	6.25
8	"	"	8.685	8.50
12	"	"	12.250	2.08
16	"	"	16.500	3.12
20	"	"	20.000	0

Muestra 9. F63- 149 Basalto de Olivino, Temilpa, Edo. de Morelos.

ANALISIS:

	%
SiO ₂	52.28
TiO ₂	1.04
Al ₂ O ₃	15.19
Fe ₂ O ₃	2.49
FeO	5.02
MnO	0.15
MgO	9.94
CaO	8.57
Na ₂ O	2.99
K ₂ O	1.25
P ₂ O ₅	0.49
SO ₃	0.00
CO ₂	0.00
H ₂ O-	0.70
H ₂ O-	0.13
	100.24

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.125	-----
4	"	"	4.000	0
8	"	"	8.250	3.12
12	"	"	12.000	0
16	"	"	16.000	0
20	"	"	20.000	0

Muestra 10. F- 64 10. Basalto de Olivino, Carretera de Huahutla.

ANALISIS:

	%
SiO ₂	66.48
TiO ₂	0.19
Al ₂ O ₃	12.31
Fe ₂ O ₃	2.17
FeO	0.07
MnO	-----
MgO	0.63
CaO	2.60
Na ₂ O	1.66
K ₂ O	3.82
P ₂ O ₅	0.02

SO ₃	0.62
CO ₂	-----
H ₂ O-	6.57
H ₂ O-	<u>3.09</u>
		100.22

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.200	-----
4	"	"	3.990	0.25
8	"	"	7.750	3.14
12	"	"	12.250	2.08
16	"	"	16.250	1.56
20	"	"	20.000	0

Muestra 11. Basalto de Olivino, Cholula, Edo. de Puebla.
F65-4.

ANALISIS:

	%
SiO ₂	57.56
TiO ₂	0.99
Al ₂ O ₃	20.36
Fe ₂ O ₃	1.02

FeO	4.75
MnO	0.09
MgO	3.98
CaO	5.84
Na ₂ O	4.10
K ₂ O	1.25
P ₂ O ₅	0.11
SO ₃	0.00
CO ₂	0.00
H ₂ O-	0.20
H ₂ O-	0.09
		<u>100.34</u>

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.125	---
4	"	"	4.000	0
8	"	"	8.000	0
12	"	"	12.250	2.08
16	"	"	16.250	1.56
20	"	"	20.000	0

Muestra 12. F65-5, Andesita Cholula, Edo. de Puebla.

ANALISIS:

	%
SiO ₂	60.00
TiO ₂	0.90
Al ₂ O ₃	18.50
Fe ₂ O ₃	1.85
FeO	3.65
MnO	0.08
MgO	3.10
CaO	5.00
Na ₂ O	3.90
K ₂ O	2.30
P ₂ O ₅	0.13
SO ₃	0.03
CO ₂	0.00
H ₂ O-	0.87
H ₂ O-	0.08
	100.39

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.125	-----
4	"	"	3.900	2.50
8	"	"	7.750	3.12
12	"	"	11.750	2.08
16	"	"	15.750	1.56
20	"	"	20.000	0

Muestra 13. F63R. Granate Rosado, Edo. de Morelos.

ANALISIS:

	%
SiO ₂	38.95
TiO ₂	0.34
Al ₂ O ₃	20.29
Fe ₂ O ₃	2.47
FeO	0.06
MnO	0.11
MgO	1.08
CaO	36.70
Na ₂ O	0.08
K ₂ O	0.01
P ₂ O ₅	0.00

SO ₃	0.00
CO ₂	0.00
H ₂ O-	0.04
H ₂ O-	0.00
		<u>100.13</u>

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0	-----
4	"	"	3.750	6.25
8	"	"	7.625	4.68
12	"	"	11.750	2.08
16	"	"	15.750	1.56
20	"	"	20.000	0

Muestra 14. 63 123 V. Granate Verde, Edo. de Morelos.

ANALISIS:	%
SiO ₂ 38.42
TiO ₂ 1.41
Al ₂ O ₃ 17.81
Fe ₂ O ₃ 5.12
Fe() 0.00
MnO 0.12

MgO	0.40
CaO	36.64
Na ₂ O	0.08
K ₂ O	0.00
P ₂ O ₅	0.00
SO ₃	0.00
CO ₂	0.00
H ₂ O-	0.08
H ₂ O-	0.03
	<u>100.17</u>

1	2	3	4	5
ppm	mi	mi	ppm	%
0	5	50	0	—
4	*	*	4	0
8	*	*	7.75	3.12
12	*	*	11.75	2.08
16	*	*	15.75	1.56
20	*	*	20.00	0

Muestra 15. F63-146. Toma volcánica Ignimbrita, Mayocepe. Fto. de Morelos.

ANALISIS:

%

SiO₂ 67.25

TiO ₂	0.62
Al ₂ O ₃	15.64
Fe ₂ O ₃	4.74
FeO	0.00
MnO	0.14
MgO	0.49
CaO	2.53
N ₂ O	3.13
K ₂ O	5.28
P ₂ O ₅	0.14
SO ₃	No determinado
CO ₂	0.00
H ₂ O-	0.05
H ₂ O-	0.01
	100.02

1	2	3	4	5
ppm	ml	ml	ppm	%
0	5	50	0.250	-----
4	"	"	4.000	0.000
8	"	"	8.500	6.250
12	"	"	12.500	4.160
16	"	"	16.250	1.560
20	"	"	20.000	0

DETERMINACION DE LITIO SIN AÑADIR SULFATO DE Li.

MUESTRA 16. Bentonita procedente de Poza Rica, Edo. de Ver. SI 66-46.

Li determinado - .005% de Li_2O

MUESTRA 17. Bentonita procedente de Poza Rica, Edo. de Ver. SI-66-47.

Litio determinado - 0.00625% de Li_2O

MUESTRA 18. SI 66-45. Bentonita procedente de Poza Rica, Edo. de Ver.

% de Litio determinado - 0.0075 Li_2O

MUESTRA 19. SI 66-44. Bentonita procedente de Poza Rica, Edo. de Ver.

% de Litio determinado - 0.0075 de Li_2O

MUESTRA 20. SI 66-43.

% de Litio determinado - 0.00375 Li_2O

MUESTRAS CONTROLADAS

MUESTRA 21. Sienita.

Litio determinado - 0.0263% Li_2O - 110ppm de Li.

MUESTRA 22. Lepidolita.

Litio determinado - 5.10% de Li_2O

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas se pueden deducir las siguientes conclusiones:

a) Se logró plenamente el objeto de la tesis, en el sentido de tener un método que nos permite determinar cuantitativamente cantidades de litio superiores a 0.01% de Li_2O dentro del cuadro rutinario del análisis de una roca, sin tener que hacer separaciones ni prolongar prácticamente en nada el tiempo necesario para el análisis. No es posible en cambio determinar cantidades menores a la mencionada sin modificar substancialmente la técnica seguida o hacer un análisis expreso.

b) Aún cuando el estroncio presente en la cantidad promedio dada por Clark para las rocas de la corteza terrestre, no causa interferencia en la determinación de litio, su presencia en mayor proporción si causa una interferencia positiva que no es posible eliminar por el método propuesto. Como es de suponer que en muy pocos análisis nos resulte positiva la determinación por litio, es preferible separar las muestras que muestren una respuesta intensamente positiva y que, automáticamente, se convierten en muestras interesantes para un análisis más

elaborado, en el que uno de los pasos indispensables sería la separación del estroncio y litio.

c) Se logró ampliar el rango de utilidad de los aparatos - con que se cuenta en el Instituto de Geología sin necesidad de accesorios extras y al mismo tiempo se amplía el número de elementos que se pueden y deben determinar rutinariamente en todas las muestras aportadas por los geólogos y en las cuales colección de datos químicos pertinentes, les permitirá en el futuro estudiar y - establecer la distribución geoquímica de los diversos elementos en las formaciones mexicanas.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Bennet H. y W.G. Hawley.
Methods of Silicate Analysis.
Academic Press.
London (1965).
- 2) Bulletin 585.
Bureau of Mines.
United States Government.
Printing Office Washington (1960).
- 3) Brumbaugh R.J. y W.E. Fanus.
Determination of Lithium in
Spodumene by Flame Photometry.
Anal. Chem. 26-463 (1954).
- 4) Clark F. W.
The Data of Geochemistry.
United States Government Office.
Washington (1959).

- 5) Inganells O.
Comunicación Personal sobre Análisis
de Lepidolita.

- 6) Dean J.
Flame Photometry.
Mc Graw Hill Book Co. Inc.
London (1960).

- 7) Ellestad R.B. y E.L. Horstman.
Flame Photometric Determination
of Lithium in Silicate Rocks.
Anal. Chem. 27-1229 (1955).

- 8) Fleisher M.
Recent Estimates of Abundance of
Elements in the Earths Crust.
Washington (1962).

- 9) Groves A. W.
Silicate Analysis.
Allen and Unwin LTD.
London (1951).

- 10) Gojon C. A.
Determinación de Sodio y Potasio
en Rocas.
Tesis Profesional (1965).

- 11) Hillebrand, Lundell, Bright, Hoffman.
Applied Inorganic Analysis.
John Wiley and Sons.
New York (1953).

- 12) Horstman E. L.
Flame Photometric Determination
of Lithium, Rubidium and Cesium
in Silicate Rocks.
Anal. Chem. 28-1417 (1956).

- 13) Hutchinson E.
Química de los Elementos y sus
Reacciones.
Editorial Reverté.
Barcelona (1960).

- 14) Krugers J. y AIM Keulemas.
Practical Instrumental Analysis.
Elsevier Publishing Co.
London (1965).

- 15) Larios H.
Distribución Geoquímica del Potasio desde
el punto de vista de su aprovechamiento
Industrial.
Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana (1950).

- 16) Mason B.
Principles of Geochemistry.
John Wiley and Sons.
New York (1958).

- 17) Report of Nonmetallic Standars.
Comite Canadian Association for
Applied Spectroscopy (1961).

- 18) Vogel A. I.
Text Book of Quantitative Inorganic
Analysis Including Elementary Instrumental.
John Wiley and Sons.
New York (1956).

19) Wagner W.C. Hull y G.E. Markle.

Advanced Analytical Chemistry.

Reinhold Publishing Corporation.

New York (1966).