

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DE BERILIO EN ROCAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

MA. DE LOURDES VALENZUELA RAMOS

MEXICO, D. F.

1979



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.

NO. TESIS 1978
AÑO M.T. 351
FECHA _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

SEGUN EL TEMA

Presidente, Prof.		ALBERTO OBREGON PEREZ.
Vocal	"	RENAN PEREZ PRIEGO.
Secretario	"	ENRIQUE CUIEL REYNA.
1er. Suplente	"	ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE.
2º . Suplente	"	IRMA AGUILERA ORTIZ.

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO DE GEOLOGIA.

Nombre del sustentante:

MARIA DE LOURDES VALENZUELA RAMOS.

Nombre del asesor del tema:

ING. QUIM. ALBERTO OBREGON PEREZ.

A mis padres:

GERMAN VALENZUELA FLORES

ALICIA RAMOS DE VALENZUELA

A mis hermanos:

ANTONIO, IRENE, DANIEL,

JUAN GERMAN y SALVADOR

A MIS MAESTROS.

A MIS AMIGOS.

CONTENIDO

INTRODUCCION.

CAPITULO I.

1. - Ocurrencia de los elementos
2. - Ocurrencia del Berilio.
3. - Minerales de Berilio.
4. - Propiedades de los minerales más importantes de Berilio.
5. - Comportamiento "diadochic" del Berilio.

CAPITULO II.

1. - Pruebas cualitativas para detectar la presencia de Berilio.
2. - Ataque de minerales de Berilio.
3. - Métodos de determinación de Berilio.
4. - Determinación gravimétrica de Berilio como óxido.

CAPITULO III.

1. - Métodos de separación:
 - a). - Precipitación con hidróxido de sodio.
 - b). - Precipitación con amoníaco en presencia de mercaptoacetato seguida por fusión del precipitado con hidróxido de sodio.
 - c). - Precipitación con cupferrón.
 - d). - Precipitación con 8 hidroxiquinolina.
 - e). - Precipitación - miscelánea.

2. - Métodos de extracción:

- a). - Extracción con acetilacetato.
- b). - Extracción del butirato.

3. - Métodos colorimétricos:

- a). - p. nitrobenzenazo - orcinol.
- b). - Quinalizarina.
- c). - 8 hidroxiquinaldina.
- d). - Acetilacetona.
- e). - Otros reactivos.

4. - Método por espectroscopia de Absorción Atómica.

- a). - Elementos determinados por absorción atómica.
- b). - Condiciones estándar para el berilio.

CAPITULO IV.

1. - Métodos fluorométricos.

- a). - Determinación de Berilio.
- b). - Comportamiento de otros elementos.
- c). - Elementos que interfieren.

2. - Determinación fluorométrica de Berilio usando morina.

- a). - Procedimiento.
- b). - Efecto de la concentración de morina.
- c). - Efecto catalítico del cobre.

3. - Mejoras en la determinación fluorométrica de Berilio.

- a). - Reacción berilio-morina.
- b). - Procedimiento.

c). - Efecto de otros elementos.

CAPITULO V.

1. - Aplicaciones.

a). - Silicatos y rocas silicatos.

b). - Biomateriales.

c). - Minerales y aceros.

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

El uso cada vez mayor del berilio en el programa de la energía atómica y la naturaleza bastante tóxica de sus compuestos, requieren de métodos de alta sensibilidad y confiabilidad para su detección y determinación.

Teniendo en cuenta esto, es finalidad de éste trabajo el presentar los métodos más sensibles y confiables, así como las modificaciones tendientes obviamente a mejorarlos.

Se hace un breve estudio del berilio refiriéndose a su ocurrencia, a sus minerales, a las propiedades de éstos más importantes y a su comportamiento químico con algunos elementos.

Se anexan, además las pruebas cualitativas que sirven para decidir si el elemento en estudio (berilio) es digno de determinación en la muestra.

En los métodos de separación se mencionan los más confiables en cuanto a reactivos, reproductibilidad y los procedimientos para eliminar a los elementos interferentes.

De manera análoga, en los métodos fluorométricos se utilizan el reactivo más sensible (morina) y el más específico (quinizarina). Haciendo referencia al equipo instrumental, preparación de las soluciones, procedimientos y de las posibles interferencias de otros elementos.

Se explica con mayor detalle el método fluorométrico con morina por ser el reactivo muy cercano a lo ideal.

Para la determinación de berilio por espectroscopia de absorción atómica se presentan las condiciones estándares.

Por último, se indican las aplicaciones de éstos métodos en diferentes muestras.

CAPITULO 1.

OCURRENCIA DE LOS ELEMENTOS.

Por conveniencia, los elementos se consideran en el orden en el --
cuál se dan en un informe de análisis, limitándose la atención a aquellos --
que se buscan en el curso de análisis de rocas. Como la distribución de --
los más comunes es tan universal y conocida se da más atención a los me--
nos comunes y elementos raros.

Actualmente se investiga la distribución de algunos de los elemen--
tos raros en rocas y minerales por métodos físicos que incluyen espectro--
grafía cuantitativa y espectros de rayos X.

En la siguiente tabla se da una selección de los trabajos más recien--
tes.

T A B L A

Expresado en gramos por gramo de rocas en la corteza de la tierra.

H	--- 8.8×10^{-3}	Cl	--- 1.88×10^{-3}
Li	--- 5×10^{-5}	K	--- 2.4×10^{-2}
Be	--- 5×10^{-6}	Ca	--- 3.4×10^{-2}
B	--- 1.4×10^{-5}	Ti	--- 5.8×10^{-3}
C	--- 8.7×10^{-4}	V	--- 1.6×10^{-4}
O	--- 4.9×10^{-1}	Cr	--- 3.3×10^{-4}
F	--- 2.7×10^{-4}	Mn	--- 8.0×10^{-4}
Na	--- 2.6×10^{-2}	Fe	--- 4.7×10^{-2}
Mg	--- 1.9×10^{-2}	Co	--- 1.8×10^{-5}
Al	--- 7.5×10^{-2}	Ni	--- 1.8×10^{-4}

Si	--- 2.6×10^{-1}	Cu	--- 1.0×10^{-4}
P	--- 1.2×10^{-3}	Zn	--- 2.0×10^{-4}
S	--- 4.8×10^{-4}	Rb	--- 3.4×10^{-5}
Sr	--- 1.7×10^{-4}	Bi	--- 3.4×10^{-8}
Zr	--- 2.3×10^{-4}	Th	--- 2.5×10^{-5}
Mo	--- 7.2×10^{-6}	Ba	--- 4.7×10^{-4}

V. M. Goldschmidt da los siguientes datos más recientes de la abundancia de los elementos en la corteza terrestre.

T A B L A

Abundancia de los elementos en la corteza terrestre.

(Expresado en gramos por tonelada).

Li	--- 65	P	--- 786	Mn	--- 930
Be	--- 6	S	--- 500	Fe	--- 51,000
B	--- 3	Cl	--- 480	Co	--- 40
O	--- 494,000	K	--- 25,900	Ni	--- 100
F	--- 270	Ca	--- 36,300	Cu	--- 100
Na	--- 28,300	Sc	--- 5	Zn	--- 40
Mg	--- 21,000	Ti	--- 6,300	Ga	--- 15
Al	--- 88,200	V	--- 100	Ge	--- 7
Si	--- 276,000	Cr	--- 200	As	--- 5
Se	--- 0.6	Rb	--- 310	Sr	--- 420
Y	--- 31	Zr	--- 190	Cb	--- 15
Mo	--- 15	Rh	--- 0.001	Pd	--- 0.01

Ag	--- 0.1	Cd	--- 0.5	In	--- 0.1
Sn	--- 40	Sb	--- 1	I	--- 0.3
Cs	--- 7	Ba	--- 390	La	--- 19
Ce	--- 44	Pr	--- 5.6	Nd	--- 24
Sm	--- 6.5	Eu	--- 1.0	Gd	--- 6.3
Tb	--- 1.0	Dy	--- 4.3	Ho	--- 1.2
Er	--- 2.4	Tu	--- 0.3	Yb	--- 2.6
Lu	--- 0.7	Hf	--- 3.2	W	--- 69
Re	--- 0.001	Ir	--- 0.001	Pt	--- 0.005
Au	--- 0.005	Hg	--- 0.5	Tl	--- 0.3
Pb	--- 16	Bi	--- 0.2	Th	--- 11
U	--- 4				

OCURRENCIA DEL BERILIO.

Se ha observado el hecho de que el berilio no es un mineral raro, - indicando además que es en realidad muy extensa su ocurrencia.

El BeO debe ser determinado en rocas, especialmente en pegmatitas o en la vecindad de ocurrencia, como en fenacita $\text{Be}_2(\text{SiO}_4)$, crisoberilo Al_2BeO_4 y berillonita $\text{NaBe}(\text{PO}_4)$.

Recientemente se han encontrado numerosas ocurrencias en helvita $\text{Mn}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$, un mineral de berilio con similitudes del grupo granate. Se demostró que el aluminio fué tomado equivocadamente por el berilio en el mineral vesuvianita.

En síntesis, el berilio pertenece a un sinnúmero de minerales raros asociados con nefelina, sienitas y sus pegmatitas.

C. Palache describe la ocurrencia de un berilio-vesuvianita en el - que el 9.20% de BeO reemplaza al aluminio. El berilio en éste caso se con sidera como un elemento final del mineral (post-ore) introducido dentro -- del depósito para pegmatitas extrañas.

V. M. Goldschmidt, en un exámen de la geoquímica del berilio se ñala que el contenido promedio en granates es de 0.001 % de BeO y en nefelina-sienita de 0.01 %.

El berilio puede concentrarse en magma residual como en pegmatitas, pero no en olivina o rocas olivinas, tomando en cuenta que no se -- reemplaza magnesio en cristales. En feldespato enteramente alcalino, ne felina, piroxena, amfibole y micas probablemente sustituyen sílice en áci dos silice complejos.

Se encontró que en rocas sedimentarias el berilio ocurre grande-- mente con el aluminio como en mineral-arcilla, bauxita y en cenizas de - muchos carbones.

El berilio no se encuentra en los minerales de fierro o manganeso, pero sí marcadamente en los productos conformados de sedimentos ricos en cal.

Se ha determinado que el berilio está en la vesuvianita en una gran cantidad y que especies muy numerosas de vesuvianita contienen una gran cantidad de berilio relativamente grande.

El berilio es frecuente encontrarlo como silicato doble de aluminio, como crisoberilo un aluminato, fenacita un silicato, berillonita un fosfato de sodio berilio y hambergita un borato. También está asociado con itrio, cerio y zirconio en los minerales gadolinita, muromontita y cirtolita.

Actualmente se ha demostrado que en minerales en donde la presen cia de berilio no se sospechaba éste se ha pesado como alúmina, por lo que es obvia la necesidad de un estudio más detallado en éste punto.

OCURRENCIA DE ELEMENTOS MENORES EN HUELLAS EN
MINERALES FORMADORES DE ROCAS.

Elemento a buscar:	BERILIO.
Minerales que contienen el elemento como un constituyente esencial.	Berilo Crisóberilo Euclasa Fenacita Berillonita Gadolinita Helvita Leucofanita Melifanita Eudidimita Herderita
Grupos y especies que contienen a menudo cantidades apreciables del elemento.	Vesuvianita
Presentes como inclusiones	- - -

MINERALES DE BERILIO.

1. - OXIDOS Y OXIDOS MULTIPLES

Bromelita	BeO
Crisoberilo	Al ₂ BeO ₄
Taafeita	Al ₄ MgBeO ₈

2. - SILICATOS.

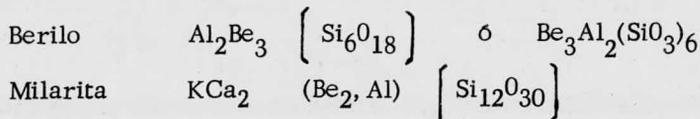
A. Tectosilicatos

Epididymita	}	Na	[BeSi ₃ O ₇]	(OH)
Eudidymita				
Chkalovita		Na ₂	[BeSi ₂ O ₆]	
Helvita		Mn ₈	[BeSiO ₄]	6S ₂
Danalita		Fe ₈	[BeSiO ₄]	6S ₂
Gentelvita		Zn ₈	[BeSiO ₄]	6S ₂
Bavenita		Ca ₄	[(Be, Al) ₄ Si ₉ (O, OH) ₂₆]	(OH) ₂

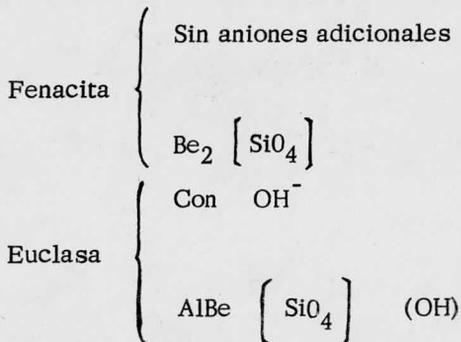
Supuestamente tectosilicatos y minerales con estructura indeterminada.

Leucofanita	}	Na _{0.6-1} Ca	[BeSi ₂ O ₆]	
Melifanita				
Melifanita		Fe _{0.6-1} Ca	[BeSi ₂ O ₆]	
Aminofita		Ca ₂	[BeSi ₂ O ₆]	(OH) ₂
Trimerita		(Mn ₂ , Ca)	[BeSiO ₄]	3
Gadolinita		(Y, Ca) ₂ Fe	[BeSiO ₄]	2 (O, OH) ₂

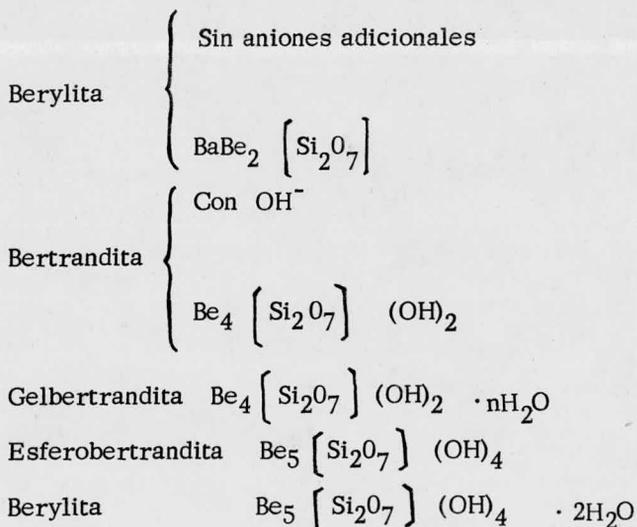
B. Metasilicatos y dimetasilicatos con estructura de anillo.



C. Ortosilicatos con estructura de nesosilicatos.

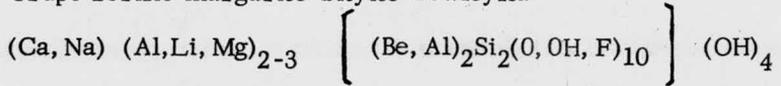
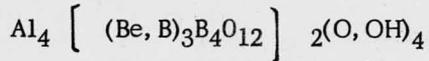
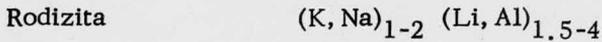
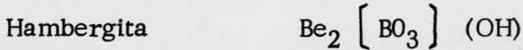
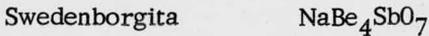
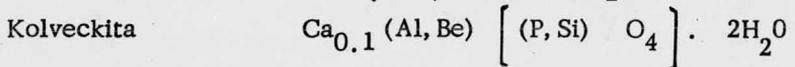
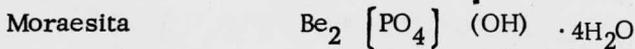
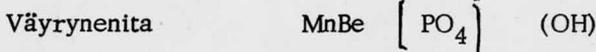


D. Diortosilicatos con estructura de nesosilicatos.

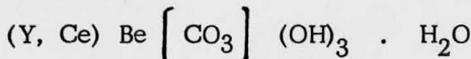


E. Aluminosilicatos de berilio con estructura filossilicato.

Grupo Berilio margarite-bityite-bowleyita

3. - BORATOS.4. - ANTIMONATOS.5. - FOSFATOS.6. - CARBONATOS.

Tangerita berilio



PROPIEDADES DE LOS MINERALES MAS IMPORTANTES DE
BERILIO.

NOMBRE	COMPOSICION QUIMICA	CONTENIDO DE BeO (en %)	PESO ESPECIFICO
<u>OXIDOS Y COMPUESTOS OXIDOS.</u>			
Bromelita	BeO	98.02	3.02
Crisoberilo	Al ₂ BeO ₄	19.8	3.5-3.84
<u>SILICATOS.</u>			
Fenacita	Be ₂ [SiO ₄]	45.5	2.96-3.0
Euclasa	AlBe [SiO ₄] (OH)	17-21.8	3.05-3.10
Bertrandita	Be ₄ [Si ₂ O ₇] (OH) ₂	39.6-42.6	2.59-2.60
Barilita	BaBe ₂ [Si ₂ O ₇]	16	4.0
Gadolinita	(Y, Ca) ₂ Fe [BeSiO ₄] ₂ (O, OH) ₂	5.5-12.9	4-4.65
Berilo	Al ₂ Be ₃ [Si ₆ O ₁₈]	11-14.3	2.63-2.91
Milarita	KCa ₂ (Be ₂ Al) [Si ₁₂ O ₃₀]	5.2	2.55-2.59
Bavenita	Ca ₄ [(Be, Al) ₄ Si ₉ (O, OH) ₂₆] (OH) ₂	7	2.74
Eudidymita	Na [BeSi ₃ O ₇] (OH)	10.5-11	2.54-2.55
Leucofanita	Na _{0.6-1} Ca [BeSi ₂ O ₆]	10-12	2.96
Melifanita	Fe _{0.6-1} Ca [BeSi ₂ O ₆]	10-11	3.0
Chkalovita	Na ₂ [BeSi ₂ O ₆]	11.3-12.7	2.6
Helvita	Mn ₈ [BeSiO ₄] ₆ S ₂	11-14.2	3.16-3.42
Danalita	Fe ₈ [BeSiO ₄] ₆ S ₂	12.7-14.7	3.35-3.43
Gentelvita	Zn ₈ [BeSiO ₄] ₆ S ₂	12.6	3.66

NOMBRE	COMPOSICION QUIMICA	CONTENIDO De BeO (en %)	PESO ESPECIFICO
<u>BORATOS.</u>			
Hambergita	$\text{Be}_2 \left[\text{BO}_3 \right] (\text{OH})$	53.5	2.35
<u>FOSFATOS.</u>			
Berillonita	$\text{NaBe} \left[\text{PO}_4 \right]$	19-20	2.8
Hurlbutita	$\text{CaBe}_2 \left[\text{PO}_4 \right]$	21.3	2.88
Herderita	$\text{CaBe} \left[\text{PO}_4 \right] \cdot (\text{OH}, \text{F})$	15-16	3.00
Moraesita	$\text{Be}_2 \left[\text{PO}_4 \right] (\text{OH})4\text{H}_2\text{O}$	25-28	1.806

PROPIEDADES DE LOS MINERALES MAS IMPORTANTES DE
BERILIO.

NOMBRE	SIMETRIA	DUREZA	COLOR
<u>OXIDOS Y COMPUESTOS OXIDOS.</u>			
Bromelita	hexagonal	9	blanco
Crisoberilo	ortorómbica	8.5	amarillo, verde esmeralda.
<u>SILICATOS</u>			
Fenacita	trigonal	7.5	sin color, café- amarillento.
Euclasa	monoclínica	6.5-7	sin color, verde pálido, azul.
Bertrandita	ortorómbica	6	sin color, bco. amarillento.
Barilita	ortorómbica	7	idem.
Gadolinita	monoclínica	6.5-7	café negrusco, verde negrusco.
Berilo	hexagonal	7,5-8	azul, azul verdo- so, café, bco, sin color, rosa.
Milarita	hexagonal	5.5	sin color, verde- pálido.
Bavenita	ortorómbica	5.5	blanco.

NOMBRE	SIMETRIA	DUREZA	COLOR
Eudidymita	monoclínica	6	sin color, bco.
Epididymita	ortorómbica	5.5	- - -
Leucofanita	ortorómbica	4	bco, amarillento, verdoso.
Melifanita	tetragonal	5.0-5.5	amarillo.
Chkalovita	ortorómbica	6	sin color, bco.
Helvita	cúbica	6.0-6.5	amarillo, café, rojo, verde, gris.
Danalita	cúbica	5.5-6	amarillo, café, rojo, verde, gris.
Gentelvita	cúbica	5.5-6	idem.

BORATOS.

Hambergita	ortorómbica	7.5	blanco.
------------	-------------	-----	---------

FOSFATOS.

Berillonita	monoclínica	5.5-6	sin color, amari- lento.
Hurlbutita	ortorómbica	6	sin color, amari- lento, verdoso.
Herderita	monoclínica	5	idem.
Moraesita	monoclínica	?	blanco.

COMPOSICION QUIMICA EN PORCIENTO DE VARIEDADES DE BERILO.

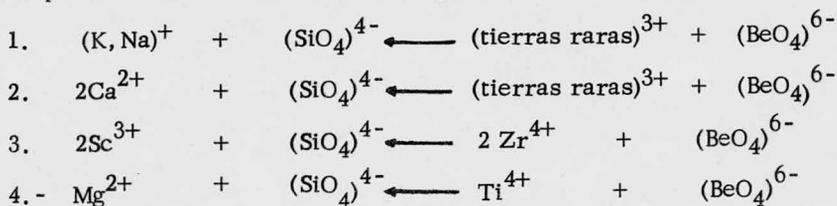
Oxidos	Esmeralda	Heliadora	Agua marina de Greisen	Berilo libre de álcali	Berilo sódico verde brillante.
SiO ₂	64.40	64.31	64.22	63.62	64.40
Al ₂ O ₃	18.03	18.71	20.00	20.69	18.52
Fe ₂ O ₃	0.50	0.64	0.20	0.31	0.35
Cr ₂ O ₃	0.23	- - -	- - -	- - -	- - -
BeO	14.28	13.98	14.26	14.30	12.78
FeO	- - -	ninguno	0.10	- - -	- - -
MnO	0.19	0.008	- - -	- - -	ninguno
MgO	0.52	0.08	0.13	- - -	0.13
CaO	0.16	0.18	0.46	ninguno	0.20
Li ₂ O	- - -	ninguno	ninguno	ninguno	0.26
Na ₂ O	0.48	- - -	ninguno	ninguno	0.91
K ₂ O	0.14	ninguno	ninguno	ninguno	} 0.05
Rb ₂ O	- - -	ninguno	ninguno	ninguno	
Cs ₂ O	- - -	ninguno	ninguno	ninguno	
H ₂ O +	1.60	2.22	1.05	1.25	2.38
Suma total	100.53	100.158	100.42	100.10	99.99

COMPOSICION QUIMICA EN PORCIENTO DE VARIEDADES DE BERILO.

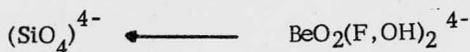
Oxidos	Berilo sódico (verde amari- lento)	Berilo sódico (blanco)	Berilo sódico litio (blanco)	Berilo calcio sin color)	Berilo calcio (rosa trans- parente Vo- robeyvita).			
SiO ₂	64.16	63.76	63.60	64.64	62.76			
Al ₂ O ₃	17.84	18.83	18.53	19.10	19.75			
Fe ₂ O ₃	0.84	0.37	0.16	0.14	0.06			
Cr ₂ O ₃	---	---	---	---	---			
BeO	12.48	12.78	11.74	11.32	12.66			
FeO	---	---	---	---	---			
MnO	---	---	Ninguno	---	0.05			
MgO	0.21	0.10	0.07	---	---			
CaO	0.28	0.24	0.18	---	---			
Li ₂ O	0.36	0.11	0.78	0.17	0.83			
Na ₂ O	1.54	1.76	2.43	0.31	1.27			
K ₂ O	}	}	}	---	---			
Rb ₂ O				0.19	0.44	0.44	1.42	---
Cs ₂ O							1.72	1.14
H ₂ O ⁺	2.30	1.67	2.44	1.21	1.35			
Suma total	100.20	100.06	100.17	100.03	99.87			

ESQUEMA DEL COMPORTAMIENTO "DIADOCHIC" DEL BERILIO.

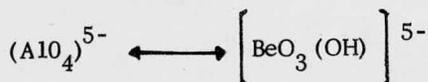
I. - Sustituciones heterovalentes diadochic entre sílice y berilio en la presencia de cationes de valencia grande.



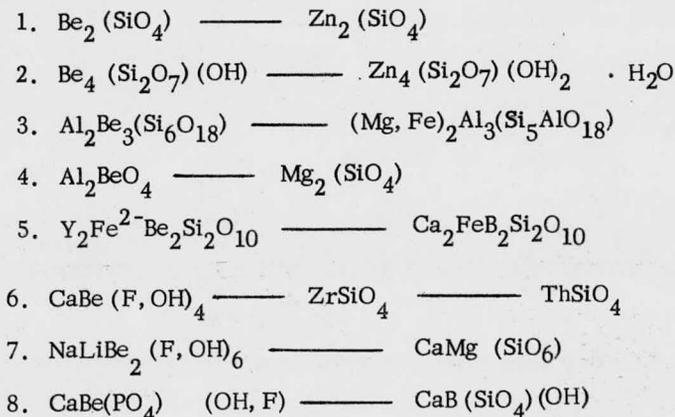
II. - Sustituciones heterovalentes diadochic entre sílice y berilio en la presencia de fluor y el ión hidroxilo.



III. - Sustituciones heterovalentes diadochic entre aluminio y berilio en la presencia del hidroxilo.



IV. - Pares de compuestos de isoestructura e isomorfos de berilio.



CAPITULO 2.

PRUEBAS CUALITATIVAS PARA DECIDIR SI CIERTOS ELEMENTOS
SON DIGNOS DE DETERMINACION.

BERILIO. - Las siguientes pruebas a diferencia de la mayoría no son muy sensibles y no detectarán cantidades menores al 0.8% de óxido de berilio.

Sin embargo, son de mucha ayuda si es que el berilio se encuentra en cantidad suficiente que requiera de separación especial. Se usan también para confirmar la identidad del BeO obtenido. El método utiliza p-nitrobencenoazo-orcinol como reactivo.

PROCEDIMIENTO

Como 1.5 g de sosa cáustica se vacían en un crisol de níquel calentando al rojo cereza oscuro y enseguida se enfría. Alrededor de 0.1 g del material pulverizado bajo prueba se adiciona al crisol con el fundido y se calienta de nuevo a rojo cereza durante 5 minutos.

La mezcla se enfría completamente en una gran cápsula de porcelana con agua fría (el nivel del agua debe llegar como a la mitad del crisol).

Se adicionan 10 ml de agua fría al crisol agitando el contenido hasta que la mezcla esté completamente disuelta; durante todo el proceso de solución el crisol se enfría con agua. Con ayuda de un agitador se colocan 2 gotas de solución de p-nitrobencenoazo-orcinol sobre un papel filtro el doble de grueso, y al mismo tiempo es puesta ahí mismo una gota de solución de cianuro de potasio al 25%. Una coloración rosa en la prueba indicará la presencia de berilio.

La solución de p-nitrobencenoazo-orcinol se prepara disolviendo 0.025 g del reactivo en 100 ml de solución normal de sosa cáustica (4%). Se calienta el vaso ligeramente para disolver el reactivo. Se deja asentar en caso de que se desarrolle cualquier turbidez, usando solamente la solución clara. Esta debe guardarse en un frasco con tapón de caucho o goma y no se puede usar hasta que el reactivo esté completamente disuelto, porque de otra manera se producirán manchas rojas falsas en la prueba.

Como la solución del reactivo dura solamente 2 semanas y no se requiere frecuentemente en la mayoría de los laboratorios, por lo general es mejor hacer una pequeña cantidad de solución fresca cuando se requiere.

La prueba es fácilmente visible a la luz del día, pero no a la luz directa del sol. El color aparece débilmente si es pequeño el contenido de berilio, pero sino se desarrolla ningún color con el tiempo, es que el contenido de berilio es menor al 0.8%.

Al secarse el color palidece. Se recomienda tener en polvo el mineral y una solución estándar preparada recientemente que contenga aproximadamente 1% de BeO.

M. H. Fletcher y C. E. White describen una prueba más sensible para el berilio:

Se hace un glóbulo de mezcla fundida sobre un alambre de platino y se le adiciona un poco del mineral a prueba. El glóbulo se calienta para descomponer la muestra y se disuelve en 6-8 gotas de ácido clorhídrico (1:1) en un tubo pequeño de ensaye. La solución se enfría y se le añaden -

2 gotas de cualquiera de los colorantes siguientes: 1-4 dihidroxiantraquinona (quinizarina) ó 1 amino 4 hidroxiantraquinona, ambos en acetona q.p. a una concentración de 0.03%.

Se adiciona hidróxido de sodio gota a gota hasta que la solución sea púrpura, evitando la exposición a la luz solar y cualquier exceso de reactivo. Posteriormente, en un cuarto oscuro la solución se expone a la luz ultravioleta.

Si está presente el berilio aparece una fluorescencia fuerte rojo-naranja. La solución se puede analizar en el tubo de ensaye original, aunque es mejor transferirla en el acto a una cápsula de porcelana no fluorescente.

Si los hidróxidos de fierro o manganeso precipitan por la adición del hidróxido de sodio, la prueba se modifica como sigue:

Se calienta 1-2 mg del material pulverizado con 6-8 gotas de HCl (1:1) en un pequeño tubo de ensaye. Después se alcaliniza con exceso de hidróxido de sodio, se filtra, enfría y adiciona 2 gotas de la solución colorante.

Se añade ácido clorhídrico gota a gota hasta que el color púrpura desaparezca, agregando después hidróxido de sodio hasta que la solución esté púrpura de nuevo. Se examina para fluorescencia.

Aunque el litio da la misma reacción, se obtiene prueba negativa con sus minerales si las muestras son pequeñas como se recomendó.

En caso de que se disponga de poco material pueden incluirse en el análisis las pruebas cualitativas y cuantitativas para el berilio.

Para una prueba cualitativa del berilio se procede como sigue:

Se funde el mineral pulverizado con carbonato de sodio, disolviendo en ácido clorhídrico y se evapora a sequedad. Se empapa el residuo -- con agua caliente y 5 ml de HCl, se hierve hasta que se disuelvan las sales. Se filtra inmediatamente para eliminar la sílice, lavando el residuo -- con ácido clorhídrico diluido (1:99). Se diluye la solución a 200 ml, saturando con ácido sulfhídrico y se digiere por algún tiempo a 40°-50° C.

Se filtran los elementos restantes tales como estaño y la mayor -- parte de germanio, pero no se lave el precipitado. Se calienta el filtrado para eliminar el ácido sulfhídrico, se adiciona un poco de ácido nítrico y se continua calentando hasta oxidar el fierro y reducir el volúmen de 25 a 50 ml. Se neutraliza con una solución concentrada de hidróxido de sodio, se hierve y con agitación vertir lentamente una solución fuerte de hidróxi -- do de sodio hasta que la solución resultante tenga una concentración del -- 10%. Se filtra para eliminar titanio, zirconio y elementos similares.

Si está ausente el fósforo, se acidifica el filtrado con ácido clorhí -- drico y precipita con hidróxido de amonio en poco exceso. Se filtra para -- eliminar el exceso de sales acumuladas, se lava el precipitado con solu -- ción caliente de nitrato de amonio al 2% y se disuelve en tan poco ácido -- clorhídrico como sea posible. Si el fósforo está presente, se acidifica el -- filtrado hidróxido de sodio con ácido nítrico y se precipita con reactivo de molibdato.

Se filtra para eliminar el molibdato de fósforo y el exceso de sales alcalinas. Se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico, reprecipitando --

con hidróxido de amonio y filtrando de nuevo. Se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico caliente en la cantidad necesaria. Se neutraliza con hidróxido de sodio y con agitación verter lentamente una solución caliente que contenga bastante bicarbonato de sodio hasta que la solución resultante tenga una concentración del 10%.

Se lleva a ebullición rápidamente calentando 30 segundos. Se filtra de inmediato para eliminar el aluminio, se acidifica el filtrado con HCl; - se calienta a expeler todo el bióxido de carbono adicionando entonces un poco de hidróxido de amonio. La presencia de un precipitado blanco indica berilio.

Si se trabajó cuidadosamente el precipitado de bicarbonato contiene el aluminio y no contendrá berilio a menos que la cantidad de aluminio sea mucha y del berilio muy poca. Deben hacerse pruebas adicionales para el germanio y el galio porque pueden estar presentes.

H. Fischer recomienda el uso de quinalizarina (1, 2, 5, 8 tetrahydroxiantraquinona alizarina) para la DETECCION y determinación de pequeñas cantidades de berilio. La prueba cualitativa se hace en solución pura a temperatura ambiente como sigue:

Se prepara una solución preferentemente libre de sales de amonio, y en caso de que esté ácida, se neutraliza con hidróxido de sodio puro que esté libre de magnesio.

Se trata 10 ml de la solución neutralizada con 5 ml de NaOH 2 N y adiciona 2 ó 3 gotas de una solución 0.05% del colorante en NaOH 0.25 N - ó 10 a 15 gotas de una solución 0.01% de alcohol absoluto.

Se prepara un blanco con 10 ml de agua y los reactivos solos exactamente en la misma forma comparando los colores de las soluciones de principio a fin, observadas bajo un fondo blanco.

El berilio produce una coloración azul, mientras que el reactivo solo dá un color violeta rojizo.

Con éste procedimiento se pueden detectar cantidades-tan pequeñas como 0.015 mg de berilio por ml. No interfiere el aluminio, pero sí los fosfatos, tartratos, fierro y magnesio por lo que se requiere de procedimientos especiales.

Fischer también empleó el reactivo para la determinación de pequeñas cantidades de berilio por colorimetría.

TECNICAS ANALITICAS.

El análisis cuantitativo para berilio puede dividirse en aquellos métodos usados para el ensayo de macrocantidades y los usados para el ensayo de microcantidades o huellas.

Es necesario frecuentemente eliminar en la muestra de berilio a las sustancias interferentes, utilizándose numerosos métodos.

Es muy conocido el uso de agentes acomplejantes o quelatos; metales como cobre, níquel, fierro y calcio son quelatados con EDTA a un pH de 5.5, no así el berilio, por lo que éste último puede precipitarse como hidróxido, o como fosfato de berilio y amonio, o como una sal orgánica en los casos específicos como es la separación del exceso de cobre, en donde un exceso de hidróxido de amonio disuelve al cobre como un ión complejo quedando el hidróxido de berilio insoluble.

La 8 hidroxiquinolina se utiliza en la precipitación selectiva de elementos interferentes, a un pH adecuado, en medio buffer los quinolatos de muchos metales son insolubles, mientras que el berilio queda en solución.

Los métodos analíticos para eliminar impurezas de berilio incluyen extracción de solvente, volatilización y electrólisis con un cátodo de mercurio.

El análisis de minerales o gangas requiere de fusión con carbonato de sodio seguida por la remoción de la sílice; en algunos casos se elimina la sílice simultáneamente por fusión de berilio con fluoruro de sodio, añadiendo después ácido sulfúrico fumante para eliminar el fluor.

Se dan a continuación, el ataque de minerales de berilio y las técnicas analíticas para la separación y determinación de berilio en diversos materiales.

ATAQUE DE MINERALES DE BERILIO.

El ataque de minerales de berilio se realiza de la manera siguiente:

Se funde el mineral pulverizado con carbonato de sodio, se disuelve en ácido clorhídrico y se elimina la sílice por evaporación y filtración previa precipitación con hidróxido de amonio o bicarbonato de sodio. El berilio se puede fundir con peróxido de sodio en un crisol de níquel.

Los minerales de fosfatos se descomponen por ataque con agua regia evaporando la solución a sequedad por algún tiempo con ácido nítrico para eliminar los cloruros. Se separa cualquier materia insoluble por filtración, ignición y se funde con carbonato de sodio, extrayendo posterior-

mente con agua el fundido. El extracto de agua contiene fosfato, mientras que el residuo insoluble puede consistir de titanio o zirconio. La disposición del extracto y el residuo depende del punto de vista, por ejemplo, si se considera fósforo el residuo debe descartarse y adicionar al filtrado original la solución del agua.

METODOS DE DETERMINACION.

El berilio es comunmente precipitado como el hidróxido $\text{Be}(\text{OH})_2$ y pesado como el óxido BeO . La precipitación está precedida de hecho, por la separación de cationes y aniones que precipitarían con el berilio en solución amoniacal, como de sustancias orgánicas que prevendrían dicha precipitación.

Es necesario una doble o triple precipitación del hidróxido cuando están presentes sales no volátiles como el NaCl . El precipitado tiende a pegarse en las paredes del vaso, por lo que debe recobrase después de remover la mayor parte del precipitado por disolución en tan poco ácido como sea posible y reprecipitando con NH_4OH .

El hidróxido de berilio es muy soluble en agua pura, por consiguiente es necesario lavar con agua que contenga un electrolito como el nitrato de amonio. Como el óxido de berilio es altamente higroscópico se enfría y pesa como se describe para el aluminio.

Las precipitaciones con NH_4OH se hacen en el filtrado obtenido con la precipitación con 8 hidroxiquinolina en solución ácido débil cuando se separó el aluminio del berilio. En éste caso, no es necesario eliminar la 8 hidroxiquinolina si se enfría la solución neutralizada antes de filtrar.

La eliminación de sustancias que interfieren, tales como el fósforo debe preceder a la precipitación del berilio en la separación de éste con -- aluminio, manganeso o tartratos.

El berilio no puede precipitarse como fosfato y pesarse como el pirofosfato ya que el precipitado no es de composición ideal.

PROCEDIMIENTO.

Se prepara una solución acercándose al punto neutro de HCl o HNO_3 que contenga berilio como la única sustancia precipitable por NH_4OH con un mínimo de 5 g de NH_4Cl por 200 ml de solución.

Se calienta a hervir, adicionando NH_4OH diluido lentamente hasta en poco exceso (pH 8 a 9). Se calienta de 1 a 2 min., adicionando un poco de papel macerado y se filtra. Se transfiere usando gendarme tanto del precipitado como sea posible al papel, enjuagando con una solución caliente de NH_4NO_3 al 2%.

Se cubre el embudo y sin tardar se disuelve cualquier precipitado adherido a la pared del vaso en muy poco HNO_3 caliente, se lleva a ebullición y precipita de igual manera.

Se filtra a través del mismo papel, restregando el vaso y lavando completamente con la solución de NH_4NO_3 . Se mezcla el filtrado y lavados, dejando reposar por algunas horas para asegurarse que no ocurre más pre cipitación.

Se lleva papel y precipitado a un crisol de platino pesado con tapa, se seca, se calienta a baja temperatura hasta que se elimine el carbono, se tapa y finalmente se lleva a ignición aproximadamente a 1000°C .

Se deja enfriar bajo H_2SO_4 frío ó P_2O_5 en un desecador y se pesa. Se repite hasta peso constante. Se examina el precipitado pesado para -- asegurarse de la ausencia de elementos como el aluminio, fósforo, galio y germanio.

El berilio se determinó primeramente por el método de Parsons y Barnes basado en la solubilidad del hidróxido de berilio en solución caliente de bicarbonato de sodio, en el cuál los hidróxidos de aluminio, fierro y titanio son insolubles.

La perfección de la separación de aluminio, fierro y zirconio del berilio por medio de 8 hidroxiquinolina mejoraría el método en la determinación de berilio. El procedimiento es el siguiente:

PROCEDIMIENTO.

Se funde una muestra de 2 g con carbonato de sodio, eliminando la sílice por el camino usual. Se realiza UNA precipitación con amoníaco; se elimina el calcio y el magnesio por filtración y lavados con solución neutra caliente de acetato de amonio al 5%.

Se transfiere por medio de piseta el precipitado a un vaso, se hierve por algunos minutos en un exceso de hidróxido de sodio. Se filtra a través de un papel del No. 41 y se lava tres veces con H_2O caliente que contenga un poco de hidróxido de sodio.

Se transfiere el precipitado a un vaso y se redisuelve en una cantidad mínima de HCl diluido, se reprecipita con hidróxido de sodio caliente, se filtra y se lava. Los filtrados combinados contienen todo el aluminio y el berilio y no los hidróxidos de fierro, titanio y zirconio porque son inso-

lubies en exceso de álcali.

El aluminio se precipita de acuerdo al procedimiento siguiente recomendado por H. B. Knowles:

PROCEDIMIENTO.

A un volúmen de 200 ml de solución ácida que contenga no más de 0.1 g de aluminio y 10 ml de ácido clorhídrico se le adicionan 15 ml de una solución de acetato de amonio en 75 ml de agua, de 8 a 10 gotas de una solución de púrpura de bromocresol al 0.04% como indicador, y amoníaco (1:1) hasta que el líquido llegue a un púrpura definido.

Se vierte con bureta y agitando una solución acética ácida de 8 hidroxiquinolina en un 15 - 25 % de exceso de la cantidad necesaria para precipitar el aluminio. El líquido se lleva a ebullición con agitación ocasional calentando suavemente por un minuto.

Después, el líquido se enfría a 60°C, filtra y lava con agua fría. El precipitado se redisuelve en ácido clorhídrico, se repite la precipitación con 8 hidroxiquinolina juntándose los filtrados. De ésta manera cualquier berilio retenido en la primera precipitación se recupera.

Knowles encontró que es innecesario eliminar la materia orgánica antes de la precipitación del berilio como hidróxido. El líquido se lleva a hervir y precipita con amoníaco (1:1) en un exceso de sólo 2 gotas. El hidróxido de berilio se filtra en un pequeño papel del No. 41, pero como precaución de una precipitación incompleta, el filtrado frío se trata con unas gotas de amoníaco y se deja reposar por 24 horas; dicha precaución es recomendada también por H. B. Knowles. El precipitado se lleva a ignición-

a óxido de berilio (BeO) y se pesa.

R. E. Stevens y M. K. Carron realizaron un estudio especial en la determinación de berilio en minerales y reportaron que con la 8 hidroxiquinolina resultan pequeñas pérdidas de berilio de manera consistente.

El método de W. Stross y G. H. Osborn se basa en la colorimetría de una laca de berilio con p-nitrobencenoazo-orcinol siendo mejor que el método de 8 hidroxiquinolina y podría efectuarse en la solución de berilio-aluminio en sosa cáustica que se obtuvo en la primera parte del procedimiento antes mencionado.

E. B. Sandell usa un método basado en la fluorescencia de una laca de berilio con morina en solución de sosa cáustica, la cuál es aplicable -- particularmente en la **determinación** de huellas de berilio en silicatos. -- Por éste método él encontró 0.0005 - 0.001 % en granates y estableció que bajo tales condiciones el elemento puede determinarse con $\pm 0.0001\%$.

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE BERILIO COMO OXIDO.

El berilio en ausencia de sustancias interferentes se determina como óxido de acuerdo a la siguiente reacción:



PROCEDIMIENTO:

La solución que contiene berilio se calienta a 60 °C y se le pasa una corriente ligera de aire cargado con vapores de amoníaco; la solución se - enfría, filtra y lava 4 veces con agua que contenga acetato de amonio al 1%. Se colocan el papel filtro y el precipitado en un crisol de porcelana seco y se calcinan hasta peso constante.

CAPITULO 3.

METODOS DE SEPARACION

Son necesarias las separaciones de berilio de otros elementos muy parecidos.

La precipitación de berilio con hidróxido de amonio requiere un pH más alto que para el aluminio. Bajo ciertas condiciones, el tartrato y previene la precipitación del hidróxido, pudiendo separar el berilio del fierro por precipitación de éste último en solución amoniaca tartrato-sulfuro.

El berilio junto con el aluminio, galio, germanio, fósforo, vanadio y similares se separa de fierro, zirconio, titanio y elementos muy parecidos por precipitación de éstos últimos con un exceso de hidróxido de sodio.

Los mejores métodos para separar berilio de aluminio son aquellos en los cuales el aluminio se precipita con 8 hidroxiquinolina o pasando gas de ácido clorhídrico y éter. No obstante que el berilio no precipita con el aluminio, hay siempre el peligro de que la precipitación del aluminio sea incompleta, por lo que el filtrado debe concentrarse por evaporación y repetir el proceso hasta que no se obtenga más precipitado.

Un procedimiento completo es el de separar la mayor cantidad de aluminio por el método de ácido clorhídrico-éter y entonces eliminar el remanente por precipitación con 8 hidroxiquinolina en solución débilmente ácida.

No es necesario eliminar el exceso de 8 hidroxiquinolina en el filtrado antes de la precipitación del berilio con hidróxido de amonio en solución caliente, simplemente la solución se enfría antes de filtrarla.

Se calienta cuidadosamente el filtrado de ácido clorhídrico-éter en un baño de vapor hasta que se elimine el éter, adicionando unas gotas de ácido nítrico y separando con hidróxido de sodio el berilio de cualquier fierro, cromo o huellas de manganeso.

Se filtra, acidifica, hierve y adiciona hidróxido de amonio en poco exceso; si aparece un precipitado se examina para los elementos mencionados. Se recordará que el precipitado contiene vanadio si éste estuvo presente y proviene de la precipitación del fósforo y que también puede contener uranio si está asociado con vanadio.

PRECIPITACION CON HIDROXIDO DE SODIO.

Las precipitaciones con hidróxido de sodio sirven para la separación de fierro, titanio, zirconio, las tierras raras, cromo y para elementos tales como aluminio, fósforo y vanadio. Si se usa carbonato de sodio conjuntamente con el hidróxido, las tierras alcalinas también precipitan.

La completa precipitación del titanio depende de la presencia del fierro, en el caso del cromo su precipitación es satisfactoria.

La separación del aluminio es incompleta en soluciones que contienen magnesio o níquel trivalente o divalente; si la cantidad de níquel no excede a la del aluminio, la retención del mismo es insignificante siempre y cuando por encima del níquel esté presente un exceso de 5 veces de ión férrico.

El uranio precipita incompletamente en la presencia de carbonatos o vanadio y cualquier precipitado obtenido en presencia de vanadio estará contaminado por éste.

Refiriéndose al cromo, vanadio o uranio, éstos se pueden controlar fácilmente llevando a cabo la precipitación en presencia de agentes oxidantes tales como peróxido de sodio o perhidrol, ambos con carbonato de sodio si está presente el uranio.

Tal tratamiento elimina a los tres elementos en el filtrado. En el caso del níquel o cobalto se recomienda la adición de bromo o un agente oxidante similar, lo que logra precipitados compactos de los hidróxidos trivalentes los que son mucho más fáciles de filtrar y lavar que los hidróxidos divalentes.

Se obtienen mejores resultados por la adición lenta de una solución caliente débilmente ácida de los elementos en una solución caliente de NaOH no en exceso. Si se usa el peróxido de hidrógeno, el que de ningún modo es calentado de antemano, éste se adiciona al último, sin embargo, las soluciones mezcladas deben hervir completamente en orden a precipitar titanio, columbio, similares y la del hierro completa. El procedimiento es el siguiente:

PROCEDIMIENTO

Se prepara una solución ácida preferentemente libre de sales de amonio que tenga un volúmen de 100 ml; neutralizando con hidróxido de sodio.

Se calienta a hervir vaciando la solución lentamente y con agitación constante dentro de 100 ml de solución caliente al 10% de NaOH recién hecha.

Se calienta la solución por 2 ó 3 min con poca agitación, se deja -- asentar y se filtra a través de un papel de textura media previamente lavado con solución caliente de NaOH al 5% que contenga un poco de sulfato de sodio hasta que 50 ml del filtrado sean de un blanco claro.

Se lava el precipitado con la misma solución y se guarda el filtra-- do. Se disuelve el precipitado en ácido sulfúrico diluido caliente y repite - la separación si se contempla un análisis exacto, o si el precipitado es -- grande y se quiere separar de éste una cantidad apreciable de otros ele-- mentos.

Se combinan los filtrados y se procede con los análisis de filtrado y precipitado.

PRECIPITACION CON AMONIACO EN PRESENCIA DE MERCAPTOACETATO SEGUIDA POR FUSION DEL PRECIPITADO CON NaOH.

Este método tiene su principal aplicación en la separación del berilio en materiales inorgánicos complejos, especialmente los de alta canti- dad de fierro. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla siguiente, donde se muestran las cantidades recobradas en rocas de silicatos.

T A B L A

DETERMINACION DE BERILIO CON MORINA*

Contenido de la solución: 48 mg Al_2O_3 , 38 mg Fe_2O_3 , 25 mg MgO , 25 mg CaO , 0.6 mg MnO , 3 mg TiO_2 , y 1.2 mg P_2O_5 .

Está presente (ppm)	Se encontró (ppm)		
	1a. fusión	2a. fusión	Total
0.0	0.0	0.0	0.0
0.5	0.3	0.1	0.4
0.5	--	--	0.45
1.0	0.75	0.2	0.95
1.0	--	--	1.0
2.0	1.35	0.4	1.75

T A B L A

DETERMINACION DE BERILIO EN ROCAS DE SILICATOS.

	está presente (ppm)	se encontró (ppm)
granito + 0.006 % Sc	3.5	3
granito + 0.2 % La	3.5	3
diabase I	5.1	4.8, 5.0
diabase II	5.8	5.6
diabase III	9.8	8.9

* después de la separación por precipitación con amoníaco en presencia de mercaptoacetato seguida por doble fusión con hidróxido de sodio.

PRECIPITACION CON CUPFERRON.

La precipitación con cupferrón en medio mineral ácido HCl 1-2 N separa Fe (III), Ti, Zr, Sn (IV), Vanadio (V) y algunos otros elementos.

PRECIPITACION CON 8 HIDROXIQUINOLINA.

Muchos metales como Fe (III), Al, Cu, Zn, V y Zr precipitan con éste reactivo a partir de una solución acético-acetato.

PRECIPITACION — MISCELANEA

Se separan grandes cantidades de aluminio y titanio saturando una solución acuosa que contenga cloruro de amonio (4 g/75 ml) con HCl gaseoso a 0°C. Estos metales son precipitados como $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2 \text{TiCl}_6$, en donde el berilio permanece en solución por la poca tendencia de éste a ser coprecipitado. Así Fisher y Wernet recobraron 60 microgramos de óxido de berilio cuando aplicaron ésta separación a una mezcla que contenía 3 g de aluminio y 6.18 g de óxido de titanio. Aproximadamente 1 mg de aluminio y 1.5 mg de titanio permanecen en 100 ml de solución siguiendo ésta precipitación.

El berilio en el filtrado se recupera por precipitación con amoníaco y fusión con NaOH.

El berilio se separa de calcio y magnesio por precipitación como fosfato a pH 4 si el fosfato de aluminio o el fosfato férrico se usa como colector. Esta separación se utiliza para aislar el berilio en biomuestras.

La separación de berilio de fosfatos se efectúa por precipitación con ión bismuto en ácido nítrico 0.5 N, removiéndose enseguida el exceso

de bismuto con ácido sulfhídrico.

El calcio en grandes cantidades puede removerse por precipitación del sulfato; ésta precipitación es muy útil cuando el calcio está acompañado de mucho fosfato (ceniza de hueso).

METODOS DE EXTRACCION.

La extracción de cupferratos y 8 hidroxiquinolina se trató antes. - La mayoría de fierro puede removerse por extracción de cloruro férrico de HCl 6 N con éter etílico o isopropílico.

EXTRACCION CON ACETILACETONATO.

La separación de acetilacetato de berilio con benceno a pH 4-5 - provee una separación de berilio de tierras alcalinas y fosfatos, pero no de aluminio o ión férrico.

El tiempo para mantener el equilibrio depende de los aniones de la solución; con 0.1 g de fosfato se necesitan alrededor de 15 min. El berilio puede transferirse de la fase del benceno al agua con HCl. La pequeña cantidad de acetilacetato que se pone en la fase acuosa interfiere en el método de la morina.

EXTRACCION DEL BUTIRATO.

A pH 7 en presencia de etiléndiaminotetracetato, el cloroformo --- extrae el butirato de berilio, pero no extrae butiratos férrico y de aluminio.

Esta extracción se emplea en el análisis de pequeñas cantidades de berilio y puede mencionarse como método en análisis de huellas o trazas.

DETERMINACION ESPECTROGRAFICA.

Este método es útil para determinar cantidades pequeñas de berilio (0.25 microgramos), tal como se presenta en materiales biológicos.

El procedimiento consiste en quemar la muestra con ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido perclórico, aislando el berilio como fosfato y disolviéndolo en una solución buffer ácida. Con una alícuota de esta solución se impregna una barra de grafito para usarla como el electrodo positivo menor en el espectrógrafo.

Además, investigaciones recientes han demostrado que se obtiene mayor sensibilidad si la barra impregnada se usa como el electrodo negativo menor del arco. El electrodo positivo mayor consiste de una barra no impregnada de forma y tamaño similar.

Este método es sensible a 0.001 microgramos de berilio en el arco.

OTROS METODOS.

La electrólisis con cátodo de mercurio es útil para la eliminación de muchos metales interferentes y se combina con otras separaciones cuando están presentes Mg, Mn, Ti, etc.

METODOS COLORIMETRICOS

Las reacciones coloridas del berilio en solución acuosa son de dos tipos. En uno, el pH de la solución se ajusta a un valor que cause la precipitación del hidróxido de berilio, el cual adsorbe el reactivo (colorante) con un cambio de color; esto es formación de una laca.

El otro implica reacción entre el colorante y el berilato, la alcalinidad es bastante mayor para disolver el hidróxido de berilio y aunque la naturaleza de los productos coloridos no es conocida, ésta reacción es específica porque el aluminio no reacciona en medio básico fuerte.

Una clase diferente de métodos hacen uso de la extracción de un quelato de berilio colorido por un solvente orgánico inmisible. Así, el 8 hidroxiquinaldinato de berilio se extrae con cloroformo para dar una solución amarilla pálida que sirve para determinación tanto absorptiométrica como fluorimétrica; el inconveniente de éstos métodos es que interfieren muchos metales.

1. - p - nitrobencenazo-orcinol como reactivo.

Este compuesto se utiliza en la determinación fotométrica de aluminio en aleaciones y en minerales de berilio, el colorante es amarillo pálido en medio básico y en presencia de berilio el color cambia a café rojizo el cuál muestra una buena estabilidad.

PROCEDIMIENTO "A":

Se transfiere la solución casi neutra (un volúmen aproximado de 10 ml que contenga de 5-80 γ del elemento) a un matraz volumétrico de 25 ml.

Se agrega 2.7 ml de solución de $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ N, (si hay mucho aluminio presente se requiere más cantidad) 5 ml de solución de ácido bórico 0.64 M y exactamente 6 ml de solución colorante (0.025 g de nitrobencenazo-orcinol en 100 ml de NaOH 0.10 N, preparada previamente con agitación -

mecánica durante algunas horas y después filtrada).

Se afora con agua, mezcla y lee la transmitancia a $525\text{ m}\mu$ usando una celda de 2 cm.

PROCEDIMIENTO "B" :

A 35 ml de solución con 0.06-1.1 mg de berilio, no más de 5 mg - de magnesio, 20 mg de calcio, 10 mg de fierro y 35 mg de aluminio se -- agrega 5 ml de solución de Verseno T (un volumen de una solución al 55 % diluida con tres volúmenes de agua).

Se ajusta el pH a 5.5 y después de 5 min se agrega 10 ml de buffer- (17.8 g de citrato de sodio dihidratado, 8.5 g de bórax y 14.4 g de NaOH - en 100 ml).

Después de 5 min se agrega exactamente 10 ml de p-nitrobencena-- zo-orcinol (preparado como en el procedimiento A) y se diluye a 100 ml. - Se determina la transmitancia con un blanco a $515\text{ m}\mu$ con celda de 2 cm.

2. - Quinalizarina como reactivo.

Este reactivo dá un color azul con berilio en solución de NaOH. En medio básico y en ausencia de berilio el colorante es violeta. El compuesto colorido se encuentra en la relación molar 2:1 quinalizarina-berilio.

El método consiste en el tratamiento de la solución alcalina de la muestra con un exceso suficiente de reactivo para dar un color violeta cuyo matiz debe ser comparado con una serie de estándares o por titulación complejométrica.

3. - 8 hidroxiquinaldina como reactivo.

El berilio puede determinarse con éste reactivo por precipitación a pH 7.5-8.5 seguido por extracción con cloroformo del quelato y midiendo la absorbancia del extracto a $380 \text{ m}\mu$.

PROCEDIMIENTO:

A aproximadamente 35 ml de solución de la muestra ligeramente ácida que contenga menos de 30 microgramos de berilio (menos de 3γ para el método fluorimétrico) se agrega 5 ml de cloruro de amonio al 10% y 3 ml de solución de 8 hidroxiquinaldina (se disuelve 2 g de reactivo en 4 ml de ácido acético glacial y diluye a 200 ml con agua).

Se ajusta el pH a 8 con amoníaco diluido, transfiriendo la solución a un embudo de separación y diluyendo a 50 ml, se deja reposar 30 min.

Se agita 1 min con 10 ml de cloroformo. Se separa, seca con sulfato de sodio anhidro y se lee la absorbancia del extracto de cloroformo a $380 \text{ m}\mu$ usando un blanco.

La absorbancia es proporcional a la concentración de 30 microgramos de berilio/10 ml de cloroformo. La fluorescencia de la solución disminuye ligeramente con la exposición a la luz ultravioleta fuerte.

4. - Acetilacetona como reactivo.

Este es un método de absorción ultravioleta. La acetilacetona de berilio formada en un medio acuoso a pH de 7 puede extraerse con cloroformo mostrando una absorción fuerte a $295 \text{ m}\mu$. El exceso de reacti-

vo se remueve del cloroformo por agitación con NaOH. 0.1 N.

Se ha reportado que los elementos siguientes no interfieren cuando se encuentran en cantidades inferiores a 1 mg: sodio, potasio, calcio, estroncio, bario, manganeso, cinc, plata, plomo, cobre, cromo, uranio, -- molibdeno, cerio, fluor y fósforo.

5. - Otros reactivos.

Hay un gran número de colorantes orgánicos que dan una reacción de color más o menos sensible con berilio.

Los siguientes reactivos incluyen la mayoría de los que han sido -- usados cuantitativamente:

ácido aurintricarboxílico

Eriocromocianina R

EDTA (para prevenir interferencia de aluminio)

ácido sulfosalisílico

Nafto cromo azurina 2 B y Nafto cromo verde G.

(éstos dos reactivos reaccionan con berilio pero no con aluminio; el último se ha usado para la determinación en biomateriales. El berilio produce un cambio de color de verde a rojo, el pH debe regularse cuidadosamente.)

Ácido 4 hidroxiantraquinona 2 - sulfónico. Da un color rojo con -- berilio en una solución de pH 7 usando acetato de amonio como buffer. La máxima intensidad del color se alcanza en 5 min y no se extingue en varias horas.

alkalina y naftazarina

disodio 3 - (5 cloro 2 - hidroxifenilazo) - 4.5 dihidroxi - 2-7 naftalendisulfonato.

azurolo S (para la determinación de 0.2 - 1 μ g de berilio/ml).
torina.

ABSORCION ATOMICA.

La espectroscopia de absorción atómica comprende el estudio de la absorción de energía radiante (generalmente en las regiones ultravioleta y visible) por átomos neutros en estado gaseoso.

Los principios de la absorción atómica son básicamente idénticos a los considerados para la absorción de radiación ultravioleta y visible por soluciones. Sin embargo, las técnicas de manejo de muestras, el equipo y la aparición de los espectros difieren bastante.

En un análisis de la absorción atómica el elemento que se determina debe ser reducido al estado elemental, vaporizado e introducido en el haz de radiación procedente de la fuente. Este proceso se logra más frecuentemente llevando un soluto de la muestra como fina niebla, a una llama apropiada.

Espectros de la absorción atómica.

El espectro de absorción de un elemento en su forma atómica gaseosa consta de una serie de estrechas líneas bien definidas que surgen de transiciones electrónicas de los electrones exteriores. Para los metales, las energías de muchas de estas transiciones corresponden a longitudes de onda de las regiones ultravioleta y visible.

El espectroscopio de absorción atómica ofrece un medio sensible-

para la determinación de más de 60 elementos como lo muestra la Tabla.

Como las líneas de absorción atómica son tan estrechas y las energías de transición son únicas para cada elemento, los métodos analíticos basados en este tipo de absorción son potencialmente muy específicos.

T A B L A

ELEMENTOS DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA.

ELEMENTO	SIMBOLO	LONGITUD DE ONDA Å	LIMITE DE DETECCION $\mu\text{g/ml}$.
Plata	Ag	3281	0.002
Aluminio	Al (a)	3093	0.03
Arsénico	As (b)	1937	0.1
Oro	Au	—	0.02
Boro	B (a)	—	2.5
Bario	Ba (a)	5536	0.02
Berilio	Be (a)	2348.6	0.001
Bismuto	Bi	2231	0.04
Calcio	Ca	4227	0.001
Cadmio	Cd	2288	0.001
Cobalto	Co	—	0.01
Cromo	Cr	3579	0.003
Cesio	Cs	—	0.05
Cobre	Cu	3248	0.002
Disprobio	Dy (a)	—	0.2
Erbio	Er	—	0.1
Europio	Eu	—	0.04
Hierro	Fe	2483	0.01
Galio	Ga	—	0.1

T A B L A

ELEMENTOS DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION
ATOMICA.

ELEMENTO	SIMBOLO	LONGITUD DE ONDA Å	LIMITE DE DETECCION $\mu\text{g/ml}$.
Gadolinio	Gd (a)	—	4.0
Germanio	Ge (a)	—	1.0
Hafnio	Hf (a)	—	8.0
Mercurio	Hg	2536	0.5
Holmio	Ho (a)	—	0.1
Indio	In	—	0.05
Iridio	Ir	—	2.0
Potasio	K	7665	0.005
Lantano	La (a)	—	2.0
Litio	Li	—	0.0006
Lutecio	Lu (a)	—	3.0
Magnesio	Mg	2852	0.0001
Manganeso	Mn	—	0.002
Molibdeno	Mo (a)	—	0.03
Sodio	Na	5890	0.002
Niobio	Nb (a)	—	1.0
Neodimio	Nd (a)	—	2.0
Niquel	Ni	2320	0.01
Osmio	Os (a)	—	0.5

T A B L A

ELEMENTOS DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION
ATOMICA.

ELEMENTO	SIMBOLO	LONGITUD DE ONDA Å	LIMITE DE DETECCION $\mu\text{g/ml}$
Fósforo	P (a)	—	100.0
Plomo	Pb	2170	0.02
Paladio	Pd	—	0.02
Praseodimio	Pr (a)	—	10.0
Platino	Pt	—	0.1
Rubidio	Rb	—	0.005
Renio	Re (a)	—	1.0
Rodio	Rh	—	0.03
Rutenio	Ru	—	0.3
Antimonio	Sb	2176	0.1
Escandio	Sc (a)	—	0.1
Selenio	Se (b)	—	0.1
Silicio	Si (a)	2516	0.08
Samario	Sm (a)	—	2.0
Estaño	Sn (c)	2863	0.02
Estroncio	Sr (a)	—	0.01
Tantalio	Ta (a)	—	2.0
Terbio	Tb (a)	—	3.0
Tecnecio	Tc	—	0.9

T A B L A

ELEMENTOS DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION
ATOMICA.

ELEMENTO	SIMBOLO	LONGITUD DE ONDA Å	LIMITE DE DETECCION $\mu\text{g/ml}$.
Telurio	Te	—	0.09
Titanio	Ti (a)	—	0.09
Talio	Tl	—	0.03
Tulio	Tm (a)	—	0.2
Uranio	U (a)	—	30.0
Vanadio	V (a)	—	0.06
Tungsteno (Wolframio)	W (a)	—	3.0
Itrio	Y (a)	—	0.3
Iterbio	Yb (a)	—	0.04
Zinc	Zn	2139	0.002
Zirconio	Zr (a)	—	5.0

(a) Se usa flama de oxido nitroso-acetileno.

(b) Se usa flama de Argón-hidrógeno-aire.

(c) Se usa flama de aire-hidrógeno.

ABSORCION ATOMICA. - CONDICIONES ESTANDAR PARA LA
DETERMINACION DE BERILIO.

Solución estándar.

Berilio 1,000 μ g/ml. Se disuelve 1.000 g de metal -
de berilio en un volúmen mínimo de HCl (1:1). Se diluye a un litro con HCl
1% (v/v).

Precaución: El berilio es potencialmente tóxico y debe ser maneja-
do con cuidado.

Parámetro de operación.

Ajustes del instrumento.

Instrumento	Perkin-Elmer Modelos:	Perkin-Elmer Modelos:
	303, 305, 306, 403.	103, 107, 290, 2908.
Longitud de onda 2349 Å	235 - UV	121
Determinación de abertura.	4 (7A)	7A
Fuente de Luz Lámpara de Cátodo - Hueco.	Use la corriente indicada sobre la etiqueta de la lám- para o siga las instrucciones del manual para el ins-- trumento.	

Combustible oxidante oxido nitroso-acetileno. Asegure el combustible y la corriente oxidante hasta obtener una flama reductora (rica en rojo).

Sensibilidad.

Para las condiciones anteriores, la sensibilidad es -- cerca de $0.03 \mu\text{g/ml}$ de berilio para 1 % de absorción. Un estándar que contenga $3 \mu\text{g/ml}$ de berilio da una lectura típica de absorbancia de 0.4 - unidades de absorbancia. (aprox. 60 % de absorción).

Intervalo de trabajo lineal.

El rango de trabajo para el berilio es de aproximadamente $4 \mu\text{g/ml}$ en solución acuosa en éstas condiciones estándar.

Interferencias.

El espectro de absorción de cada elemento es único - para dicha especie; con un monocromador razonablemente bueno es posible hallar un pico de absorción para un elemento que se encuentra libre de interferencia por otros elementos. Pero, desafortunadamente, esta especificidad no se extiende a las reacciones químicas que ocurren en la llama; aquí, surgen interferencias como consecuencia de las interacciones y competencias químicas que afectan al número de átomos presentes en la trayectoria de la luz en un conjunto de condiciones especificado. Estos -- efectos no son predecibles de la teoría, y por consiguiente, deben ser -- determinados por experimentación.

Se han hallado algunos ejemplos en los que la absorción debida a un catión es afectada por la presencia de un segundo catión. Se sabe que la presencia de aluminio causa malos resultados en la determinación de magnesio y que si el aluminio está en cantidades mayores de $500 \mu\text{g/ml}$ abate la sensibilidad en la Determinación de Berilio.

Fleet también reporta disminución en la sensibilidad en la determinación de berilio en la presencia de altas concentraciones de sílice y magnesio.

La interferencia puede evitarse a veces por la adición de un agente complejo a los estándares y las muestras.

En la determinación de berilio se adiciona oxina (8 - hidroxiquinolina) para controlar dichas interferencias.

Emisión de Flama.

La longitud de onda de emisión más sensible para el berilio es a 2348.6 \AA . Se recomienda usar una flama de óxido nitroso-acetileno.

Curva de calibración.

Aunque, en teoría, la absorbancia debe ser proporcional a la concentración, se observan a menudo desviaciones de la linealidad. Por ello, deben emplearse curvas de calibración empíricas. Además, hay suficientes variables incontrolables en la producción de un vapor atómico para justificar la medición de la absorbancia de, por lo menos, una solución estándar cada vez que se usa el instrumento. La desviación-

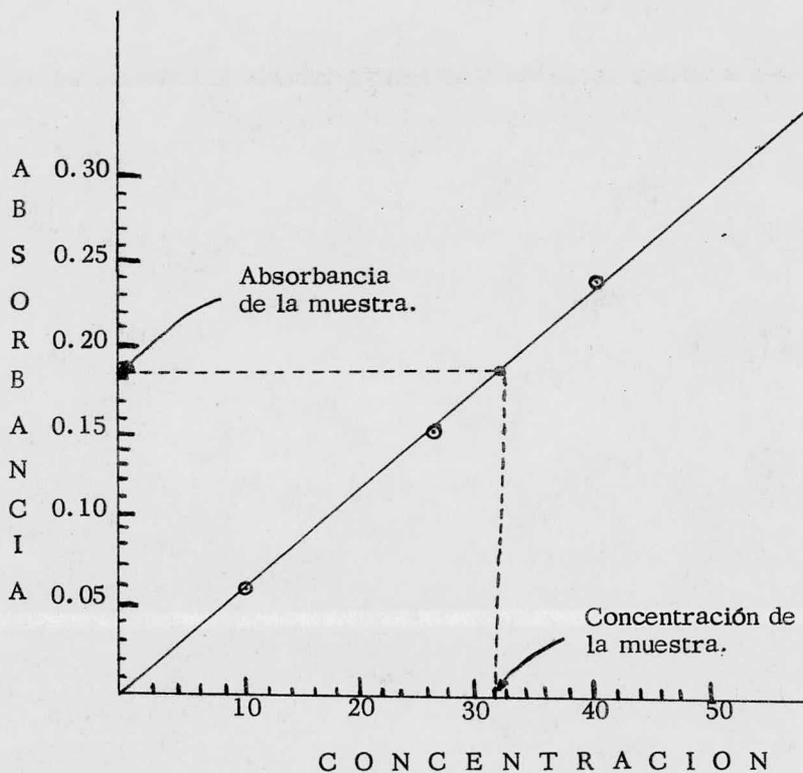
del estándar con relación a la curva de calibración original puede emplearse entonces para corregir los resultados del análisis.

La curva de calibración se elabora graficando absorbancia contra concentración. Para determinaciones donde la concentración de la muestra y estándares están dentro del intervalo de trabajo lineal, se necesita usar solamente un estándar y un blanco.

Si la curva de calibración se extiende más allá del intervalo de trabajo lineal se deben usar estándares adicionales.

La curva de trabajo en ocasiones, puede cambiar de un día para otro, por lo tanto, deberá checarse con cada conjunto de muestras.

CURVA DE ABSORBANCIA vs CONCENTRACION.



Ejemplo de una curva de trabajo relacionando absorbancia / concentración para análisis de rutina.

⊙ puntos obtenidos para soluciones estándares de concentración conocida.

Si las concentraciones de la muestra y estándares caen en la línea de intervalo de trabajo, la concentración de los elementos de interés en la solución muestra pueden ser calculados de la siguiente fórmula:

$$\text{Elemento } (\mu\text{g/ml}) = \frac{\left(\text{Absorbancia neta de la muestra.} \right) \left(\text{Concentración del estándar en } \mu\text{g/ml.} \right)}{\left(\text{Absorbancia neta del estándar.} \right)}$$

Determinaciones de Huellas.

En algunas determinaciones a bajas absorbancias las lecturas del instrumento obtenidas son relativamente bajas por lo que se hace necesario utilizar la escala de expansión para mejorar el límite de detección. Para tal efecto, se procede como sigue: Se preparan las muestras y estándares según el procedimiento de rutina. Se ajusta la escala de expansión (concentración) del instrumento a aproximadamente el intervalo deseado colocando un testigo y cero en el instrumento.

Se coloca el estándar el cual es en algunas ocasiones más alto en concentración que la esperada en la muestra y se ajusta la escala de expansión hasta que se obtenga una señal claramente leíble.

Se prepara una curva de calibración de concentración absorbancia-estándar para determinar la concentración del elemento de interés en la muestra (s) o se calcula la concentración de la muestra por la fórmula dada abajo.

$$\text{Elemento } (\mu\text{g/ml}) = \frac{\left(\text{Absorbancia de la muestra.} \right) \left(\text{Conc. del estándar en } \mu\text{g./ml.} \right)}{\left(\text{Absorbancia del estándar.} \right)}$$

C A P I T U L O 4.

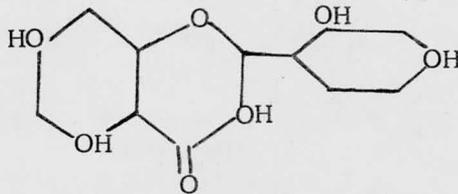
DETERMINACION DEL BERILIO EN MINERALES Y ROCAS POR EL METODO FLUOROMETRICO CON MORINA.

Hay numerosos métodos fluorométricos para la determinación de berilio, siendo dos los métodos más comunes, a saber, el procedimiento usando morina y el de la quinizarina.

El primero está reportado como el reactivo más sensible, mientras que el último es más específico. Se establece que la morina se usa para detectar cantidades tan pequeñas como 0.04 ppb de berilio en solución.

La morina es quizás el reactivo más cuidadosamente investigado que cualquier otro en la determinación fluorométrica del berilio.

En solución de hidróxido de sodio, la morina un tetrahidroxiflavo -



no da un compuesto con el berilio que muestra una fluorescencia amarilla verdosa.

Aunque no se conoce la especie formada, ésta reacción es la base del método fluorométrico más sensible en la determinación de berilio.

La fluorescencia varía directamente con la concentración de berilio presente para un mínimo de 0.5 ppm de berilio en solución. Se detectan -

visualmente cantidades tan pequeñas como 0.001 ppm de berilio en solución y aún menos que éstas con un fluorofotómetro.

Deberán naturalmente separarse los metales que den hidróxidos escasamente solubles bajo las condiciones de la determinación.

El aluminio no tiene efecto sobre la reacción excepto cuando se reduce la alcalinidad por formación del aluminato. Para mejores resultados se adiciona aluminio a los estándares hasta obtener una concentración aproximadamente igual a la solución muestra. Si está presente menos del equivalente de 10 mg de alúmina el error generalmente puede descartarse.

Exceptuando al litio, calcio y cinc los metales que no precipitaron con el hidróxido de sodio no reaccionarán con la morina.

En la radiación cercana al ultravioleta el litio da una fluorescencia con morina en solución básica aproximadamente cien veces más fuerte que la fluorescencia del berilio (el valor depende de la alcalinidad).

El cinc también flourece débilmente en medio básico pero puede enmascarse fácilmente adicionando cianuro. A la luz del día, cantidades menores de 0.2 mg de cinc no muestran fluorescencia.

La fluorescencia atribuida al calcio y comparable en intensidad a la fluorescencia del litio, no es visible a la luz del día pero es excitada por radiación ultravioleta. El calcio puede acomplejarse con pirofosfato o etiléndiaminotetraacetato, prefiriéndose éste último porque el pirofosfato decrece la intensidad de la fluorescencia del berilio. Ambos complejos eliminan la fluorescencia de pequeñas cantidades de magnesio.

Ciertos hidróxidos de las tierras raras y de escandio son suficientemente solubles en exceso de NaOH para dar una fluorescencia distintiva con morina, pero el pirofosfato (e indudablemente etiléndiaminotetraacetato) la debilita o elimina grandemente.

Pequeñas cantidades de cobre, plata y oro en solución básica oxidan a la morina e impiden la determinación de berilio; lo mismo sucede con el manganeso como manganato, aunque éste último se puede eliminar fácilmente, por calentamiento con un poco de alcohol o con estaño.

Si la solución no está turbia, el fosfato, fluoruro, borato y silicatos, no afectan. Exceptuando en pequeñas cantidades el cromato debe estar ausente porque elimina o disminuye la fluorescencia del berilio, probablemente por absorción de la radiación ultravioleta.

La intensidad en la fluorescencia del berilio es siempre constante en el rango 0.02 - 0.1 M de NaOH, pero disminuye en alcalinidades altas (o muy altas).

En determinaciones por comparación visual, la fluorescencia disminuye un 10% más en NaOH 0.3 M que en 0.24 M. Prácticamente no da fluorescencia para pequeñas cantidades de berilio en NaOH 2 M.

La morina en sí da una fluorescencia débil en medio básico, con un máximo cerca de 0.02 M que disminuye gradualmente en altas alcalinidades.

Sales como el cloruro de sodio, perclorato y sulfato decrecen la fluorescencia en el blanco e incrementan la debida al berilio.

La fluorescencia del berilio disminuye lentamente con el tiempo pe

ro permanece más constante a altas concentraciones de morina.

En medios reductores como los obtenidos por una baja concentración de estaño la intensidad de la fluorescencia es constante por una media hora o más.

Con un aumento en la temperatura la intensidad disminuye, pero éste efecto no es importante en concentraciones suficientemente altas de morina (0.0005 %).

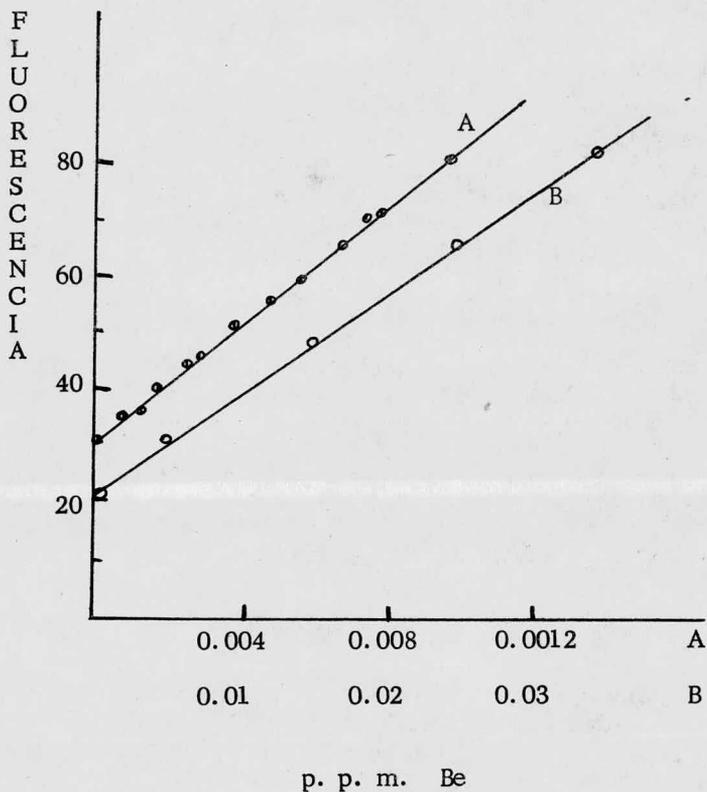
La fluorescencia varía linealmente en concentraciones de berilio arriba de por lo menos 0.5 ppm de berilio en la solución. De 0.005 a 0.05 ppm de berilio se determinan dentro del 5 % o mejor con fluorofotómetro comercial.

Con un fluorofotómetro adecuado, la fluorescencia del blanco parece ser el factor limitante en la determinación de pequeñas cantidades de berilio.

Aunque la morina por sí mismo fluoresce, la purificación de los productos comerciales reduce dicha fluorescencia. Bajo las condiciones más favorables 0.001 ppm de berilio producen una fluorescencia tan fuerte como la del blanco. La concentración mínima detectable de berilio es aproximadamente 0.0001 ppm.

La siguiente gráfica es una curva estándar para la determinación fluorométrica de berilio.

DETERMINACION FLUOROMETRICA DE BERILIO.



Curva patrón para la determinación fluorofotométrica de berilio - con morina. (fluorofotómetro Coleman filtros B-1 y PC-1); soluciones - NaOH 0.08 M y morina al 0.00025 %.

SOLUCIONES.

NaOH 1.0 M

EDTA al 10 %

Estanito de sodio, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 1 % en NaOH 1 N. Esta solución debe prepararse diariamente.

Morina 0.05 % en alcohol etílico o acetona. La solución es estable por meses. La morina de pureza comercial es aceptable.

Solución estándar de berilio, 0.00050 % Be. Se disuelven 0.0246 g de $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pureza comprobada) en agua, adicionando 1 ml de HCl concentrado y se afora con agua a 250 ml. La solución estándar también puede prepararse con BeO puro por fusión con piro sulfato y disolviendo el fundido en ácido sulfúrico 0.1 N o con metales de berilio de análisis conocido; ésta solución estándar puede diluirse nuevamente como convenga.

PROCEDIMIENTO

Se transfiere la solución (0.1 - 1 % Be) a un matraz volumétrico de 25 ml, neutralizando el ácido libre con NaOH agregando un exceso de 1 ml. Si se encuentran presentes bastante aluminio, plomo u otros metales que produzcan precipitados solubles en exceso de NaOH, se agrega la suficiente sosa hasta obtener una solución clara.

Si está presente el cinc se agrega 2 ml de solución de cianuro de potasio al 5 %. Posteriormente se adiciona 0.50 ml de solución de EDTA, 1 ml de solución estándar, 0.2 ml de solución de morina, se afora y mide la fluorescencia con $365 \text{ m}\mu$ de excitación, usando un filtro secundario -

que absorva abajo de 525 $m\mu$. Al mismo tiempo se obtiene la lectura de uno o más estándares y de un blanco.

DETERMINACION DE BERILIO EN MINERALES COMO BERTRANDITA Y BERILO.

El berilio puede determinarse fluorométricamente en concentraciones tan pequeñas como partes por millón con morina si efectuar separaciones.

Se obtiene una alta sensibilidad usando instrumental y condiciones de reacción que dan un porcentaje en el blanco satisfactorio del berilio y al mismo tiempo minimizan la interferencia del fierro.

El método se aplica a bertrandita y berilo como minerales de berilio.

Al estudiar los recursos de berilio U.S. Geological Survey consideró necesario encontrar un método químico rápido capaz de determinar berilio en cantidades muy pequeñas (ppm), por lo que el método fluorocente de la morina se reinvestigó para explorar su inherente sensibilidad que permitiera la determinación de berilio en éstas cantidades sin separación.

El método siguiente permite la determinación directa de berilio en concentraciones tan bajas como 2 ppm en una alícuota que contenga 500 μg de muestra.

REACTIVOS.

Morina (dihidratada), Solución concentrada (stock) 0.05 % en alcohol

etilico; la solución de trabajo, 0.005 % se diluyen 25 ml de la solución -
concentrada en 250 ml de agua.

Acido tetraacético (Etiléndinitrilo) (EDTA). Neutralizada: Se di -
suelven 25 gramos de EDTA y 5.38 gramos de NaOH 1 M en 200 ml de -
agua. Se diluye a 500 ml con agua.

Flujo carbonato - borato de sodio. Se mezclan tres partes de car -
bonato de sodio con una parte de tetraborato de sodio anhidro.

Soluciones estándares de berilio. Las soluciones estándar deben -
estar preparadas de sales puras de contenido conocido de berilio o de so -
luciones estándares de reserva (stock). Las soluciones de trabajo debe -
rán estar en HCl 0.13 N.

PROCEDIMIENTO.

Se funden 0.5 gramos de muestra con 3 g de flujo en un crisol de -
platino, se disuelve la mezcla fundida en 50 ml de HCl 3:7 que contenga -
unas pocas gotas de alcohol. Aunque algo de sílice puede precipitar ésto -
no causa interferencia.

Se transfiere la solución a un matraz volumétrico de 1 litro y afo -
ra con agua. La acidez de la solución resultante es aproximadamente de -
0.13 N.

A un matraz volumétrico de 25 ml con 2.5 ml de la solución neu -
tralizada de EDTA y 15 ml de agua se adiciona una alícuota de 1 ml de la
solución de la muestra y se mezcla.

Esta dilución disminuye la concentración de los iones que precipipi

tan con NaOH retrasando así su precipitación. Se adiciona 1.0 ml de la solución de NaOH 1 M, 1 ml de la solución de morina, mezclando perfectamente y se afora con agua.

Se compara la fluorescencia de la muestra y el blanco en un fluorómetro con la fluorescencia de series de $0.1 \mu\text{g}$ de berilio.

Cuando se quiere obtener la lectura de varias muestras puede usarse un vidrio estándar fluorescente.

Para grandes cantidades de berilio, las diluciones apropiadas se hacen con HCl 0.13 N y se sigue el mismo procedimiento con una alícuota de 1 ml de la muestra diluida.

Para trabajar en el intervalo de partes por millón se utilizan 0.005 de berilio y la mitad de la cantidad de morina en el blanco, muestra y estándar.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Concentración EDTA . - Este ácido se usa para eliminar la interferencia de algunos elementos, particularmente calcio y magnesio y para reducir algunos de los elementos de las tierras raras.

El fierro en grandes cantidades puede interferir ya que forma un precipitado coloidal que reduce la fluorescencia.

En éste procedimiento, la concentración elegida de EDTA permite que pueda estar presente hasta $150 \mu\text{g}$ de Fe_2O_3 sin interferir. El EDTA produce una pequeña mejoría en el efecto de las sales sobre la fluorescencia del berilio, sin embargo, las variaciones de concentración de EDTA -

por $\pm 10\%$ no tienen efecto notable.

Concentración NaOH . - El medio alcalino para la reacción con morina se obtiene al adicionar 1 ml de NaOH 1 M, teniendo en cuenta que 1 ml de solución de la muestra proporciona 0.13 meq del ácido libre; la concentración final de NaOH es aproximadamente de 0.035 M.

En ésta alcalinidad, una variación de cuando mucho $\pm 10\%$ en la sosa cáustica añadida no afecta la fluorescencia del blanco ni del complejo de berilio.

Concentración alcohol. - Un aumento en la concentración del alcohol causa un incremento en la fluorescencia del blanco sin afectar la fluorescencia neta del complejo de berilio, por lo que es recomendable restringir la cantidad añadida de alcohol con el reactivo de morina.

Sensibilidad y Estabilidad. - La intensidad de la fluorescencia del complejo morina-berilio es lineal desde 0.001 hasta más allá de $0.005 \mu\text{g}$ de berilio con $25 \mu\text{g}$ de morina y hasta por lo menos de $0.4 \mu\text{g}$ de berilio con $50 \mu\text{g}$ de morina.

Se obtienen buenas determinaciones usando una curva patrón ya que las lecturas de la fluorescencia del complejo son bastante reproducibles día con día.

Esto es muy útil para determinar las diluciones apropiadas cuando se requiera. Las determinaciones finales se hacen mejor comparando la fluorescencia de la muestra con la de una solución estándar de berilio.

COMPORTAMIENTO DE OTROS ELEMENTOS.

Se hicieron pruebas de posibles interferencias de varios elementos comprobando el efecto de una solución salina equivalente a 1 mg del óxido del elemento sobre la fluorescencia obtenida usando $50 \mu\text{g}$ de morina sola y $0.015 \mu\text{g}$ de berilio.

Cuando se encontraron interferencias, se analizó con cantidades más pequeñas para encontrar la cantidad máxima tolerable del elemento. No hubo interferencia en un nivel de 1 mg de óxido por 25 ml con aluminio, arsénico (V), cadmio, calcio, cobalto, cobre, galio, germanio, indio, plomo, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, selenio, estaño, tungsteno, vanadio y zinc. En cantidades hasta de $200 \mu\text{g}$ de los óxidos de antimonio (III) y (V) no interfieren.

La siguiente tabla resume los datos de los cationes que interfieren. No existe siempre una relación directa entre los valores correspondientes en las columnas 2 y 3 de ésta tabla, porque para algunos elementos el límite de interferencia no es directamente proporcional a la concentración.

Se probaron los aniones significativos en análisis de rocas adicionados como sales de sodio. No hubo interferencia para 1 mg de SiO_2 , por equivalente de borato a 10 mg de B_2O_3 , por 20 mg de perclorato, 20 mg de sulfato, 20 mg de nitrato, 1 mg de fluoruro y 2 mg de bromuro.

El tartrato reduce la fluorescencia del complejo de berilio; 40 mg de tartrato dieron por resultado una reducción del 20% en la fluorescencia neta con $0.1 \mu\text{g}$ de berilio.

GRADO DE INTERFERENCIA DE VARIOS
ELEMENTOS.

Elemento	Interfiriendo en serie equiv. a $1 \mu\text{g. Be}$	Equivalente a 0.0003 $\mu\text{g. Be}^a$
Th	6×10^{2b}	1
Lu	7×10^{2b}	0.7
Y	7×10^{2b}	0.5
Ce (III)	2×10^{3c}	2
Cr (III)	2×10^{3c}	10
Zr	5×10^{3b}	5
La	5×10^{3b}	8
Sc	7×10^{3b}	8
Cr (VI)	1×10^{4c}	50
Er	1×10^{4c}	20
Tb	2×10^{4c}	20
Sm	2×10^{4c}	10
Pt (VI)	7×10^{4c}	150
Ti	5×10^{4d}	125
U (VI)	3×10^{5c}	250
Fe	e	150
Bi	d	250

a Estas cantidades en 25 ml dan un error absoluto equivalente a $\pm 0.0003 \mu\text{g}$ de Be; éste error es menor que 1 ppm de berilio en una muestra de 500 μg .

b El elemento fluoresce.

c La fluorescencia baja.

d Forma precipitados blancos.

e De interferencia variable, dependiendo del intervalo de tiempo y la temperatura.

No ha sido publicado un método colorimétrico o fluorométrico para la determinación de menos del 0.01% de berilio en materiales de roca sin separaciones, aunque el siguiente método fluorométrico para morina desarrollado por Sill y Willis señala tal posibilidad.

SILL y WILLIS presentan un procedimiento detallado para la determinación fluorométrica de berilio usando morina, incluyen instrucciones para la preparación de diferentes tipos de muestras, así como una completa discusión de la sensibilidad, precisión y posibles interferencias.

Aunque ellos dan detalles para la preparación de cualquier tipo de muestra (sólidos, líquidos y gases), la mayoría de los investigadores están interesados en sólo uno o dos tipos.

El uso del método de la morina tiene un uso extremadamente importante en el control del berilio en la contaminación del aire. Otra área que requiere la cuantificación del berilio es en la mineralogía, teniéndose al respecto algunos métodos en la literatura. La morina también se puede usar para medir la cantidad de berilio en agua de mar.

De hecho, la metodología para las muestras de agua es mucho más corta ya que es más simple la preparación de las mismas, de igual manera ocurre en muestras de aire. Smith recomienda la extracción y/o coprecipitación con aluminio solamente si la muestra es incolora.

Algunos autores no utilizan solución buffer, mientras que otros recomiendan el buffer citrato-borato en lugar de la piperidina.

La preparación de la muestra en la determinación de berilio en minerales y rocas es mucho más complicada pues éstas deben ser primeramente finamente molidas, digeridas y fundidas en un flujo.

En el procedimiento sugerido por Sill el reactivo morina se prepara en etanol acuoso. May y Grimaldi previenen contra el uso de una concentración alta de alcohol lo que daría lecturas más altas en el blanco sin mejorar la fluorescencia del complejo berilio-morina.

PROCEDIMIENTO.

Después de la digestión ácida inicial de la muestra, la solución que contiene berilio (alrededor de 50 a 75 ml) se enfría y se le añade 10 ml de EDTA al 10% para complejar los iones de los metales pesados.

Se neutraliza parcialmente la solución con NH_4OH y transfiere a un embudo de separación de 125 ml.

Se adiciona 0.25 ml de acetilacetona y se neutraliza con NH_4OH conc. hasta el cambio de color rojo de fenol. La extracción se consigue con 10 ml de cloroformo. El extracto orgánico se lleva a un vaso de 100 ml que contenga 3 ml de ácido perclórico y 3 ml de ácido nítrico cubriéndolo con un vidrio de reloj evaporando alrededor de 0.5 ml pero no hasta completa

sequedad.

Al residuo (o a cualquier otra solución de berilio en donde existe - la necesidad de eliminar la interferencia) se le adiciona solución de alu - minio (a) seguida por una solución de NaOH - DTPA - TEA (!) y 3 gotas - de solución de sulfato de quinina al 0.01% en ácido perclórico al 1%.

La solución se neutraliza con solución de ácido perclórico al 72% - hasta que se produzca la fluorescencia azul bajo la luz ultravioleta.

Se añade una gota de ácido en exceso, mezclando la solución alre - dedor de las paredes del vaso para redissolver todo el hidróxido de berilio.

Posteriormente se transfiere cuantitativamente a un matraz volu - métrico con tapón de vidrio de 25 ml, adicionándole NaOH 1 N hasta que - se extinga la fluorescencia. Se le agrega a la mezcla una solución buffer - de piperidina y 1 ml de reactivo de morina.

El matraz se lleva a un baño de agua a la temperatura $\pm 2^{\circ}$ C de la temperatura ambiente, manténgalo en el baño por 20 min.

Se afora, mezcla completamente y se mide la fluorescencia con - - excitación a 430 nm y emisión a 550 nm.

Se preparan un blanco (5.0 ml de H₂O) y un estándar (5.0 ml de - - 0.05 μ g/ml de berilio) y se miden con cada grupo de muestras.

Las condiciones del análisis resolvieron los posibles errores de - iones interferentes tales como aluminio, fierro, torio, cerio y uranio. Se usa la excitación con luz visible para prevenir la interferencia de la mues - tra y los reactivos.

(a) Aluminio previene la adsorción de berilio en las superficies -

de vidrio.

(•) La solución de NaOH, ácido dietiléntri amino pentaacético y -
trietanolamina se usa para complejar el fierro y las tierras raras.

DISCUSION.

Aunque muchos reportes mencionan la disminución de la fluores- -
cencia del complejo berilio-morina, Sill establece que si todas las condi -
ciones oxidantes se eliminan de los reactivos y si la solución se mantiene
lejos de la luz directa o luz brillante, la fluorescencia es estable por tres
horas recomendando tomar la lectura en 20 min.

Ishibashi y colaboradores toman su lectura en 30 minutos, mien- -
tras que otros autores recomiendan hacerla tan pronto como la temperatu -
ra de la mezcla de la reacción se estabilice a temperatura ambiente.

En cada procedimiento de los diferentes autores se incorporan pa -
sos para la eliminación de sustancias que interfieren. El DTPA se usa pa -
ra prevenir la reacción de muchos metales pesados, sin embargo algunos
autores usan EDTA.

El berilio se puede aislar de muchas de las interferencias por la -
coprecipitación con aluminio. Ishibashi usa la coprecipitación con fierro -
para muestras de agua de mar tanto para el aislamiento como para la con -
centración de berilio.

Algunos autores recomiendan la adición de KCN para prevenir la -
interferencia de cinc y cobre. Shcherbov y Plotnikova usan una serie de -
reactivos entre los que se incluyen metabisulfito de sodio, ácido ascórbico -

co, ácido cítrico y EDTA.

En los reportes anteriores, la excitación del complejo berilio-morina se realizó con luz ultravioleta, no obstante, los estudios posteriores de Sill y sus colaboradores recomiendan la excitación con luz visible alrededor de 440 nm para disminuir el efecto de la interferencia.

EQUIPO INSTRUMENTAL.

Al medir la fluorescencia ya sea del complejo berilio (morina o - - quinizarina) se usa un Fluorómetro Turner Modelo 110 o Modelo 111 con la lámpara y filtros recomendados abajo, o con un Espectrofluorómetro - Turner Modelo 430 en las longitudes de onda apropiadas.

Para éstas mediciones se pueden usar celdas de Borosilicato - - - (# 110 - 800).

Complejo Berilio-Morina.

Lámpara:	# 110 - 851 UV lejano.
Filtros primarios:	# 110 - 816 (2A) más
	# 110 - 813 (47B), 430 nm.
Filtros secundarios:	Wratten 55, 550 nm

6

Lámpara:	# 110 - 853 azul, T-5 en sobres con
	# 110 - 856 Adaptador de Lámpara
Filtros primarios:	# 110 - 813 (47B)
Filtros secundarios:	# 110 - 829 (16)

DETERMINACION FLUOROMETRICA EN CANTIDADES DE SUBMICROGRAMOS DE BERILIO.

En la determinación fluorométrica de berilio usando morina (2', - 4', 3', 5, 7 pentahidroxiflavona) las condiciones experimentales tienen - considerable variedad particularmente con respecto a la instrumentación, alcalinidad, calidad y concentración de la morina.

Se ha demostrado que la intensidad de la fluorescencia se afecta - grandemente por la temperatura y por la concentración de la morina, del hidróxido de sodio y de las sales.

La morina tiene la sensibilidad inherente más alta de los reactivos conocidos para el berilio porque se ha reportado al Li, Sc, Zn y Ca como los únicos metales que producen fluorescencia en solución alcalina.

La reacción es específica siempre para el berilio si se adiciona - EDTA a complejar los tres últimos elementos. Así, la morina constituye un reactivo muy cercano a lo ideal.

En éste método se han mejorado grandemente la confiabilidad y la - precisión a través del uso de: un sistema buffer recomendado para disminuir el efecto de cambios en la alcalinidad; un indicador para la neutraliza - ción del ácido y un estándar.

INTRUMENTACION.

Se usa un espectrofotómetro Beckman Modelo DU con accesorios pa - ra fluorescencia, un fotomultiplicador N^o 6291, un filtro Corning N^o 5860 como primario que trasmite una banda de longitud de onda a 360 m μ y -

un pico de transmitancia a $390 \text{ m}\mu$, como filtro secundario el N° 4015 que tiene un pico de transmitancia a $540 \text{ m}\mu$ y transmite un poco abajo de $460 \text{ m}\mu$.

Los procedimientos fluorométricos son frecuentemente estándares por una solución de un material fluorescente, tal como quinina acidificada. Sin embargo, no se recomiendan en el presente método como estándares ya que se demostró que la estabilidad de éstas soluciones diluidas de quinina dependen de las condiciones de la superficie del recipiente, (nueva o usada) de la velocidad de agitación, etc., además de la inconveniencia de preparar y mantener soluciones estándares, llenar y limpiar repetidamente las celdas.

Para obtener resultados altamente precisos se recomienda mejor el uso de un estándar permanente de vidrio.

REACTIVOS.

Se utilizan reactivos de pureza química y la preparación de las soluciones es con agua destilada.

Actualmente se dispone de morfina grado analítico comercialmente, lo que elimina su purificación.

Como el grado comercial de la piperidina y sales de ácido tetraacético (etilén dinitrilo) contienen impurezas altamente fluorescentes es necesario purificarlos, el primero por destilación y el último por recristalización con alcohol.

El grado reactivo de EDTA es aceptable generalmente sin purifica

ción.

Solución estándar de berilio. Se disuelven 0.1964 gramos de sulfato de berilio tetrahidratado en 10 ml de ácido perclórico al 72% y se afora a un litro. Se diluyen 5.00 ml de la solución patrón y 0.50 ml de ácido perclórico al 72% en 500 ml. Ambas soluciones son estables indefinidamente. Un mililitro de la solución de trabajo contiene 0.1000 μ de berilio.

Morina, 0.0078 %. Se disuelven 7.8 mg de morina pura anhidra en 25 ml de alcohol etílico al 95%. Se adiciona esto a 25 ml de solución de perclorato de sodio (libre de fierro) y dos gotas de solución EDTA disódica en un matraz volumétrico de 100 ml. Se afora.

Estaño alcalino. Se disuelven 2.40 gramos de hidróxido de sodio en 10 ml de agua y se enfría completamente con corriente de agua fría. Se adiciona 2 ml de agua a 1.50 gramos de cloruro estanoso dihidratado, cuando los cristales estén disueltos se adicionan 25 ml de agua fría y se vierte la suspensión lechosa dentro de la solución de hidróxido de sodio con agitación constante. Se transfiere a un matraz volumétrico de 50 ml y se afora con agua. Esta solución es inestable y debe ser preparada inmediatamente antes de usarse.

Buffer piperidina. Se pesan 10.0 gramos de sulfato de hidracina, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ y 5.00 gramos de EDTA en un vaso de 250 ml. Se agregan 30 ml de agua y 50.0 ml de piperidina redestilada agitando la solución hasta que esté clara. Se diluye a 100 ó 500 ml, dependiendo de que sean 10 ó 25 ml los volúmenes que se usen en las medidas fluorométricas.

Perclorato de sodio, 8.2 M. Se adicionan 300 ml de agua a 500 - -

gramos de perclorato de sodio anhidro para obtener 500 ml de solución. -
 Se adicionan dos o tres gotas de hidróxido de sodio 8 M y se filtra. Al fil -
 trado claro, se adicionan cerca de 10 mg de sulfato de hidracina. Si se - -
 percibe cualquier olor a cloro, se adiciona sulfato de hidracina en porcio -
 nes de 10 mg hasta que desaparezca el olor. Se adicionan 5 gotas de sulfa -
 to de quinina 0.01% y ácido perclórico al 72% hasta que se produzca una -
 fluorescencia azul brillante cuando se examina la solución bajo luz ultra -
 violeta, se adiciona una gota en exceso. Alternadamente, la solución se -
 puede preparar por neutralización de 165 gramos de hidróxido de sodio con
 ácido perclórico y tratada como se describió.

Solución lavadora. Se adicionan 1 ml de ácido sulfúrico concentra -
 do y 2 ml de EDTA disódica al 10% en 100 ml de agua. Se agregan 2 gotas
 de rojo de fenol 0.1% y suficiente hidróxido de amonio para cambiar el co
 lor de amarillo a rojo.

EDTA-trietanolamina. Se disuelven 5 gramos de EDTA disódico -
 dihidratado y 3 ml de trietanolamina incolora en 95 ml de agua.

Sulfato de quinina, 0.01 %. Se disuelven 50 mg de sulfato de quini -
 na en 500 ml de agua que contengan 10 ml de ácido perclórico al 72%.

Hidróxido de sodio, 8.2 M. Se disuelven 165 gramos de hidróxido -
 de sodio en agua, se enfría y afora a 500 ml. Se filtra y guarda en un fras
 co.

PROCEDIMIENTO.

Se agregan exactamente 3.00 ml de hidróxido de sodio 8.2 M y 3 -

gotas de sulfato de quinina 0.01%. Se neutraliza la solución adicionando gota a gota ácido perclórico al 72% hasta que aparezca una fluorescencia azul brillante cuando se examine bajo luz ultravioleta. Se agrega una gota en exceso de ácido perclórico y se agita cuidadosamente la solución para redissolver todo el hidróxido de berilio.

La solución debe acidificarse definitivamente antes de transferirla, sino resultarán serias pérdidas de berilio. Se transfiere la solución cuantitativamente en un matraz volumétrico de 25 ml teniendo cuidado de que el volúmen total no exceda más de 17 ml.

Para una máxima precisión se usan los mismos reactivos e igual procedimiento para las soluciones estándares y los blancos. Se toma una alícuota de 5 ml de solución estándar de berilio de 0.1 μ /ml y 5 ml de agua para el blanco.

Para mejorar la fluorescencia las muestras se preparan como sigue:

Se trata la muestra adicionándole 0.5 ml de solución EDTA - trietanolamina. Se ajusta la acidez por adición de hidróxido de sodio 1 N gota a gota hasta que se extinga la fluorescencia, agregando dos gotas en exceso. Se adiciona 0.5 ml de estanita alcalino y se lavan los lados del vaso utilizando una piseta con unas pocas gotas de agua.

Se mezcla la solución, se adiciona 5.00 ml de buffer piperidina diluida directamente a la solución y se mezcla de nuevo rápidamente. Es necesario el estar mezclando en cada paso para prevenir la posible precipitación del hidróxido estanoso cuando reaccionen las soluciones buffer y

del estanito. Se afora muy cuidadosamente, se tapa y mezcla la solución.

Se introduce una alícuota de 1.00 ml de morina bajo la superficie de la solución para prevenir el contacto con el aire. Se mezcla la solución completamente por inversión y agitación.

Se mantiene el matraz en un baño a temperatura constante por lo menos durante 5 minutos antes de medir la fluorescencia.

Se aumenta la sensibilidad unas 2.5 veces trabajando en un volumen de 10 ml, aunque se requiere mayor cuidado y atención en las operaciones y quedar en los volúmenes especificados. Si el extracto original se lleva a un vaso de 50 ml y éste es lavado subsecuentemente por adición de solo de gotas de agua alrededor del vaso y se transfiere cuantitativamente la solución a un matraz volumétrico el volumen total puede ser menor de 7 ml.

Se prepara la solución de morina disolviendo 3.3 mg de morina en 25 ml de alcohol etílico al 95% y se termina como se describió.

Se corren los blancos y los estándares bajo las mismas condiciones.

Se debe regular la temperatura del baño enteramente a 1° ó 2° C de la temperatura que prevalezca en el cuarto o se obtendrán efectos de temperatura significativos.

El siguiente procedimiento facilita enormemente la medición de una serie de muestras sin pérdida de tiempo.

Se abre el obturador y balancea en ausencia de corriente contra agua destilada con el dial de transmitancia a cero. Se llevan los estándares

enfrente del fototubo y se calibra el dial de trasmittancia.

Se selecciona el voltaje apropiado para el intervalo de sensibilidad deseado obteniendo la sensibilidad exacta por rotación del botón de sensibilidad hasta que la aguja medidora marque cero.

Se introduce la solución de berilio y se regula la aguja con el dial de trasmittancia. Después de tomadas las lecturas, se quita la celda y se reemplaza la celda portadora inmediatamente en el compartimiento de la celda por el estándar de vidrio a temperatura constante.

Con el tubo 1 P28, se lleva al estándar bajo la luz ultravioleta y se abre el obturador para estabilizar el tubo. Se llena la celda con la solución siguiente, se cierra el obturador y se inserta la celda en la celda portadora. Se reabre el obturador inmediatamente y se mide.

La fluorescencia es una función lineal de la concentración de berilio. No se requiere de curva de calibración. De hecho, un factor de calibración determinado que incluya un estándar de berilio de $0.5 \text{ } \mu\text{g}$ y un blanco con cada conjunto de muestras es más exacto, porque se corrigen los pequeños cambios en las concentraciones de los reactivos.

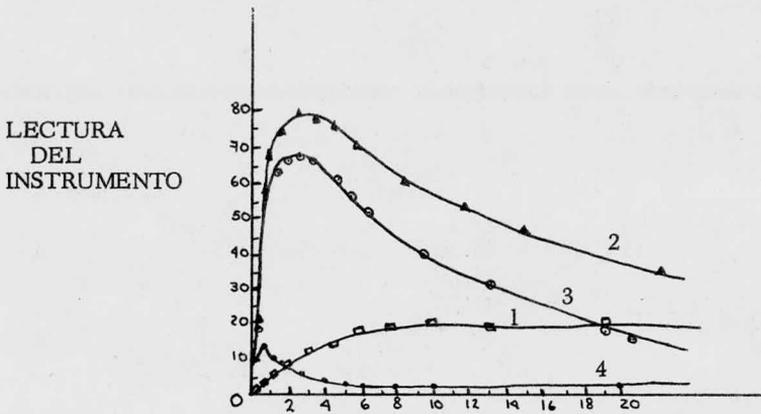
EFECTO DE LA CONCENTRACION DE MORINA.

La concentración de la morina recomendada por varios investigadores varía bastante. Welford y Harley proponen una concentración final de $2 \times 10^{-5} \%$, mientras que Laitinen y Kivalo recomiendan $1 \times 10^{-3} \%$. Los investigadores que usan morina impura obtienen resultados inseguros.

En la siguiente figura están dados los resultados obtenidos con diferentes concentraciones de morina.



EFECTO DE LA CONCENTRACION DE MORINA.



1. Blanco
2. Estándar 0.5 γ de Be.
3. Estándar 0.5 γ de Be corregido para el blanco.
4. Razón de la fluorescencia neta del berilio a la fluorescencia del blanco.

La curva 3 muestra que la intensidad de la fluorescencia de 0.5 γ de berilio aumenta con el aumento de la concentración de morina a un máximo cerca de 2.5×10^{-4} %.

Debe usarse la máxima concentración de morina si se requiere de una alta precisión, un gran rango, si son muchas las muestras a determinar o si el instrumento tiene relativamente baja sensibilidad.

Por otra parte, la curva 4 muestra que la intensidad de la fluorescencia del berilio por unidad en la fluorescencia del blanco es mayor a una concentración de morina cercana a 0.5×10^{-4} %.

Si se puede aumentar la sensibilidad del instrumento de tal manera

que la fluorescencia relativamente débil obtenida a bajas concentraciones de morina se extienda dentro del intervalo completo del instrumento sin perder precisión en la medición, se podrán detectar considerablemente pequeñas cantidades de berilio.

La cantidad mínima detectable de berilio y la concentración apropiada de morina usada dependen de la pureza de la morina, del valor del blanco y de la estabilidad y sensibilidad del instrumento. Por ejemplo, con una concentración final de morina de $3.0 \times 10^{-4} \%$ se obtuvo una lectura neta de 80.9 en la escala de división con 0.5 γ de berilio o aproximadamente 0.0062 γ por escala de división. El blanco fué de 13.1.

Cuando la concentración de morina se disminuyó a $0.5 \times 10^{-4} \%$ y la sensibilidad se aumento cerca de tres veces para tener el blanco igual al obtenido en la más alta concentración de morina, se obtuvo una lectura neta de 45.8 en la escala de división con 0.1 γ de berilio o aproximadamente 0.0022 γ por escala de división y la fluorescencia puede medirse plácidamente en 0.1 en la escala de división. Sin embargo, en la más baja concentración de morina se producen errores considerablemente grandes por las pequeñas variaciones en la temperatura o concentración de los reactivos.

EFFECTO CATALITICO DEL COBRE EN LA OXIDACION DE LA MORINA POR EL AIRE.

En una de las más recientes investigaciones de la reacción entre el berilio y la morina, Sandell descubrió que el cobre, plata y manganeso destruyen la fluorescencia por oxidación de la morina y que se puede pre-

venir dicha oxidación adicionando estanito de sodio.

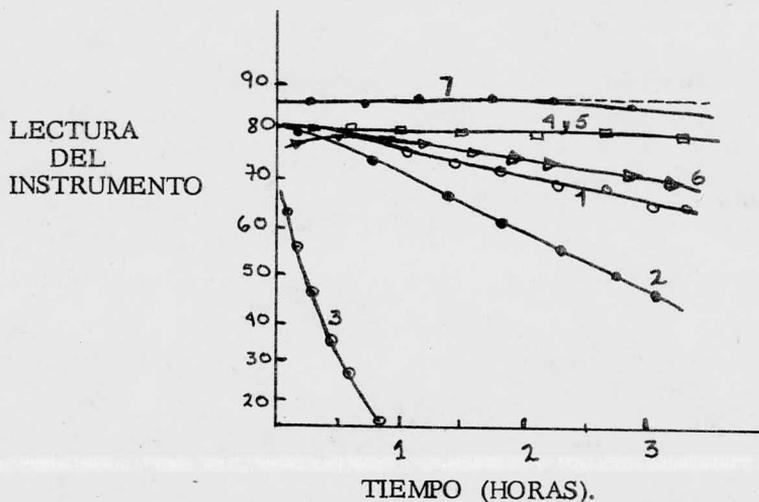
Otros investigadores encontraron que las soluciones son muy inestables en la ausencia de estanito, siendo las soluciones alcalinas de morina inherentemente inestables en contacto con el aire.

De hecho, muchos investigadores han tratado de encontrar agentes reductores que reemplacen al estanito. Laitinen y Kivalo recomiendan redestilar el agua ya que las huellas de cobre en el agua destilada catalizará la oxidación de la morina con el aire.

El agua destilada obtenida de tanques fijos y de almacenaje contiene cantidades apreciables de cobre por lo que se obtendrán serios errores si ésta se usa en la ausencia de un estabilizador. Sin embargo, Laitinen y Kivalo sostienen la adición de estanito al agua destilada por la inherente inestabilidad al aire.

Si la velocidad de reacción entre la morina y el oxígeno es suficientemente baja, la estabilidad puede lograrse usando un agente complejante mejor que un agente reductor para eliminar el efecto catalítico del cobre porque se elimina la necesidad de usar especialmente agua redestilada en análisis de rutina.

EFFECTO CATALITICO DEL COBRE EN LA OXIDACION
DE LA MORINA POR EL AIRE.



1. 3 ml de perclorato de sodio 8.2 M, 0.50 ml de hidróxido de sodio 1 N, 0.5 γ de berilio y 1 ml de morina 0.0078 % en un volúmen de 26 ml.

2. - Como la curva 1 más 2 γ de cobre.

3. - Como la curva 1 más 10 γ de cobre.

4. - Como la curva 1 más 0.50 ml de solución EDTA-trietanolamina.

5. - Como la curva 2 más 0.50 ml de solución EDTA-trietanolamina.

6. - Como la curva 4 más 5 ml de buffer.

7.- Como la curva 6 más 0.50 ml de solución de estanita.

En la figura anterior se muestra: en la curva 1 la velocidad de dis-minución de la fluorescencia en solución básica, las curvas 2 y 3 mues-
tran la disminución en la estabilidad de las soluciones que contienen 2 y -
10 γ de cobre adicionado respectivamente.

En la curva 4 y 5 se nota el efecto estabilizador que se obtiene - -
cuando se adiciona 0.5 ml de la solución EDTA-trietanolamina a la solu -
ción básica (curva 1) y 0.5 ml a la solución que contiene 2 γ de cobre - -
(curva 2).

Como se usó agua redestilada, aparentemente la solución básica -
contiene cobre en los reactivos, encontrándose que la presencia de EDTA
cambia las pendientes a cero de las curvas 1 y 2.

La pendiente de la curva 6 se atribuye a la acción oxidante de una-
pequeña cantidad de piridina del buffer piperidina, porque se sabe que la -
piridina disminuye la estabilidad al aire.

La curva 7 representa las condiciones finales recomendadas mos-
trando una escasa disminución en la fluorescencia después de 2,5 horas -
en contacto con el aire. Si el matraz se tapa de tal manera que se excluya
el aire, la fluorescencia disminuye en 1% en 3 horas. Si no se adiciona --
trietanolamina, las soluciones muestran mayor aumento en la fluorescencia
con el tiempo, obteniéndose resultados considerablemente más erró--
neos.

Se puede afirmar que: la inestabilidad de las soluciones alcalinas -
de morina al aire se debe al efecto catalítico de huellas de cobre presen -

te en el agua y en reactivos, pudiéndose eliminar con el uso de EDTA. Sin embargo, la morina es inestable termodinámicamente con respecto al oxígeno por lo que se recomienda el uso constante de estanito como una medida de precaución. Las curvas se obtuvieron a una temperatura de 22° C y probablemente serán a altas temperaturas significativamente mayores; que el agua redestilada es innecesaria cuando se usa EDTA, aunque la calidad del agua debe ser alta y por último, que el invertir el orden del procedimiento, esto es, diluir el volúmen antes de adicionar la morina es menos conveniente que el orden normal, pero proporciona una mayor confiabilidad con respecto a los efectos del aire e impurezas.

HIDROLISIS Y AGREGACION DEL BERILIO.

Los iones de berilio se hidrolizan fácilmente en solución formando especies condensadas que contienen más de un átomo de berilio.

El hidróxido de berilio es sorpresivamente insoluble en comparación a los hidróxidos de otros metales divalentes. Es más, el hidróxido de berilio es muy adherible en pequeñas cantidades ya que se adhiere tenazmente a las paredes del recipiente.

Las soluciones que contienen berilio deben definitivamente acidificarse antes de transferirlas de un vaso a otro. Todos los aparatos que estén en contacto con soluciones alcalinas de berilio tales como embudos de separación, (usados en la extracción) los matraces, las celdas de absorción y los tapones usados en la preparación y medición de la fluorescencia deberán limpiarse con HCl antes de volverlos a usar.

Cualquier precipitado en una solución alcalina causa pérdida completa de berilio por desperdicio del muy pegajoso e insoluble hidróxido de sodio. Huellas de precipitados insolubles, previenen la formación del complejo morina en muchos de los casos.

EFEECTO DE OTROS METALES.

Si se adiciona trietanolamina a soluciones puras e iguales de berilio la fluorescencia de las mismas es mucho más reproducible, probablemente porque se previene la precipitación de huellas de fierro presente en los reactivos.

El EDTA debe adicionarse también para prevenir la precipitación hasta que la alcalinidad llegue a ser bastante alta para que sea estable el complejo trietanolamina-fierro. El último complejo tiene escasa absorción en el ultravioleta cercano, así que el efecto del fierro no se elimina pero sí se reduce significativamente.

Cantidades de un miligramo de calcio, aluminio, zinc, cadmio, magnesio, galio, indio, plomo, arsénico y boro ya sea como borato o tetraborato no producen interferencia.

El bismuto, plata, mercurio y presumiblemente oro y los metales platino en cantidades no más grandes de 10 μ interfieren seriamente debido a la reducción por estanita a dar blanco o suspensiones coloridas del metal.

Itrio, escandio, lantano y litio producen fluorescencia visualmente idéntica a la producida por el berilio, mientras que la producida con torio y zirconio es un poco más amarillenta.

Sólo escandio, litio, zinc y calcio producen fluorescencia en soluciones alcalinas filtradas del metal tratadas con morina.

La habilidad de los metales para formar complejos fluorescentes con morina en presencia de EDTA fué completamente inesperada y un tanto sorpresiva en vista de la estabilidad del complejo EDTA en general.

La sensibilidad de las reacciones no es más grande que con berilio pero compite fácilmente con los procedimientos existentes, particularmente con torio, itrio y zirconio.

Se definen otros dos tipos generales de interferencias:

1. - Las interferencias por elementos con fuerte banda de absorción que causan bajos resultados, ya sea en los blancos o estándares. Las tierras raras y cromo son particularmente serias.

2. - Las interferencias por elementos que forman precipitados insolubles bajo las condiciones usadas y que producen sorpresivamente errores grandes en comparación con la cantidad de precipitado presente.

Debido a que el berilio está presente indebidamente en solución alcalina como un hidróxido insoluble, cualquier precipitado formado cubrirá el hidróxido de berilio previniendo su reacción con morina.

Por el gran número de interferencias se debe tener especial énfasis sobre el adecuado y confiable método de separación. Afortunadamente, la mayoría de las interferencias se pueden eliminar rutinariamente por los métodos descritos.

MEJORIAS EN LA DETERMINACION FLUOROMETRICA DE CANTIDADES DE SUBMICROGRAMOS DE BERILIO.

El procedimiento publicado por Sill presenta mejoras significativas para la determinación de berilio usando morina.

La estabilización de las soluciones alcalinas de morina con el aire se lleva a cabo sin el uso de estanita o de otro reactivo reductor.

Se previene la formación de complejos fluorescentes de morina con escandio, itrio y lantano usando el ácido dietiléntriamino pentaácetico en lugar del ácido etiléndinitrilo tetraácetico y se aumenta grandemente la sensibilidad.

Se utiliza una nueva combinación de filtros primarios y secundarios que produce un triple aumento en la proporción de la fluorescencia neta del berilio a la fluorescencia del blanco.

Se eliminan los errores producidos por los iones incoloros que absorben en el ultravioleta dado que las longitudes de onda de excitación están enteramente en la región visible del espectro.

Uno de los descubrimientos más importantes fué la adsorción del berilio para la solución alcalina sobre las paredes de vidrio del recipiente.

El procedimiento anterior describe la determinación fluorométrica de berilio usando morina (2' 4' 3, 5, 7 pentahidroxi flavona) y aunque es muy sensible y preciso, adolece por tres desventajas importantes:

1. - La preparación de la solución para las mediciones fluorométricas es bastante tediosa cuando se analizan muchas muestras.

2. - El procedimiento no es todo lo selectivo que se desea, ya que el torio, itrio, zirconio, escandio, lantano y litio producen una brillante fluorescencia amarillenta-verdosa en orden descendente de sensibilidad bajo las condiciones usadas.

3. - Se obtienen, ocasionalmente resultados anómalos que por alguna razón desconocida no coinciden con la alta precisión usual.

El método actual es más rápido y sensible e identifica todas las fuentes de resultados erróneos.

En éste se usa el ácido dietilén triamino pentaácetico (DTPA) que es muy similar estructuralmente al ácido etiléndinitrilo tetraácetico (EDTA) y también en sus reacciones con los metales para formar complejos fuertemente solubles en agua del mismo tipo y con los mismos metales.

El DTPA aumenta la selectividad del procedimiento de fluorescencia formando complejos con itrio, escandio, lantano y litio de una estabilidad tan grande que se requiere mayor cantidad del metal para que se produzca una fluorescencia significativa en comparación al procedimiento que usa EDTA.

Por otra parte, el complejo berilio-morina no se ve afectado. Desafortunadamente, los complejos de morina de torio o zirconio también son poco afectados por el DTPA.

La mayoría de los procedimientos para la determinación fluorométrica del berilio que usan morina, emplean una solución de estanita de sodio para estabilizar la fluorescencia, previniendo la oxidación de la morin

na con el aire. Si se adiciona EDTA, la fluorescencia es estable por más de tres horas sin estanito incluso en la presencia de 1 mg de cobre.

Aparentemente, la reacción directa entre el oxígeno y la morina es muy lenta, y la causa primaria de la inestabilidad se debe al efecto catalítico de huellas de cobre presente en el agua destilada y reactivos.

Sin embargo, cuando se adiciona una solución buffer compuesta de piperidina, hidracina y EDTA, la fluorescencia disminuye de nuevo con el tiempo.

Se sabe que la hidracina aumenta en mucho la estabilidad al aire en la presencia de estanito y que se atribuyó erroneamente la inestabilidad a las huellas de piridina en la piperidina.

Actualmente se ha encontrado que la hidracina y otros compuestos como la hidroxilamina que generalmente se usan como agentes reductores son capaces de oxidar a la morina en solución alcalina en la ausencia de estanito.

Se simplifica considerablemente el procedimiento si todos los compuestos capaces de oxidar a la morina directamente se excluyen, ya sea que se use EDTA o DTPA para complejar el cobre y los iones metálicos capaces de catalizar la oxidación de la morina con el aire, estabilizando así, las soluciones alcalinas de morina al aire.

FILTROS, FUENTE DE LUZ Y FOTOTUBOS.

La mayoría de los procedimientos en la determinación fluorométrica de berilio usando morina especifica luz ultravioleta.

Sin embargo, se realizaron investigaciones para encontrar la com

binación óptima de fuentes de luz, filtros primarios, secundarios y fototubo.

Se demostró que la emisión fluorescente aumenta grandemente por irradiar la muestra con luz aproximadamente a $430 \text{ m}\mu$. Además, la proporción de la fluorescencia del berilio a la del blanco se aumenta considerablemente al usar una fuente de luz de mercurio con un filtro primario para aislar la línea de $436 \text{ m}\mu$. La fluorescencia del blanco ha sido por mucho tiempo uno de los principales factores limitantes en la sensibilidad final del procedimiento.

Una combinación óptima de filtros primarios y secundarios, indudablemente podrían reducir la fluorescencia del blanco y su efecto posterior sobre la respuesta del fototubo.

Otras ventajas igualmente importantes resultan al usar luz a mayores longitudes de onda para la excitación, ya que se eliminan o reducen en muchos casos la producción de fluorescencia de otros complejos de metales, impurezas en los reactivos, o por celdas, filtros, etc.

Como la luz de gran longitud de onda se absorbe generalmente menos que la luz ultravioleta, se disminuirán marcadamente los errores debidos a la absorción de la luz irradiante. Por ejemplo, las impurezas en reactivos como el EDTA, trietanolamina (TEA), etc, son de color amarillo, pero son muchos menos absorbentes en el azul que en el ultravioleta. Por lo que son mucho menos estrictos los requisitos para la pureza de los reactivos en la determinación fluorométrica.

El complejo de fierro-trietanolamina es no absorbente en el visi -

ble, pero comienza a absorber fuertemente en el ultravioleta. Es más, el metal que es una de las más serias interferencias desde el punto de vista de absorción de luz y de ocurrencia frecuente, puede tolerarse en cantidades relativamente grandes cuando se usa la irradiación azul.

Usando una fuente de tungsteno y un fototubo multiplicador Dumont 6291, una combinación de números 3387 (443) y 5113 (472) de espesor medio-estándar para los primarios y los números 3384 (490) y 5031 (562) para los secundarios se obtiene el blanco más bajo y la más alta proporción de berilio a la fluorescencia del blanco con luz dispersa no detectable.

Por comparación, la combinación de los filtros números 5860 (376) y 4015 (476) que se recomiendan anteriormente, requiere de una sensibilidad instrumental cuádruple y da una proporción de sólo un tercio mayor, además de producir mucha mayor interferencia de otras especies absorbentes o fluorescentes, determinándose que una combinación de 3389 (418)- 5543 (490) para los primarios y 3385 (474)- 5031 (562) para los secundarios, da excelentes resultados con una lámpara de mercurio de presión media. No es probable que con un fototubo 1P28 se obtengan resultados significativamente diferentes a los obtenidos con el 6291.

En este procedimiento, se usó un estándar de berilio de $0.5 \mu\text{g}$ y la combinación de los filtros mencionados arriba.

REACCION DE BERILIO-MORINA.

Aunque la reacción con morina ha sido usada por muchos años para la detección y determinación de berilio, la identidad de la especie fluo-

rescente aún no se ha establecido.

Para obtener información concerniente a la reacción involucrada, se determinó la composición del complejo berilio-morina por el método de variaciones continuas. Se usaron la absorbancia y la medición de la fluorescencia para seguir la formación del complejo.

Por el método absorptiométrico se encontró inequívocamente la formación de quelato 1 a 1. En el método fluorométrico también se encontró la formación del complejo 1 a 1 al igual que en el método de proporción-mol usando tanto mediciones de absorbancia y de fluorescencia.

Como hay una gran diferencia en la fluorescencia entre la morina y su complejo con berilio que entre sus absorbancias se obtienen valores mucho más extensos o grandes, por lo que en éste caso el método fluorométrico es más preciso.

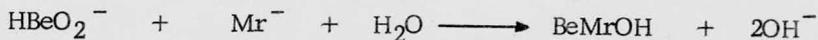
En concentraciones muy bajas de morina y usando el método de proporción-mol se determinó que la fluorescencia se incrementó significativamente lo que indica que el complejo está altamente disociado en tales concentraciones.

Lo incompleto de la reacción se debe a los serios efectos sobre la fluorescencia de las variaciones en el pH, la concentración de morina, sales, etc.

Por la fuerte alcalinidad (pH 11.5) y la fuerte tendencia del berilio para formar compuestos hidroxílicos, parece que la unión de doble valencia del berilio es ocupada por un grupo hidroxilo.

La competencia esperada del ión hidroxilo por el berilio en solución

alcalina podría expresarse por la siguiente reacción:



donde Mr^- es el anión morinato, aunque la distribución del equilibrio final es indebidamente mucho más complicada.

INSTRUMENTACION.

La instrumentación usada se describió antes e incluye un espectro fotómetro Beckman DU equipado con accesorios de fluorescencia y un fototubo multiplicador Dumont 6291. Un baño a temperatura constante con provisión para circular el agua alrededor del compartimiento de las celdas del espectrofotómetro, una lámpara de 100 watts tipo BH4 ultravioleta para exámenes visuales y estándares permanentes de vidrio.

Se utilizó una combinación de filtros Corning Nos. 3387 (443) y 5113 (472) como primarios y Nos. 3384 (490) y 5031 (562) como secundarios con una fuente de tungsteno.

REACTIVOS.

El hidróxido de sodio- DTPA-TEA. - Se disuelven 60 gramos de hidróxido de sodio y 320 gramos de perclorato de sodio anhidro en 250 ml de agua y se filtra a través de un papel filtro de 7 cm en un embudo Bücher No. 2.

Se disuelven 13.0 gramos de ácido dietilenotriaminopentaácetico recristalizado y 10.0 ml de trietanolamina al 20% en 50 ml de agua y cerca de 20 ml de la solución de hidróxido de sodio.

Cuando se ha disuelto todo el material sólido, se adiciona el res - tante de hidróxido de sodio, se afora a 500 ml y se guarda la solución en - un frasco de polietileno. Se acidifica una pequeña porción y se prueba para la presencia de hipoclorito o cloruro.

"Buffer"- piperidina. - Se transfieren 15.0 gramos de DTPA purifi - cado en un matraz volumétrico de 500 ml con cerca de 200 ml de agua des - tilada.

Se adicionan 75.0 ml de piperidina redestilada, se tapa el matraz - y se agita bajo un chorro de agua fría hasta enfriar. Se adiciona una solu - ción de 20 gramos de sulfito de sodio anhidro en 150 ml. Se guarda en un - frasco de polietileno hermeticamente cerrado con tapón de rosca.

Morina, 0.0075%. - Se disuelven 7.50 mg de morina pura anhidra - en 40 ml de alcohol etílico al 95% y se afora a 100 ml con agua. La mori - na grado analítico de excelente calidad está disponible con el Dr. Theodor Schuchardt, Munich, Germany y con Fluka AG, Buchs SG, Switzerland.

Aluminio. - Se disuelven 4.9 gramos de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ y 1 ml - de ácido perclórico al 72% en 50 ml de agua y se afora a 100 ml. Un mili - litro contiene 4.0 mg de aluminio.

Solución estándar de berilio. - Se disuelven 0.1964 gramos de sul - fato de berilio tetrahidratado en agua, se adiciona 10 ml de ácido perclóri - co al 72% y se afora a 1 litro. Se diluye 5.00 ml de la solución concentrada (stock) y 1 ml de ácido perclórico al 72% en un litro. Un mililitro contie - ne 0.0500 μ g de berilio.

PROCEDIMIENTO.

A 0.5 ml de ácido perclórico al 72% utilizado para la oxidación del extracto de acetilacetona, o de otra solución de berilio en donde se hayan removido todas las interferencias, se adiciona 1 ml de la solución de aluminio seguida por 3.00 ml de hidróxido de sodio - DTPA-TEA y 3 gotas de solución de quinina al 0.01% en ácido perclórico al 1%.

Se neutraliza, adicionando gota a gota ácido perclórico al 72% hasta que se produzca una brillante fluorescencia azul cuando la solución se examine bajo luz ultravioleta. Se adiciona una gota en exceso del ácido perclórico y se agita la solución suavemente alrededor de las paredes para redissolver todo el hidróxido de berilio.

Se transfiere la solución cuantitativamente a un matraz volumétrico de 25 ml y se adiciona hidróxido de sodio 1 N hasta que desaparezca la fluorescencia.

Se adiciona 5.00 ml de buffer de piperidina, se mezcla bien y se lavan las paredes del matraz con poca agua ajustando la temperatura y se afora. Se inserta el tapón de vidrio, se mezcla completamente y se lleva a un baño de agua a temperatura constante por cerca de 20 minutos antes de medir la fluorescencia. Se ajusta la temperatura del baño entre 1° ó 2° C de la temperatura ambiente.

Se prepara y mide un blanco y un estándar de berilio con cada serie de muestras usando 5 ml de agua y 5 ml de la solución 0.05 μ g / ml de berilio respectivamente. Si se desea un gran intervalo, se usa un estándar alto con una de las otras combinaciones de filtros primarios descri

tas.

LIMITE DE DETECCION Y PRECISION.

El límite de detección está definido en el nivel de 95% de confianza - como la cantidad de berilio que es igual al doble de la desviación estándar de su determinación.

Al determinar éstos valores y la precisión obtenida con grandes - cantidades de berilio se analizaron 10 blancos y 10 estándares de $0.25 \mu\text{g}$ bajo las condiciones recomendadas.

La media y su desviación estándar fué 9.8 ± 0.05 en la escala de división para los blancos y 94.8 ± 0.2 para los estándares en la escala - de división.

Los datos indican un límite de detección de $0.5 \mu\text{g}$ en un volúmen de 25 ml y que se pueden determinar $0.25 \mu\text{g}$ con una precisión de cerca de - 0.5%, ambos en un nivel de confianza del 95%. Tal sensibilidad y preci- - sión puede mantenerse sobre las muestras, dependiendo de que tan bien - se controlen las fuentes de error particularmente cuando no se hacen se- - paraciones.

Debido a los serios efectos de pequeños cambios de la alcalinidad - sobre la fluorescencia, se recomienda grandes cantidades de buffer para - minimizar no sólo los efectos directos al ajustar el pH sino también a los errores indirectos que resultan por los elementos que consumen el ión - - hidroxilo. Particularmente, el ión amonio resultante de la oxidación de - - materia orgánica con ácido nítrico o elementos anfotéricos en la muestra - produce una disminución significativa en la alcalinidad. La capacidad del -

buffer del procedimiento actual es mucho mayor que en el anterior, pudiéndose usar el equivalente de 2 ml de ácido 1 N o base sin que se produzca un error más grande del 1%.

La máxima precisión se obtendrá si las muestras se analizan lo más cercanamente semejante a los estándares y a los blancos como sea posible. Esto incluye temperatura y tiempo de adición de reactivos y medición de la fluorescencia. Las variaciones normales sólo afectarán escasamente la máxima precisión.

EFEECTO DE OTROS ELEMENTOS.

En el procedimiento anterior, cerca de 1 mg de cerio, praseodimio o samario causaron bajos resultados seriamente ya sea con blancos o estándares. Las tierras raras restantes exceptuando el promedio tienen que analizarse individualmente ya que han demostrado reaccionar similarmente. Los bajos resultados son causados por el consumo de la mayor parte de morina por las tierras raras o por formar escasamente compuestos no fluorescentes aún en la presencia de EDTA. Las bandas de absorción de las tierras raras y sus complejos con EDTA no son lo suficientemente fuerte en las concentraciones usadas para que causen errores como se reportó anteriormente.

El cerio originalmente produce resultados seriamente bajos aún en la presencia de DTPA por la oxidación del reactivo morina. Cuando la solución es fuertemente alcalina, parte del hidróxido ceroso es oxidado rápidamente por el aire a hidróxido cérico. El ión cérico formado se estabiliza parcialmente por la adición de DTPA-TEA y el complejo resultante es -

capaz de oxidar la morina en solución alcalina. Si está en el estado cuavalente, 1 mg de cerio oxidará la pequeña cantidad de morina completamente en unos pocos segundos.

Si se adicionan unos pocos miligramos de sulfito de sodio a la solución alcalina y se reacidifica a reducir cerico-cerio, y si se adiciona DTPA-TEA se estabilizará el estado trivalente y prevendrá la reoxidación del cerio por el aire cuando la solución se alcalinice de nuevo. Bajo estas condiciones 1 mg de cerio no produce error si se mide en menos de una hora la fluorescencia.

La disminución notable en la fluorescencia y en el color que ocurre en unas pocas horas indica que la actividad catalítica del cerio sobre la oxidación de la morina por el aire está aún presente.

El hierro trivalente forma un complejo con la trietanolamina en solución alcalina que es completamente no absorbente a la luz en la región visible. Dado que ambas, la luz excitante y la fluorescencia emitida están enteramente en la región visible, se elimina el error para el hierro. Sin embargo, la cantidad de trietanolamina usada en el procedimiento es suficiente a complejar sólo cerca de 1 mg de hierro. En las condiciones usadas, el TEA forma un complejo débil con el berilio dando por resultado una disminución pequeña en la fluorescencia que es aproximadamente proporcional a la cantidad usada.

Por lo tanto, son indeseables e innecesarias grandes cantidades en la mayoría de las aplicaciones. El hierro es complejado preferentemente por DTPA en ácido o en solución medianamente alcalina, dando un intenso

color amarillo que indica convenientemente tanto su presencia como su cantidad. La adición del buffer aumenta el pH por lo que el complejo amarillo DTPA se cambia entonces a un complejo TEA incoloro.

Se evitaron los errores producidos por los iones interferentes gracias a las diferencias en absorbancia en las nuevas longitudes de onda que se utilizaron en la excitación, la emisión y por la baja sensibilidad instrumental.

Sin embargo, la mayoría de las interferencias en el pasado procedimiento están aún presentes en el actual aunque posiblemente en menor grado. No se reanalizaron muchos de los elementos que no interfieren en el método anterior porque parece improbable la interferencia en el presente procedimiento considerando los cambios que se hicieron.

CAPITULO 5.

APLICACIONES.

A. - SILICATOS Y ROCAS SILICATOS.

La muestra se descompone con ácido sulfúrico + ácido fluorhídrico, se hacen las separaciones correspondientes y se aplica el método fluorimétrico de la morina; los constituyentes mayores y menores de las rocas de silicatos no tienen efecto excepto el cromo. El cromo se parece relativamente mucho al plomo bajando los resultados ya que se presenta en la solución final como cromato el cuál absorbe la radiación ultravioleta. Sin embargo, un 0.02% de Cr_2O_3 es aceptable; la presencia del cromo se revela por el color de la solución pudiéndose reducir con estaño si la cantidad es grande.

Soluciones especiales:

ácido mercaptoácetico, 80 %.

solución lavadora (Añadir 10 ml de HCl conc. a 10 ml de NH_4OH conc. y aforar a 1 litro). Antes de usarse se agregan 2 ml de ácido mercaptoácetico que haya sido previamente neutralizado con amoníaco a 100 ml de ésta solución.

Pirofosfato de sodio. Solución saturada en agua a temperatura ambiente. Se filtra para eliminar cualquier material suspendido.

Solución indicadora de naranja de metilo al 0.01%. Se diluye la solución (usualmente la del laboratorio 0.1%) 10 veces en agua.

Solución de hidróxido de sodio al 3%, 3.0 g en 100 ml de solución.

Solución de cloruro de sodio (ésta solución se agrega a los estándares)

res para hacer la solución de igual concentración que la muestra). Se disuelven 3 g de NaOH en 50 ml de agua, se agrega 1 ml de solución de naranja de metilo y se neutraliza con HCl 1:1 haciendo el ajuste final con NaOH si es necesario, y se afora a 100 ml con agua.

Sulfato de aluminio: 0.05 g/ml de óxido de aluminio. (Se disuelven 32.6 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ en agua que contenga 2 ml de ácido sulfúrico 6N y se afora a 100 ml. Se filtra sino está completamente claro; se prueba la solución para berilio por tratamiento de 0.5 ml de NaOH y 5 ml de pirofosfato de sodio, se diluye a 20 ml, se agrega 0.2 ml de morina y se compara con una solución similar como blanco. La fluorescencia si la hay sería menor de 0.05 % de berilio en la solución de comparación.

Solución de morina 0.05% en alcohol etílico o acetona. La solución es estable por meses. La morina de pureza comercial es aceptable.

Solución estándar de berilio. 0.00050% de Berilio. Se disuelven 0.0246 g de $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ seco (de pureza comprobada) en agua, se adiciona 1 ml de HCl conc. y se diluye a 250 ml con agua. La solución estándar puede también prepararse a partir de BeO puro por fusión con piro-sulfato de potasio y disolviendo el fundido en ácido sulfúrico 0.1 N. Metales de berilio de concentración conocida también pueden usarse. Estas soluciones estándares fuertes pueden diluirse más tarde como convenga.

PROCEDIMIENTO.

Se agrega 2 ml de ácido sulfúrico (6N) y 3 ml de ácido fluorhídrico a 0.25 g de una muestra de roca malla 100 en una cápsula o crisol, se evapora a sequedad hasta que se esfumen los vapores de H_2SO_4 . Se agre -

ga 0.5 ml de H_2SO_4 6 N y unos pocos mililitros de agua, se evapora a se quedad hasta que no aparezcan vapores de ácido sulfúrico.

Se trata el residuo con 2 ml de HCl conc. y 20 ml de agua y se calien ta cerca del punto de ebullición con agitación hasta que se obtenga una com pleta solución; cualquier material insoluble se descompondrá en la fusión- con NaOH. Se transfiere la solución a un vaso chico.

PRECIPITACION CON AMONIACO. - Se agrega hidróxido de amo- nio 1:1 a la solución fría hasta que se obtenga un precipitado tenue perma- nente; se disuelve por adición de 1 a 2 gotas de HCl.

Se calienta a ebullición (se disgrega cualquier precipitado formado por calentamiento). Se agrega después 2.5 ml de ácido mercaptoacético e hidróxido de amonio 1:1 hasta que se note un leve exceso indicado por el - olor o por el color de la solución sobre papel rojo de fenol (color rojo dis tintivo).

Se calienta la mezcla cerca del punto de ebullición por algunos mi- nutos, se filtra a través de un papel de 9 cm de diámetro de textura media o normal. Se lava el precipitado con 4 porciones de 5 ml de solución lava- dora caliente y otra vez con agua.

Cuando hay mucho fierro presente en la muestra el precipitado la- vado puede no ser completamente blanco, pero no importa. Se seca el pa- pel filtro y dejándolo secar toda la noche.

Se fragmenta cuidadosamente el precipitado seco desprendiéndolo - del papel con una espátula y se transfiere a un crisol de níquel.

Cualquier cantidad pequeña de precipitado sobrante en el papel pue

de no tomarse en cuenta en el caso de rocas básicas con bajo contenido de berilio.

En rocas ácidas se puede recuperar los restos quemando el papel, (en platino) en el cuál la mayor parte de precipitado se ha removido, para agregar las cenizas al crisol de níquel.

FUSION CON HIDROXIDO DE SODIO.

Se agregan 0.75 g de NaOH (en lentejas) al crisol de níquel; es conveniente pesar las lentejas de NaOH rápidamente para estar seguros del peso.

Se calienta suavemente primero al punto de fusión del hidróxido y se deja a ésta temperatura por algunos minutos.

Se calienta al rojo medio durante 10 min., se remueve el fundido de modo que se esté enfriando hasta que solidifique como una cáscara sobre las paredes del crisol.

Cuando la fusión esté fría, se agregan 13 ml de agua y 2 ó 3 gotas de alcohol etílico para reducir cualquier manganato que pueda estar presente.

Al cabo de aproximadamente 15-30 min el hidróxido se ha disuelto. Se transfiere la solución a un vaso pequeño, se filtra a través de un pequeño filtro retentivo (5cm).

Se recibe el filtrado en un matraz volumétrico de 50 ml; se lava con pequeñas porciones de agua fría completando de 8 a 9 ml. Se quema el papel y su contenido en un crisol de platino y se funde el residuo en un crisol de níquel como antes con 5 lentejas de hidróxido de sodio.

Se extrae el fundido con agua, se filtra y lava como se describió anteriormente. Se colecta el filtrado y sus lavados en un vaso pequeño. Se agrega 0.1 ml de naranja de metilo y se neutraliza con HCl 1:1. Se combina la solución neutralizada con la solución en el matraz volumétrico y se afora a la marca con agua.

COMPARACION FLUORIMETRICA.

Se transfiere 20 ml de la solución mezclada a un vaso (capacidad ligeramente mayor de 25 ml), se agregan 5 ml de solución de pirofosfato de sodio (puede ser sustituido por etiléndiaminotetraacetato).

Se prepara una serie de estándares poniendo 10 ml de solución de NaCl, para suministrar la cantidad de aluminio presente en las 2/5 de alícuota de la muestra (en la mayoría de los casos basta con considerar que el contenido de aluminio de la roca es 15% para agregar la cantidad de aluminio a los estándares.

Las series siguientes son adecuadas para rocas básicas: 0, 0.05, 0.1 y 0.15 microgramos de berilio.

Para rocas ácidas las series son: 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 microgramos de berilio.

Se agrega 0.20 ml de solución de morina a cada tubo y se mezcla por inversión; se remueven los tapones y se compara la fluorescencia examinando los tubos axialmente en la luz del día contra un fondo oscuro.

Se puede obtener el contenido aproximado de berilio en la alícuota agregando solución estándar de berilio al tubo de comparación hasta que la fluorescencia sea igual a un tubo de muestra. Entonces la comparación

final se hace usando una alícuota fresca y una serie de estándares, las cuáles en número se redujeron.

Si el contenido de berilio de la muestra es 3 ppm o mayor es suficiente la alícuota de 10 ml; el volúmen de la solución final se aumentó entonces a 20-25 ml por dilución con agua.

Si se dispone de un fluorofotómetro, la muestra diluida y las soluciones estándares de 25 ml se leen de una sola vez. Si se adiciona solución de estanita de sodio no habrá cambios en una media hora.

B. - BIOMATERIALES.

La materia orgánica se puede destruir por ignición en platino o por un ataque de oxidación húmeda; el berilio no se pierde por volatilización aún a 750°C y con cuidado se puede poner en solución todo el berilio después de la ignición.

Debido a la poca cantidad de berilio que puede determinarse, hay inconvenientes para considerar el uso de cualquier otro reactivo que no sea la morina. El problema en su uso es la aislación del berilio, pero se pueden usar los métodos descritos.

Para la separación de biomateriales se siguen los siguientes procedimientos de separación:

1. - Remover el calcio como sulfato, precipitación de berilio como fosfato a pH 4.4 con fosfato férrico como colector, se remueve el hierro por electrólisis con un cátodo de mercurio y se precipita el berilio con fosfato de aluminio como colector.

2. - Remover el calcio como sulfato, electrólisis con un cátodo de mercurio para remover fierro y otros metales pesados y extracción de acetilacetonato de berilio a un pH 4-5 para separar berilio de fósforo, magnesio y calcio residual.

3. - Remover el fosfato como fosfato de bismuto en ácido nítrico 0.5 M, precipitación del exceso de bismuto como sulfuro, precipitación de berilio a pH 6 con hidróxido férrico como colector y electrólisis de la solución del precipitado con un cátodo de mercurio.

PROCEDIMIENTO.

Se disuelve 0.1 - 1 g de cenizas (berilio a un mínimo de 0.05 microgramos), en 10 ml de ácido nítrico conc. Se evapora casi a sequedad, se agrega otra porción de ácido y se repite la evaporación.

Se neutraliza el exceso de ácido con carbonato de sodio 1.5 M y se agrega 1.6 ml de ácido nítrico conc. Se calienta casi a ebullición y se agrega gota a gota nitrato de bismuto 0.1 M (en solución de ácido nítrico 0.5 N), en porciones de 0.5 ml hasta que se forme un precipitado de 50 mg de fosfato requiriendo aproximadamente 6.5 ml de solución de bismuto.

Se filtra el precipitado y se lava dos veces con porciones de 5 ml de ácido nítrico caliente 0.3 N, se satura el filtrado con ácido sulfhídrico y se filtra el precipitado.

Se hierve el filtrado 10-20 min para expeler todo el ácido sulfhídrico, se agrega 10 mg de ión férrico, se ajusta el pH a 6-6.3 con amo -

nafo 4 M y se hierve un minuto.

Se colecta el precipitado por filtración y se lava dos veces con agua caliente; se disuelve el precipitado en 1 ml de ácido sulfúrico 4 N caliente y se lava con agua.

Se evapora la solución para que los humos expelen cualquier cantidad de ácido nítrico, agregando de 5-8 ml de agua e hierviéndolo para disolver el residuo.

Se transfiere la solución a una pequeña celda con cátodo de mercurio y se electroliza (cc, 0.3 amp., 6-8 volts), durante 10-15 min., entonces se agrega 2 ml de NaOH 1 N y se continúa la electrólisis durante 40 min. Se escurre el mercurio cuando la corriente esté pasando y se transfiere la solución de NaOH agregando bastante sulfato de sodio 3 M (calculado a partir del consumo de NaOH), para hacer la concentración final 0.75 M; se agrega 2 ml de la solución de estanito fresca (1% de cloruro estano dihidratado en NaOH 0.5 N), 0.1 ml de EDTA al 30% y 0.5 ml de solución de morina alcohólica al 0.02%.

Se afora a la marca y se determina la intensidad de la fluorescencia. Se elabora un blanco siguiendo el mismo procedimiento, los estándares tendrán la misma composición que la solución de la muestra final.

EXTRACCION CON ACETILACETONA.

En este procedimiento alternativo la precipitación de berilio con amoníaco se reemplaza por la extracción con acetilacetona (separación de calcio, magnesio y fosfato).

Antes de remover el sulfuro de bismuto, se agrega 1 ml (o más - si hay mucho calcio) de ácido sulfúrico concentrado y se evapora a hú - mos. Se diluye con 10 ml de agua, se filtra el sulfato de calcio.

Se lava y electroliza la solución (aproximadamente 25 ml). Se - agregan unas gotas de ácido acético glacial a la solución seguido por amoníaco concentrado para dar un pH de 4-5. Se transfiere la solución a un embudo de separación de 125 ml agregando 4 ml de acetilacetona pura y agitando mecánicamente durante 5 min.

Se agregan 20 ml de benceno y se agita (15 min), se checa el pH de la capa acuosa, si es amarillo (pH 4) se agrega amoníaco para alcanzar el pH 4-5 y se repite la extracción con acetilacetona; se lava el embudo con 20 ml de agua y se separa la fase acuosa, se agita el extracto de acetilacetona con 15 ml de HCl 5 N durante 15 min.

Se transfiere la capa ácida a un crisol de platino, se evapora a sequedad y se quema el residuo suavemente para destruir la materia orgánica; se agregan 5 ml de HCl concentrado, se evapora y se neutraliza el residuo con NaOH 1 N. Después se transfiere la solución a un matraz volumétrico de 20 ml.

Se agrega suficiente NaCl (calculado del consumo de NaOH) para hacer una concentración total de 1.5 M, se adiciona morina y estanita de sodio y se mide la fluorescencia.

DETERMINACION FLUOROMETRICA DE BERILIO.

Esta determinación se aplica en la determinación de minerales o gangas.

PROCEDIMIENTO "A".

La muestra que contiene berilio se funde con carbonato de sodio y bórax; el fundido se disuelve en HCl, se agrega citrato de sodio, quinizarina y se neutraliza con hidróxido de sodio. Se determina la fluorescencia por comparación con un estándar.

PROCEDIMIENTO "B".

Se descompone 0.1 g de la muestra por tratamiento con ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico. El residuo seco se funde con 2 g de una mezcla de carbonato de sodio y bórax (3:1); el fundido se disuelve en 10 ml de H_2SO_4 (1:1) y la solución se diluye a 100 ó 250 ml.

Una alícuota de 1.2 ml se trata con 2 ml de una solución formadora de complejos (1 mg de sulfato de potasio, 2 g de ácido ascórbico, 2.5-g de ácido cítrico y 5 g de EDTA en 100 ml con gotas de solución de hidróxido de sodio), para disolver el EDTA completamente y si es que están presentes más de 3 mg de aluminio o magnesio, adicionar 1 ml de EDTA al 5%.

Luego se neutraliza con hidróxido de sodio al 5% al vire del papel rojo congo; la solución se trata con 1 ml de solución buffer (28.6 g de ácido bórico y 96 g de hidróxido de sodio en un litro) y 1 ml de solución

etanólica de morina al 0.02%.

Se afora a 10 ml, después de 5 min se mide la fluorescencia y se relaciona a una escala de estándares.

PROCEDIMIENTO "C".

Se funde una muestra de 0.100 gramos de mineral con piro sulfato de sodio y calienta con HCl diluido para hidrolizar los pirofosfatos.

La solución se afora en un matraz volumétrico de 1 litro, toman - do directamente las alícuotas apropiadas.

Una alícuota de 1 ml (100 $\%$ de muestra) permite la determinación de 0.01 a 1%. Cuando la muestra es pequeña y grande la concentración de berilio se reduce la posibilidad de la interferencia. Al determinar pequeñas concentraciones, se puede extraer una alícuota de 100 ml con acetil acetona para concentrar el berilio y eliminar las interferencias de acuerdo al procedimiento regular.

Este procedimiento es aplicable en minerales en concentraciones significativas sin separaciones.

Si se usan muestras tan pequeñas los elementos interferentes no - adquieren las concentraciones necesarias para interferir.

PROCEDIMIENTO "D".

Este procedimiento se aplica a aceros inoxidables:

Se disuelve 0.5 gramos del acero por ebullición con 10 ml de ácido perclórico al 72% en un matraz erlenmeyer.

Cuando se ha disuelto la muestra y la solución tiene un color rojo

brillante que indica la completa oxidación del cromo al estado sexta valente, se volatiliza el cromo como cloruro de cromo con períodos cortos de humos entre las adiciones a reoxidar cualquier cromo que pudiera reducirse por el cloruro.

La última porción se adiciona después de que la solución se llevó a humos hasta el punto en el que las sales comienzan a separarse. El cloruro de sodio no es transpuesto rápidamente y se efectúan continuas volatilizaciones y reoxidaciones.

Las sales se disuelven en 25 ml de agua, hirviéndolas unos pocos minutos y se filtra la pequeña cantidad de sílice para eliminarla.

La solución se enfría completamente, se adiciona 40 ml de EDTA al 10% y 10 gotas de acetilacetona seguida por NH_4OH conc. hasta que el color amarillo del complejo EDTA férrico cambie a rojo.

Se agrega ditionito de sodio sólido en pequeñas cantidades hasta que se decolore la solución, el exceso de ditionito minimiza la reducción de acetilacetona. Si vuelve el color rojo se agrega más ditionito inmediatamente.

Frecuentemente se colecta en el extracto de cloroformo, un precipitado de cobre metálico, pero éste no afecta los resultados de berilio.

Las huellas de cobre y de fierro se eliminan por agitación del extracto con 2 ml de H_2SO_4 1:1 que contenga una gota de H_2O_2 al 30%, adicionando además 50 ml de solución lavadora y suficiente hidróxido de amonio para aumentar el pH al punto del rojo de fenol. El berilio se puede extraer de nuevo dentro del cloroformo terminando el análisis como se describió la determinación fluorométrica en cantidades de submicrogramos de berilio.

CONCLUSIONES.

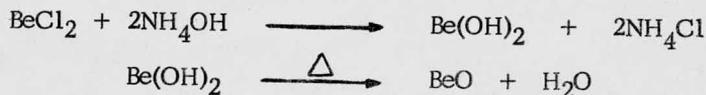
1. - El berilio no es un mineral raro, es más, en realidad su - -
ocurrencia es muy extensa.

Como se le ha encontrado aún en minerales en donde no se sospe-
chaba su presencia es necesario un estudio más detallado del mismo.

2. - El berilio se puede detectar con un sencillo análisis utilizan-
do p-nitrobencenoazo-orcinol como reactivo a manera de prueba "fantas-
ma", dando una coloración rosa si es que está presente.

3. - En el análisis cuantitativo que puede dividirse en métodos pa-
ra el ensayo de macrocantidades y en métodos para microcantidades o -
huellas, es necesario eliminar en la muestra que contiene berilio a los -
elementos que interfieren.

4. - La determinación gravimétrica del berilio se realiza en au-
sencia de sustancias interferentes como óxido de acuerdo con la reac- -
ción:



5. - Un procedimiento completo para separar berilio de elemen-
tos similares es el de separar la mayor cantidad de aluminio por el mé-
todo (HCl-éter), eliminar el remanente por precipitación con 8 hidroxí -
quinolina. Separar con hidróxido de sodio el berilio de cualquier fierro, -
cromo o huellas de manganeso.

Filtrar, acidificar, hervir y precipitar con hidróxido de amonio -

el berilio para determinarlo posteriormente como óxido.

Por el gran número de interferencias se debe tener especial énfasis sobre el adecuado y confiable método de separación. Afortunadamente, la mayoría de las interferencias se pueden eliminar rutinariamente por los métodos descritos.

6. - En los métodos colorimétricos son varios los reactivos que se conoce, siendo los más usados:

a). - p-nitrobencenazo-orcinol, el cuál es de color amarillo pálido en medio básico y en presencia de berilio cambia a un color café rojizo con buena estabilidad.

b). - Quinalizarina que dá un color azul con berilio en soluciones de hidróxido de sodio.

c). - 8 hidroxiquinaldina; el berilio se determina con éste reactivo por precipitación a pH 7.5-8.5 seguido por extracción con cloroformo del quelato y midiendo la absorbancia del extracto a 380 m μ .

d). - Acetilacetona; la acetilacetona de berilio formada en medio acuoso puede extraerse con cloroformo mostrando una fuerte absorbancia a 295 m μ .

7. - El espectroscopio de absorción atómica ofrece un medio sensible para la determinación de berilio como de otros muchos elementos ya que las líneas de absorción atómica son tan estrechas y las energías de transición son únicas para cada elemento por lo que resulta un método analítico muy específico.

8. - El método fluorométrico más común y más cuidadosamente -

investigado es el procedimiento usando morina por ser el reactivo más sensible.

Deben naturalmente que separarse los metales que den hidróxidos escasamente solubles bajo las condiciones de la determinación fluorométrica.

9. - La morina tiene la sensibilidad inherente más alta de los reactivos conocidos para el berilio, porque se ha reportado al litio, escandio, cinc y calcio como los únicos metales que en solución alcalina producen fluorescencia por lo que si se compleja con EDTA a dichos elementos la reacción es específica.

Exceptuando a éstos elementos, los metales que no precipitaron con el hidróxido de sodio no reaccionarán con la morina.

10. - En la determinación fluorométrica de berilio usando morina las condiciones experimentales tienen considerable variedad particularmente con respecto a la instrumentación, alcalinidad y concentración de la morina.

11. - Se ha demostrado que la intensidad de la fluorescencia del berilio se afecta por:

a). - La concentración de la morina; la fluorescencia del berilio disminuye lentamente con el tiempo pero permanece más constante a altas concentraciones de morina, por lo que debe usarse la máxima concentración de morina si se requiere de una alta precisión, si son muchas las muestras a determinar o si el instrumento tiene relativamente baja sensibilidad.

b). - La concentración del hidróxido de sodio; la fluorescencia del berilio disminuye en alcalinidades altas o muy altas.

c). - La temperatura; con aumento en la temperatura la intensidad de la fluorescencia disminuye, pero éste efecto no es importante en concentraciones altas de morina.

d). - La concentración del alcohol; un aumento en la concentración del alcohol causa un incremento en la fluorescencia del blanco sin afectar la fluorescencia neta del complejo de berilio.

12. - La fluorescencia es una función lineal de la concentración de berilio. No se requiere de curva de calibración, de hecho, un factor de calibración determinado es más exacto, porque se corrigen los pequeños cambios en las concentraciones de los reactivos.

13. - Se descubrió que el cobre destruye la fluorescencia del complejo berilio-morina por oxidación de la morina con el aire.

Para prevenir dicha oxidación se puede adicionar estanita de sodio o aún mejor el uso de un agente complejante porque se elimina la necesidad de usar especialmente agua redestilada en análisis de rutina.

14. - Se puede afirmar que se mejora significativamente el método fluorométrico usando morina con:

a). - El uso del ácido dietilén triamino penta acético (DTPA).

b). - El uso de luz a mayores longitudes de onda para la excitación.

c). - Una nueva combinación de filtros primarios y secundarios, - (443-472 y 490-562 respectivamente).

d). - La estabilización de las soluciones alcalinas de morina con EDTA o DTPA sin usar estanito u otros agentes reductores.

15. - El método fluorométrico usando morina en la determinación de berilio tiene un uso extremadamente importante en la mineralogía con aplicación directa en silicatos, rocas silicatos y aceros inoxidable.

BIBLIOGRAFIA.

1. - Beus A. A. Beryllium Ed. Lincoln R. Page
Library of Congress Catalog Card Number 62-13299
2. - Cabrera Luna Rebeca. Berilio tesis profesional
UNAM, 1974.
3. - Groves, A. W. Silicate Analysis. 2a. Ed.
Allen & Unwin London 1951.
4. - Hillebrand, W. F., Lundell, G.E. F., Bright,
H.A. y Hoffman, J.I. Applied Inorganic Analysis,
2a. Ed., J. Wiley, New York, 1953.
5. - May, Irving and F.S. Grimaldi, Determination of
Beryllium in ores and rocks by a dilution-fluoro-
metric method with morin, Anal. Chem. 33: 1251-
1253 (1961).
6. - Manual de Perkin Elmer Determination absorptiome-
tric atomic (1971).
7. - Sandell, E.B. Colorimetric Determination of Tra-
ces of metals, Interscience Pub., New York 1959.
8. - Sill, Claude W. and Conrad P. Willis, Fluorome-
tric Determination of Submicrogram quantities of
beryllium, Anal. Chem. 31: 598-608 (1959).
9. - Sill, C. W., Conrad P. W. and J. Kenneth Flygare,
Jr., Improvements in the fluorometric determina-
tion of submicrogram quantities of beryllium,
Anal. Chem. 33: 1671-1684 (1961).

TESIS

Por primera vez en México impresos por computadora

Rapidez extraordinaria

Paseo de las Facultades No. 34 Locales C-D

Tels. 550-86-32 y 550-87-43