

GEOQUIMICA ANALITICA

DISEÑO Y PLANIFICACIÓN

1.- Contenido global del curso y fundamentación de la inserción de la materia en el diseño curricular vigente, en relación a su articulación con otras asignaturas.

La Geoquímica analítica está destinada a los alumnos de último año de la orientación Geoquímica con el fin de familiarizarlos con las técnicas de laboratorio que le permiten determinar la composición cuantitativa de materiales geológicos. Esta asignatura desarrolla la parte teórica sobre la cual se apoyan los diferentes métodos que serán aplicados en las determinaciones analíticas a llevar a cabo en el laboratorio.

Obviamente, esta materia se articula con los conocimientos básicos de química, física, fisicoquímica, matemática y comportamiento geoquímico de los elementos, adquiridos por los alumnos en las materias de años anteriores (Introducción a la Química, Física, Matemática, Geoquímica) y complementa los que adquieren en Química Analítica I y Geoquímica Avanzada.

2.- Metas y objetivos generales que se espera alcance el alumno al finalizar toda la materia, y específicos en cada unidad temática.

Los objetivos generales se refieren al manejo de las técnicas que brinda la química analítica clásica e instrumental, aplicada a materiales tan complejos como son, en términos generales, los de tipo geológico. Pero no sólo considera el desarrollo de la habilidad analítica práctica, sino el conocimiento de los fundamentos teóricos y por ende, de las posibilidades que los distintos métodos ofrecen, con el fin de diseñar un procedimiento analítico adecuado al material bajo estudio que lleve a obtener un resultado satisfactorio en cuanto a los datos cuantitativos que se desean lograr.



3.- Contenidos de la materia presentados en unidades temáticas y fundamentación de la selección de los mismos.

PROGRAMA ANALITICO

SEMESTRE I

1.- Generalidades. - Desarrollo actual de la Geoquímica Analítica. Naturaleza de los materiales geológicos: minerales, rocas, menas, sedimentos, suelos, agua. Composición química. Elementos que se determinan. Clasificación de los constituyentes por su abundancia. Presentación de un análisis químico. Expresión y ordenamiento de resultados. Cifras significativas. Precisión y exactitud. Errores: clasificación y criterios de rechazo de resultados.

2.- Toma y preparación de la muestra. - Muestreo. Muestra sólida: tamaño representativo. Grado de homogeneidad y tamaño de grano. Muestra líquida: método de toma de muestra.

Preparación de la muestra. Tratamiento preliminar. Muestra líquida: homogeneización. Muestra sólida: técnica de cuarteo. Trituración y pulverización. Tamizado.

3.- Técnicas de descomposición del material. - Sistemas abiertos: descomposición por vía seca o térmica. Empleo de disgregantes sólidos. Diferentes sistemas y técnicas según la naturaleza del material. Descomposición por vía húmeda. Empleo de distintos ácidos y a diferentes temperaturas. Eliminación de sílice. Sistemas cerrados: uso de recipientes cerrados (bombas) y ataque con ácidos.

4.- Metodología analítica. - Métodos comúnmente empleados en geoquímica analítica. Clasificación. Criterios de selección. Definición del problema analítico. Composición química del material y rango óptimo de aplicabilidad de los diferentes métodos. Evaluación teórica y comprobación experimental del método seleccionado. Búsqueda bibliográfica.

5.- Volumetría de óxido-reducción. - Revisión de los conceptos de electroquímica: electrodos; potenciales normales y serie electroquímica de los elementos; convención de signos; ecuación de Nernst.

Principales agentes oxidantes y reductores. Patrones primarios. Curva de valoración. Indicación del punto final de valoración: indicadores visuales y de métodos electrométricos.



Permanganimetría y dicromatometría: consideraciones. Aplicaciones al análisis de materiales geológicos: determinación de Fe (II) en rocas silicatadas y de materia orgánica en suelos.

6.- Potenciometría.- Electrodo indicadores y de referencia. Electrodo para medida de pH y electrodo selectivos de iones.

Medidas potenciométricas: ejemplos. Determinación de puntos de equivalencia.

SEMESTRE II

7.- Métodos ópticos.- Principios generales. Clasificación. Unidades. Concepto de energía radiante. Espectro electromagnético.

Instrumentación: Principios ópticos generales. Fuentes de energía radiante. Sistemas de dispersión de la radiación: monocromadores. Concepto de resolución y dispersión.

7.1.- Absorciometría molecular.- Principios generales. Ley de Lambert - Beer. Concepto de absorbancia y transmitancia. Desviaciones. Errores. Exactitud fotométrica. Instrumentación: colorímetros, fotómetros de filtros, espectrofotómetros. Detectores de radiación. Aplicaciones al análisis de materiales geológicos, determinación del contenido de silicio (SiO_2), de fósforo (P_2O_5) y de titanio (TiO_2) en rocas silicatadas. Determinación del contenido de elementos traza en aguas y material sólido.

7.2.- Espectrometría de absorción atómica.- Partes constitutivas de un equipo: descripción de los diferentes sistemas. Sistemas de emisión y de absorción con y sin llama, selector de longitud de onda y fotométrico. Procesos que se desarrollan en la llama: introducción y pulverización; evaporación del solvente; fusión y vaporización de la sal del analito; disociación, ionización y asociaciones moleculares; excitación, emisión y absorción atómica.

Variables que condicionan el proceso de análisis químico. Factores instrumentales y operacionales. Factores propios de la solución.

Concepto de sensibilidad y límite de detección. Aplicación de la metodología de análisis a materiales geológicos; ejemplos: determinación de microconstituyentes en aguas. Valoración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en rocas, minerales, suelos y sedimentos por



absorción atómica: determinación de silicio, aluminio, hierro total, calcio, magnesio, sodio, potasio, manganeso y titanio. Valoración del contenido de litio, rubidio, estroncio, bario, cobre, cinc, níquel, cobalto, etc.

7.3.- Espectrometría de emisión con plasma de argón.- Principio del método. Esquema instrumental: partes constitutivas y descripción de los diferentes sistemas. Fuente de excitación.

Estudio de los procesos que se desarrollan en el seno de un plasma de argón. Excitación: espectros de emisión atómicos, iónicos, moleculares y radiación espúrea. Condición de frecuencia de Bohr. Intensidad de las líneas de espectros atómicos. Ecuación de Max Well - Boltzmann. Relación entre intensidad de emisión y concentración del analito.

Elementos que pueden determinarse: sensibilidad y límite de detección. Exactitud y precisión. Factores que condicionan el proceso. Interferencias: clasificación y ejemplos. Interferencias de radiación y espectrales. Métodos de detección y corrección. Concentración del analito: procedimiento determinativo. Selección de las condiciones óptimas de trabajo. Ejemplos: determinación de componentes trazas refractarios en material geológico.

7.4.- Espectrometría de emisión de rayos X.- Definiciones. Principio del método. Origen y propiedades de los rayos X Absorción y emisión de rayos X: espectros característicos. Origen de las líneas características. Bordes de absorción. Fenómenos de fluorescencia. Efecto Auger. Características instrumentales: descripción de un espectrómetro de rayos X. Diferentes tipos de detectores: contador proporcional de flujo y contador de centelleo. Selección de la longitud de onda. Colimadores. Resolución. Cristales analizadores.

Aplicaciones analíticas. Análisis cualitativo y cuantitativo. Preparación de las muestras. Efecto de matriz. Ejemplos: determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en materiales silicatados. Calibración con muestras de composición certificada. Empleo de patrones internos y del efecto de dispersión de la radiación.

8.- Métodos radioquímicos.- Principio y clasificación de los métodos radioquímicos. Procesos de decaimiento radiactivo. Tipos de radiación: emisión α , β y γ . Captura electrónica. Unidades de radiactividad. Leyes del decaimiento radiactivo. Errores de conteo: conceptos estadísticos. Equipos.



8.1.- Análisis por activación neutrónica.- Principio del método. Clasificación. Métodos destructivos y no destructivos. Aplicaciones. Ejemplos.

8.2.- Análisis por dilución isotópica.- Principio del procedimiento. Dilución isotópica directa y subestequiométrica. Aplicaciones. Ejemplos.

9.- Separaciones.- Principios generales de los procesos separativos. Factores que afectan el grado y la eficiencia de una separación. Clasificación de los métodos separativos.

9.1.- Destilación.- Diagramas de composición fase líquida - fase vapor. Sistemas a reflujo total y a reflujo parcial. Curvas de destilación batch.

9.2.- Extracción líquido - líquido.- Parámetros de reparto. Contacto único y contactos discretos repetitivos ("corriente cruzada"). Extracción de quelatos. Ejemplos y aplicaciones de quelantes.

9.3.- Intercambio iónico.- Resinas de intercambio. Coeficiente de distribución. Separaciones en contacto discreto ("batch"). Cromatografía de intercambio iónico; parámetros de retención; eficiencia y resolución.

10.- Cromatografía.- Introducción. Clasificación; técnicas operativas. Equipo básico para CGL. Breve descripción del proceso cromatográfico. Ecuaciones fundamentales y sus aplicaciones cualitativas y cuantitativas. Retención cromatográfica. Isoterma de partición. Eficiencia. Resolución. Tiempo de análisis. Efecto de la temperatura. Análisis cualitativo y cuantitativo. Temperatura programada.

FUNDAMENTACION

Los temas expuestos en los contenidos de las bolillas que integran el programa de la asignatura se incluyen con el fin de dotar al alumno de una serie de conocimientos y habilidades en métodos analíticos de amplia y reconocida aplicación al análisis de materiales geológicos.

El espectro a abarcar es sumamente amplio dado que comprende desde toma y preparación de muestra, elección del o los métodos analíticos a aplicar, conocimiento de los mismos desde el punto de vista teórico y su manejo práctico, hasta la etapa final de cálculo de errores y presentación de resultados.

Cabe acotar que muchos, sino todos estos temas pueden ser objeto de mayor profundización, hasta llegar a constituirse en sí mismos en cursos de una más o menos extensa duración.

Por otra parte se han dejado de lado técnicas que también tienen una amplia aplicación en el área de la geoquímica analítica (p.ej.: activación neutrónica, espectrometría de masas, etc.) por carecer de la infraestructura que permite al alumno realizar una aplicación práctica de los mismos.

4.- Contenidos a desarrollar, según unidades temáticas, en teóricos, trabajos prácticos y otras modalidades llevadas a cabo por la cátedra: seminarios, salidas de campo, visitas, monografías, trabajos de investigación, etc.

Los contenidos a desarrollar desde el punto de vista teórico quedan claramente expresados en el programa analítico presentado en el punto 3, que se complementa a continuación con el programa de trabajos prácticos.

TRABAJOS PRACTICOS

SEMESTRE I

T.P. N° 1.-

Determinación de los contenidos de H_2O^- (agua higroscópica) y de H_2O^+ (agua combinada) en rocas y minerales por la técnica gravimétrica. Pérdida por calcinación.

T.P. N° 2.-

Aplicación del método de Wilson para la evaluación de hierro ferroso (como FeO) en rocas aluminosilícicas. Empleo de la técnica volumétrica de óxido - reducción. Disolución de la muestra con ácido fluorhídrico en frío.



T.P. N° 3.-

Técnicas de ataque de muestras de rocas, minerales y menas. Disolución por vía húmeda. Empleo de ácido fluorhídrico en sistemas cerrados y abiertos: inclusión y exclusión de sílice. Preparación de soluciones madres y disoluciones correspondientes para su empleo en el análisis por vía colorimétrica y por absorción atómica.

T.P. N° 4.-

Determinación de silicio (como SiO_2) en rocas por absorciometría molecular. Empleo del reactivo molíbdico. Uso de espectrofotómetro de U.V. Curvas de calibrado.

T.P. N° 5.-

Determinación de titanio (como TiO_2) por absorciometría molecular en rocas y minerales. Formación del ácido pert tánico con agua oxigenada. Empleo de espectrofotómetro de U.V. y construcción de curvas de calibrado con muestras de composición certificada.

T.P. N° 6.-

Determinación de fósforo (como P_2O_5) en rocas y minerales por absorciometría molecular. Desarrollo de color por formación del compuesto complejo sílico - molíbdico. Empleo de espectrofotómetro de U.V. y de muestras de rocas de composición certificada.

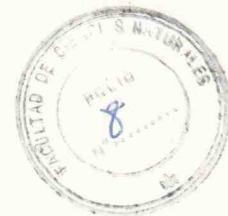
SEMESTRE II

T.P. N° 7.-

Espectrometría de absorción atómica. Técnica operatoria general. Selección de las condiciones óptimas de trabajo. Empleo de distintas llamas. Construcción de curvas de calibrado. Método de adición y de enmarque. Detección y eliminación de interferencias.

T.P. N° 8.-

Determinación del contenido de aluminio (como Al_2O_3) en rocas y minerales aluminosilícicos por espectrometría de absorción atómica. Empleo de la llama de óxido nitroso - acetileno.



T.P. N° 9.-

Determinación de manganeso (como MnO) y de hierro total (como Fe₂O₃) en muestras de rocas y minerales por espectrometría de absorción atómica. Empleo de la llama de aire - acetileno. Construcción de curvas de calibrado con muestras de composición certificada.

T.P. N° 10.-

Aplicación de la espectrometría de absorción atómica a la determinación de calcio (como CaO) y de magnesio (como MgO) en rocas y minerales.

T.P. N° 11.-

Determinación de sodio (como Na₂O) y de potasio (como K₂O) en muestras de rocas y minerales por espectrometría de absorción atómica y de emisión por llama.

T.P. N° 12.-

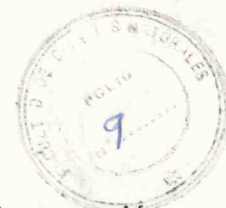
Fluorescencia de rayos X. Técnica general operatoria. Manejo de los diferentes parámetros instrumentales y operacionales. Preparación de las muestras para el análisis: formación de perlas con fundentes básicos y técnicas del prensado.

T.P. N° 13.-

Aplicación de la fluorescencia de rayos X en la determinación del contenido de elementos traza en muestras de rocas y minerales: evaluación del rubidio, estroncio, bario, cinc, niobio y circonio. Construcción de curvas de calibrado con muestras certificadas y empleo del efecto dispersivo de la radiación.

T.P. N° 14.-

Espectrometría de emisión con plasma de argón. Técnica operatoria general. Selección de las condiciones óptimas de trabajo. Determinación del contenido de componentes trazas refractarios (p.e. Sr, Ba, Y, Zr, Nb, etc.) en material geológico: aguas, minerales y rocas.



5.- Metodología a utilizar en las diferentes actividades de la materia y su fundamentación.

El hecho de que esta materia cuente con un número reducido de alumnos y todos ellos muy próximos a graduarse, permite una implementación del curso teórico que puede apartarse del tipo convencional de tratamiento dado en los años de formación básica o en presencia de gran cantidad de alumnado, de manera que la tendencia es a que se desarrolle menos la clase magistral y que ésta se vea, en lo posible, reemplazada por una interacción educador - educando de tipo más activo, por ejemplo la asignación de lecturas sobre el tema a desarrollar, con aporte por parte de la cátedra de material preparado a esos fines por los encargados de los distintos temas, así como el material bibliográfico dado, de manera tal que el alumno pueda encontrar respuestas y aclaraciones a puntos específicos en los que surjan dudas y el profesor pueda evaluar cuánto ha sido asimilado en forma correcta a fin de reforzar conocimientos, subsanar errores y lograr un mayor rendimiento en la transferencia de conocimientos.

Los trabajos prácticos, dada la índole de los mismos, también requieren un tratamiento que se aparta del régimen formal de horarios fijos, ya que, ejemplificando, un día el alumno puede dedicarse a la preparación de muestra por dos o tres horas y otro solamente tendrá que pesar una muestra y dejarla para su ataque por 48 horas para su ataque por 48 horas y esto le habrá insumido un tiempo real de $\frac{1}{2}$ a 1 hora.

El número total de horas cátedra correspondiente a la parte teórica es de aproximadamente 65 horas, incluyendo las discusiones para aclarar o ampliar puntos específicos.

El número de horas insumido en el total de los trabajos prácticos es de aproximadamente 35 a 40 horas.

6.- Formas y tipos de evaluación.

Los trabajos prácticos son evaluados por los resultados obtenidos al concluir cada análisis, complementados por un interrogatorio oral acerca de la teoría que corresponde al método aplicado en el mismo.

La evaluación de los conocimientos teóricos para la aprobación de la materia se lleva a cabo por un examen oral o escrito del tipo convencional.

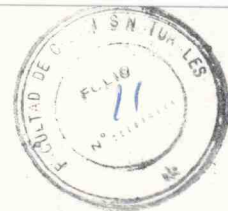


7.- Bibliografía a utilizar.

Los encargados de los distintos temas han desarrollado los mismos en forma compendiada para presentar a los alumnos un material coherente con las necesidades básicas del conocimiento requerido, que se verá ampliado con el material bibliográfico que se detalla a continuación.

BIBLIOGRAFIA

- Angino, E.E. y Billings, (1967). "Atomic absorption spectrometry in geology". Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
- Birks, L.S., (1969). "X Ray Spectrochemical analysis". Interscience New York.
- Dean, John y Rains, Th.C., (1969-71-75). "Flame emission and atomic absorption spectrometry". Marcel Dekker, New York.
- vol 1: Theory (1969).
- vol 2: Components and Thechniques (1971).
- vol 3: Elements and matrices (1975).
- Easton, A.J., (1972). "Chemical Analysis of silicate rocks". Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
- Enarglyn, L. (W.D. Evans) y Brealy, L., (1971). "Analytical geochemistry". vol. 5 (Methods in geochemistry and geophysics). Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
- Ewing, E.W., (1978). "Métodos instrumentales de análisis químico". Mc Graw - Hill. México.
- Fischer y Peters, (1970). "Análisis químico cuantitativo". Interamericano S.A.
- Jeffery, P.G., (1970). "Chemical methods of rock analysis". Pergamon Press.
- Johnson, W.M. y Maxwell, J.A., (1981). "Rock and Mineral Analysis". John Wiley and Sons. New York.
- Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Mechan, E.J. y Bruc Kenstein, S., (1973). "Análisis químico cuantitativo". P. Hall International. Bs.As.
- Laitinen, H.A. y Harris, W.E., (1975). "Chemical analysis". Mc Graw - Hill, Inc.
- Liebhapsky, H.A., Pfeiffer, H.G., Winslow, E.H. y Zeman, P.D., (1972). "X Rays, electrons and analytical chemistry". Wiley, Interscience, New York.
- Muller, R.O., (1972). "Spectrochemical analysis by X - Ray Fluorescence". Plenum Press.
- Ramírez Muñoz, J., (1968). "Atomic absorption spectroscopy". Interscience. New York.



- Skoog, D.A. y West, D.M., (1980, 2° de.). "Principles of Instrumental analysis". Saunders College. Philadelphia.
- Smales, A.A. y Wager, L.R., (1960). "Methods in geochemistry". Interscience Oub., New York.
- Volborth, A., (1969). "Elemental analysis in geochemistry". A. Major elements. Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
- Wainerdi, R.E. y Uken, E.H., (1971). "Modern methods of geochemical analysis". Plenum Press, New York.
- Walton, H.F. y Reyes, J., (1978). "Análisis químico e instrumental moderno". Reverté S.A.
- Willard, H.H., Merrih, L.L. y Dean J.A., (1978). "Métodos instrumentales de análisis". Compañía editorial Continental S.A. México.
- Wilson, A.D., (1964). "The Sampling of silicate rock powders for chemical analysis". The Analyst, 89: 18 - 30.

8.- Duración de la materia y cronograma con la distribución del tiempo para cada actividad y responsables de cada una.

La materia está incluida en el régimen de cursada anual, dividida en dos semestres.

En lo referente a la teoría el primer semestre abarca de la bolilla 1 a la bolilla 6 inclusive, y el segundo de la bolilla 7 a la bolilla 10.

En cuanto a los trabajos prácticos ya ha sido explicado que, por la naturaleza de los mismos, no nos podemos atener a un horario fijo, sino que el mismo estará condicionado por el tipo y requerimiento de la técnica analítica en desarrollo.

El horario teórico durante el curso 1995 fue los días viernes de 8 a 10 hs., complementado por las charlas aclaratorias y discusión de temas realizadas fuera de este horario.

La responsable de la materia en cuanto al dictado teórico de parte de la misma y supervisión del curso total, así como el desarrollo de los trabajos prácticos es Verónica C. Gómez de Posadas, M.Sc., como profesor Adjunto, interino, "ad honorem". En calidad de Jefe de Trabajos Prácticos se desempeña la Lic. Claudia Merodio, interina, rentada, dedicación simple.

Colaboran en el dictado de la misma el Prof. Dr. Julio C. Merodio, el Prof. Dr. Angel M. Nardillo, la Lic. Claudia Cavarozzi, así como personal técnico de laboratorio del C.I.G.



Se aclara que las Licenciadas Claudia Merodio y Claudia Cavarozzi están a cargo de los trabajos prácticos y del desarrollo de seminarios relativos al contenido teórico de ciertos temas de la asignatura.

La Plata, 27 de Marzo de 1996.

Verónica C. Gómez de Posadas

Profesor Adjunto



GEOQUIMICA ANALITICA

DISEÑO COMPENDIADO

1.- Síntesis de metas y objetivos de la materia.

La Geoquímica Analítica tiene como objetivo primario familiarizar al alumno con las técnicas de la química analítica cuantitativa, aplicadas al problema especial de materiales geológicos.

Se persigue la adquisición de las habilidades de laboratorio y el conocimiento teórico de los principios en los cuales se basan dichas técnicas.

Las técnicas a desarrollar se ven condicionadas a la infraestructura de laboratorio disponible, especialmente en lo que hace a la química analítica instrumental.

2.- Síntesis de los contenidos de la materia y de las unidades temáticas.

PROGRAMA ANALITICO

SEMESTRE I

1.- Generalidades.- Desarrollo actual de la Geoquímica Analítica. Naturaleza de los materiales geológicos: minerales, rocas, menas, sedimentos, suelos, agua. Composición química. Elementos que se determinan. Clasificación de los constituyentes por su abundancia. Presentación de un análisis químico. Expresión y ordenamiento de resultados. Cifras significativas. Precisión y exactitud. Errores: clasificación y criterios de rechazo de resultados.

2.- Toma y preparación de la muestra.- Muestreo. Muestra sólida: tamaño representativo. Grado de homogeneidad y tamaño de grano. Muestra líquida: método de toma de muestra.

Preparación de la muestra. Tratamiento preliminar. Muestra líquida: homogeneización. Muestra sólida: técnica de cuarteo. Trituración y pulverización. Tamizado.

3.- Técnicas de descomposición del material.- Sistemas abiertos: descomposición por vía seca o térmica. Empleo de disgregantes sólidos. Diferentes sistemas y técnicas según la naturaleza del material. Descomposición por vía húmeda. Empleo de distintos ácidos y a diferentes



temperaturas. Eliminación de sílice. Sistemas cerrados: uso de recipientes cerrados (bombas) y ataque con ácidos.

4.- Metodología analítica.- Métodos comúnmente empleados en geoquímica analítica. Clasificación. Criterios de selección. Definición del problema analítico. Composición química del material y rango óptimo de aplicabilidad de los diferentes métodos. Evaluación teórica y comprobación experimental del método seleccionado. Búsqueda bibliográfica.

5.- Volumetría de óxido-reducción.- Revisión de los conceptos de electroquímica: electrodos; potenciales normales y serie electroquímica de los elementos; convención de signos; ecuación de Nernst.

Principales agentes oxidantes y reductores. Patrones primarios. Curva de valoración. Indicación del punto final de valoración: indicadores visuales y de métodos electrométricos.

Permanganimetría y dicromatometría: consideraciones. Aplicaciones al análisis de materiales geológicos: determinación de Fe (II) en rocas silicatadas y de materia orgánica en suelos.

6.- Potenciometría.- Electrodo indicadores y de referencia. Electrodo para medida de pH y electrodo selectivos de iones.

Medidas potenciométricas: ejemplos. Determinación de puntos de equivalencia.

SEMESTRE II

7.- Métodos ópticos.- Principios generales. Clasificación. Unidades. Concepto de energía radiante. Espectro electromagnético.

Instrumentación: Principios ópticos generales. Fuentes de energía radiante. Sistemas de dispersión de la radiación: monocromadores. Concepto de resolución y dispersión.

7.1.- Absorciometría molecular. Principios generales. Ley de Lambert - Beer. Concepto de absorbancia y transmitancia. Desviaciones. Errores. Exactitud fotométrica. Instrumentación: colorímetros, fotómetros de filtros, espectrofotómetros. Detectores de radiación. Aplicaciones al análisis de materiales geológicos, determinación del contenido de silicio (SiO_2), de fósforo (P_2O_5)

y de titanio (TiO_2) en rocas silicatadas. Determinación del contenido de elementos traza en aguas y material sólido.



7.2.- Espectrometría de absorción atómica.- Partes constitutivas de un equipo: descripción de los diferentes sistemas. Sistemas de emisión y de absorción con y sin llama, selector de longitud de onda y fotométrico. Procesos que se desarrollan en la llama: introducción y pulverización; evaporación del solvente; fusión y vaporización de la sal del analito; disociación, ionización y asociaciones moleculares; excitación, emisión y absorción atómica.

Variabiles que condicionan el proceso de análisis químico. Factores instrumentales y operacionales. Factores propios de la solución.

Concepto de sensibilidad y límite de detección. Aplicación de la metodología de análisis a materiales geológicos; ejemplos: determinación de microconstituyentes en aguas. Valoración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en rocas, minerales, suelos y sedimentos por absorción atómica: determinación de silicio, aluminio, hierro total, calcio, magnesio, sodio, potasio, manganeso y titanio. Valoración del contenido de litio, rubidio, estroncio, bario, cobre, cinc, níquel, cobalto, etc.

7.3.- Espectrometría de emisión con plasma de argón.- Principio del método. Esquema instrumental: partes constitutivas y descripción de los diferentes sistemas. Fuente de excitación.

Estudio de los procesos que se desarrollan en el seno de un plasma de argón. Excitación: espectros de emisión atómicos, iónicos, moleculares y radiación espúrea. Condición de frecuencia de Bohr. Intensidad de las líneas de espectros atómicos. Ecuación de Max Well - Boltzmann. Relación entre intensidad de emisión y concentración del analito.

Elementos que pueden determinarse: sensibilidad y límite de detección. Exactitud y precisión. Factores que condicionan el proceso. Interferencias: clasificación y ejemplos. Interferencias de radiación y espectrales. Métodos de detección y corrección. Concentración del analito: procedimiento determinativo. Selección de las condiciones óptimas de trabajo. Ejemplos: determinación de componentes trazas refractarios en material geológico.

7.4.- Espectrometría de emisión de rayos X.- Definiciones. Principio del método. Origen y propiedades de los rayos X. Absorción y emisión de rayos X: espectros característicos. Origen



de las líneas características. Bordes de absorción. Fenómenos de fluorescencia. Efecto Auger. Características instrumentales: descripción de un espectrómetro de rayos X. Diferentes tipos de detectores: contador proporcional de flujo y contador de centelleo. Selección de la longitud de onda. Colimadores. Resolución. Cristales analizadores.

Aplicaciones analíticas. Análisis cualitativo y cuantitativo. Preparación de las muestras. Efecto de matriz. Ejemplos: determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en materiales silicatados. Calibración con muestras de composición certificada. Empleo de patrones internos y del efecto de dispersión de la radiación.

8.- Métodos radioquímicos.- Principio y clasificación de los métodos radioquímicos. Procesos de decaimiento radiactivo. Tipos de radiación: emisión α , β y γ . Captura electrónica. Unidades de radiactividad. Leyes del decaimiento radiactivo. Errores de conteo: conceptos estadísticos. Equipos.

8.1.- Análisis por activación neutrónica.- Principio del método. Clasificación. Métodos destructivos y no destructivos. Aplicaciones. Ejemplos.

8.2.- Análisis por dilución isotópica.- Principio del procedimiento. Dilución isotópica directa y subestequiométrica. Aplicaciones. Ejemplos.

9.- Separaciones.- Principios generales de los procesos separativos. Factores que afectan el grado y la eficiencia de una separación. Clasificación de los métodos separativos.

9.1.- Destilación.- Diagramas de composición fase líquida - fase vapor. Sistemas a reflujo total y a reflujo parcial. Curvas de destilación bach.

9.2.- Extracción líquido - líquido.- Parámetros de reparto. Contacto único y contactos discretos repetitivos ("corriente cruzada"). Extracción de quelatos. Ejemplos y aplicaciones de quelantes.



9.3.- Intercambio iónico.- Resinas de intercambio. Coeficiente de distribución. Separaciones en contacto discreto ("batch"). Cromatografía de intercambio iónico: parámetros de retención; eficiencia y resolución.

10.- Cromatografía.- Introducción. Clasificación; técnicas operativas. Equipo básico para CGL. Breve descripción del proceso cromatográfico. Ecuaciones fundamentales y sus aplicaciones cualitativas y cuantitativas. Retención cromatográfica. Isotherma de partición. Eficiencia. Resolución. Tiempo de análisis. Efecto de la temperatura. Análisis cualitativo y cuantitativo. Temperatura programada.

TRABAJOS PRACTICOS

SEMESTRE I

T.P. N° 1.-

Determinación de los contenidos de H_2O^- (agua higroscópica) y de H_2O^+ (agua combinada) en rocas y minerales por la técnica gravimétrica. Pérdida por calcinación.

T.P. N° 2.-

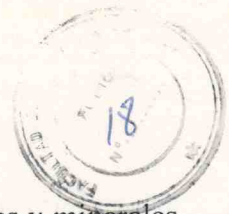
Aplicación del método de Wilson para la evaluación de hierro ferroso (como FeO) en rocas aluminosilícicas. Empleo de la técnica volumétrica de óxido - reducción. Disolución de la muestra con ácido fluorhídrico en frío.

T.P. N° 3.-

Técnicas de ataque de muestras de rocas, minerales y menas. Disolución por vía húmeda. Empleo de ácido fluorhídrico en sistemas cerrados y abiertos: inclusión y exclusión de sílice. Preparación de soluciones madres y disoluciones correspondientes para su empleo en el análisis por vía colorimétrica y por absorción atómica.

T.P. N° 4.-

Determinación de silicio (como SiO_2) en rocas por absorciometría molecular. Empleo del reactivo molíbdico. Uso de espectrofotómetro de U.V. Curvas de calibrado.



T.P. N° 5.-

Determinación de titanio (como TiO_2) por absorciometría molecular en rocas y minerales. Formación del ácido pertitánico con agua oxigenada. Empleo de espectrofotómetro de U.V. y construcción de curvas de calibrado con muestras de composición certificada.

T.P. N° 6.-

Determinación de fósforo (como P_2O_5) en rocas y minerales por absorciometría molecular. Desarrollo de color por formación del compuesto complejo sílico - molibídico. Empleo de espectrofotómetro de U.V. y de muestras de rocas de composición certificada.

SEMESTRE II

T.P. N° 7.-

Espectrometría de absorción atómica. Técnica operatoria general. Selección de las condiciones óptimas de trabajo. Empleo de distintas llamas. Construcción de curvas de calibrado. Método de adición y de enmarque. Detección y eliminación de interferencias.

T.P. N° 8.-

Determinación del contenido de aluminio (como Al_2O_3) en rocas y minerales aluminosilícicos por espectrometría de absorción atómica. Empleo de la llama de óxido nitroso - acetileno.

T.P. N° 9.-

Determinación de manganeso (como MnO) y de hierro total (como Fe_2O_3) en muestras de rocas y minerales por espectrometría de absorción atómica. Empleo de la llama de aire - acetileno. Construcción de curvas de calibrado con muestras de composición certificada.

T.P. N° 10.-

Aplicación de la espectrometría de absorción atómica a la determinación de calcio (como CaO) y de magnesio (como MgO) en rocas y minerales.



T.P. N° 11.-

Determinación de sodio (como Na_2O) y de potasio (como K_2O) en muestras de rocas y minerales por espectrometría de absorción atómica y de emisión por llama.

T.P. N° 12.-

Fluorescencia de rayos X. Técnica general operatoria. Manejo de los diferentes parámetros instrumentales y operacionales. Preparación de las muestras para el análisis: formación de perlas con fundentes básicos y técnicas del prensado.

T.P. N° 13.-

Aplicación de la fluorescencia de rayos X en la determinación del contenido de elementos traza en muestras de rocas y minerales: evaluación del rubidio, estroncio, bario, cinc, niobio y circonio. Construcción de curvas de calibrado con muestras certificadas y empleo del efecto dispersivo de la radiación.

T.P. N° 14.-

Espectrometría de emisión con plasma de argón. Técnica operatoria general. Selección de las condiciones óptimas de trabajo. Determinación del contenido de componentes trazas refractarios (p.e. Sr, Ba, Y, Zr, Nb, etc.) en material geológico: aguas, minerales y rocas.

3.- Requerimientos para aprobar la materia.

Para aprobar la materia es necesario cumplimentar los siguientes requisitos:

- *Cumplir con la asistencia al 80 % de los trabajos prácticos.
- *Recuperar los trabajos prácticos hasta completar el 100 % de los mismos.
- *Aprobar los trabajos prácticos por medio de los resultados de los análisis realizados con las distintas técnicas y un interrogatorio oral acerca del tema correspondiente.
- *Aprobar el examen final.



4.- Metodología de la enseñanza y evaluación.

El hecho de que esta materia cuente con un número reducido de alumnos y todos ellos muy próximos a graduarse, permite una implementación del curso teórico que puede apartarse del tipo convencional de tratamiento dado en los años de formación básica o en presencia de gran cantidad de alumnado, de manera que la tendencia es a que se desarrolle menos la clase magistral y que ésta se vea, en lo posible, reemplazada por una interacción educador - educando de tipo más activo, por ejemplo la asignación de lecturas sobre el tema a desarrollar, con aporte por parte de la cátedra de material preparado a esos fines por los encargados de los distintos temas, así como el material bibliográfico dado, de manera tal que el alumno pueda encontrar respuestas y aclaraciones a puntos específicos en los que surjan dudas y el profesor pueda evaluar cuánto ha sido asimilado en forma correcta a fin de reforzar conocimientos, subsanar errores y lograr un mayor rendimiento en la transferencia de conocimientos.

Los trabajos prácticos, dada la índole de los mismos, también requieren un tratamiento que se aparta del régimen formal de horarios fijos, ya que, ejemplificando, un día el alumno puede dedicarse a la preparación de muestra por dos o tres horas y otro solamente tendrá que pesar una muestra y dejarla para su ataque por 48 horas para su ataque por 48 horas y esto le habrá insumido un tiempo real de $\frac{1}{2}$ a 1 hora.

El número total de horas cátedra correspondiente a la parte teórica es de aproximadamente 65 horas, incluyendo las discusiones para aclarar o ampliar puntos específicos.

El número de horas insumido en el total de los trabajos prácticos es de aproximadamente 35 a 40 horas.

5.- Duración de la materia.

La materia está incluida en el régimen de cursada anual, dividida en dos semestres, según puede verse en el punto 2, en lo que hace al contenido teórico y a los trabajos prácticos que la componen.

El horario de la cátedra es el siguiente:

Clases teóricas: viernes de 8 a 10 hs. y reuniones al término de cada tema, para la discusión del mismo.



Clases de trabajos prácticos: dado el tipo de trabajo a desarrollar en el laboratorio el horario no es fijo, sino que queda condicionado por las pautas del análisis que se está efectuando.

6.- Porcentaje de tiempo distribuido en las distintas actividades de la materia en un cronograma que incluya el tipo de encuentros, fechas de evaluaciones y/o (en caso de contemplarse) presentación de trabajos.

Los temas teóricos insumen un 60 % del tiempo total con una duración de unas 60 - 65 hs. en las que se incluyen los encuentros para la discusión y/o aclaración de lo estudiado por el alumno y lo visto en las clases teóricas formales.

Como se ha explicado anteriormente, los horarios de los trabajos prácticos no son fijos, sino que están condicionados por las características de los mismos. Insumen un 40 % del tiempo total. La evaluación de los mismos se hace en base a los resultados obtenidos y a un interrogatorio oral acerca de la parte teórica involucrada.

La aprobación del curso queda supeditada al resultado del examen final, que podrá ser oral o escrito.

7.- Bibliografía y/o materiales para cursar la materia.

Los encargados de los distintos temas han desarrollado los mismos en forma compendiada para presentar a los alumnos un material coherente con las necesidades básicas del conocimiento requerido.

8.- Bibliografía opcional.

Angino, E.E. y Billings, (1967). "Atomic absorption spectrometry in geology". Elsevier Publishing Co. Amsterdam.

Birks, L.S., (1969). "X Ray Spectrochemical analysis". Interscience New York.

Dean, John y Rains, Th.C., (1969-71-75). "Flame emission and atomic absorption spectrometry". Marcel Dekker, New York.

vol 1: Theory (1969).

vol 2: Components and Thechniques (1971).

vol 3: Elements and matrices (1975).



- Easton, A.J., (1972). "Chemical Analysis of silicate rocks". Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
- Enarglyn, L. (W.D. Evans) y Brealy, L., (1971). "Analytical geochemistry". vol. 5 (Methods in geochemistry and geophysics). Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
- Ewing, E.W., (1978). "Métodos instrumentales de análisis químico". Mc Graw - Hill. México.
- Fischer y Peters, (1970). "Análisis químico cuantitativo". Interamericano S.A.
- Jeffery, P.G., (1970). "Chemical methods of rock analysis". Pergamon Press.
- Johnson, W.M. y Maxwell, J.A., (1981). "Rock and Mineral Analysis". John Wiley and Sons. New York.
- Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Mechan, E.J. y Bruc Kenstein, S., (1973). "Análisis químico cuantitativo". P. Hall International. Bs.As.
- Laitinen, H.A. y Harris, W.E., (1975). "Chemical analysis". Mc Graw - Hill, Inc.
- Liebhapsky, H.A., Pfeiffer, H.G., Winslow, E.H. y Zemany, P.D., (1972). "X Rays, electrons and analytical chemistry". Wiley, Interscience, New York.
- Muller, R.O., (1972). "Spectrochemical analysis by X - Ray Fluorescence". Plenum Press.
- Ramírez Muñoz, J., (1968). "Atomic absorption spectroscopy". Interscience. New York.
- Skoog, D.A. y West, D.M., (1980, 2º de.). "Principles of Instrumental analysis". Saunders College. Philadelphia.
- Smales, A.A. y Wager, L.R., (1960). "Methods in geochemistry". Interscience Oub., New York.
- Volborth, A., (1969). "Elemental analysis in geochemistry". A. Major elements. Elsevier Publishing Co. Amsterdam.
- Wainerdi, R.E. y Uken, E.H., (1971). "Modern methods of geochemical analysis". Plenum Press, New York.
- Walton, H.F. y Reyes, J., (1978). "Análisis químico e instrumental moderno". Reverté S.A.
- Willard, H.H., Merrih, L.L. y Dean J.A., (1978). "Métodos instrumentales de análisis". Compañía editorial Continental S.A. México.
- Wilson, A.D., (1964). "The Sampling of silicate rock powders for chemical analysis". The Analyst, 89: 18 - 30.

9.- Equipo docente de la cátedra: nombre apellido y cargo.

Verónica C. Gómez de Posadas. M.Sc.: Profesor Adjunto, interino, "ad honorem".

Lic. Claudia M. Merodio: Jefe de Trabajos Prácticos, interina, rentada, dedicación simple.

