

62

1000-39722/2000

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES
Y MUSEO**

PROGRAMAS

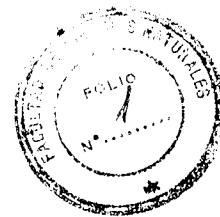
AÑO 2000

Cátedra de Geoquímica Analítica

Profesor Dr. MERODIO, Julio César

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.

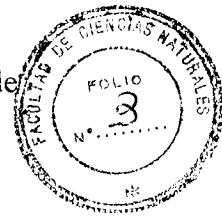
5.- Volumetría de óxido-reducción.- Revisión de los conceptos de electroquímica: electrodos; potenciales normales y serie electroquímica de los elementos; convención de signos; ecuación de Nernst.

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.- **Espectrometría de absorción 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 Maxwell - 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.

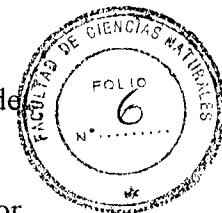
9.3.- Intercambio iónico.- Resinas de intercambio. Coeficiente de distribución. Separaciones en contacto discreto ("batch"). Cromatografía de intercambio iónico: parámetros de retención; eficiencia y resolución.

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.-

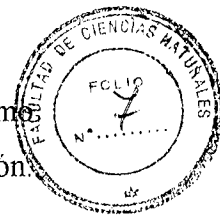
Resolución de problemas numéricos referentes a temas de estequiometría, preparación de soluciones de diferentes expresión de concentración, empleo del concepto de factor gravimétrico, etc.

T.P. N° 2.-

Preparación de las muestras de rocas y minerales para su posterior análisis. Toma de muestra, trituración y molienda (pulverización).

T.P. N° 3.-

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° 4.-

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

T.P. N° 5.-

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° 6.-

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

T.P. N° 7.-

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

T.P. N° 8.-

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

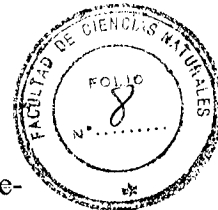
SEMESTRE II

T.P.N° 9.-

Ataque de muestras para su empleo en la determinación de componentes mayoritarios por espectrometría de absorción atómica. Preparación de las soluciones S_1 , S_2 y S_3 .

T.P. N° 10.-

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° 11.-

Aplicación de la espectrometría de absorción atómica a la determinación de hierro total (Fe_2O_3) y de calcio (CaO) en rocas y minerales. Empleo de la llama de aire-acetileno.

T.P. N° 12.-

Determinación por absorción atómica de magnesio (MgO), sodio (Na_2O) y potasio (K_2O) en muestras de rocas y minerales aluminosilícicos. Empleo de la llama de aire-acetileno.

T.P.N° 13.-

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

T.P. N° 14.-

Aplicación de resinas de intercambio iónico para la separación de componentes mayoritarios en rocas aluminosilícicas. Preparación de las muestras para la determinación de los componentes lantánidos por espectrometría de emisión por plasma de argón.

T.P.N° 15.-

Espectrometría de emisión con plasma de argón. Técnica operatoria general. Selección de las condiciones óptimas de trabajo. Determinación del contenido de los elementos de las tierras raras (lantano.....lutecio) en rocas y minerales silicatados.

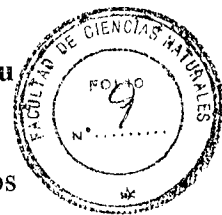
T.P. N° 16.-

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° 17.-

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.

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 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.

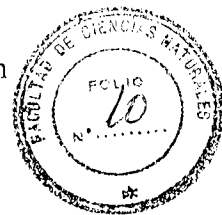
La evaluación de los conocimientos teóricos para la aprobación de la materia se lleva a cabo por un examen oral o escrito del tipo convencional.

7.- Bibliografía a utilizar.

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 Techniques (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, 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". Reverte S.A.

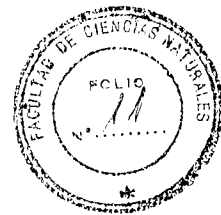


Willard, H.H., Merrih, L.L. y Dean J.A., (1978). "Métodos instrumentales de análisis".

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.

Las clases teóricas se desarrollarán 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 el Profesor Consulto Dr. Julio C. Merodio. En calidad de Jefes de Trabajos Prácticos se desempeñan las Lic. Claudia Merodio con cargo Ordinario, dedicación simple y Claudia Cavarozzi, ad-honorem.

Colaboran en el dictado de la misma el Prof. Dr. Angel M. Nardillo, la Prof. Liliana Bruzzone, así como personal técnico de laboratorio del C.I.G.

Se aclara que la Licenciada Claudia Merodio también está a cargo del desarrollo de seminarios relativos al contenido teórico de ciertos temas de la asignatura.

La Plata, abril de 2000.

Dr. Julio C. Merodio
Profesor



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

Y MUSEO

Calle: 122 y 60 - 1900 - La Plata - Argentina

SECRETARÍA ACADÉMICA, 24 de mayo de 2000

Pase a consideración del Consejo Consultivo Departamental de Geología y Geoquímica. Cumplido pase a la Comisión de Enseñanza.

[Handwritten signature]

Dra. MARIA LAURA de W. Secretary of Academic Affairs

El Consejo Consultivo Departamental de Geología y Geoquímica no encuentra observaciones ni sugerencias que formular al presente Programa, por lo tanto recomienda su aprobación.
La Plata, 26 de Junio de 2000.

[Large handwritten flourish or signature]

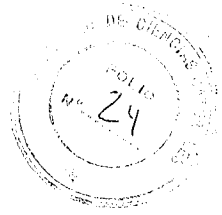
[Handwritten signature]

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES
Y MUSEO

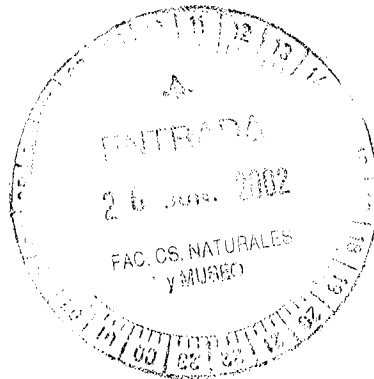
Calle: 122 y 60 - 1900 - La Plata - Argentina



DIVISION DESPACHO, 20 de Junio de 2002.-

Visto, el dictamen que antecede, notifíquese al Dr. Julio César Merodio. Cumplido, resérvese en la División Mesa de Entradas hasta la presentación de la información solicitada; cumplido vuelva a la División Despacho.-

LIDIA MARÍA ANTONIA LINO
Secretaría Asuntos Académicos
Fac. Cs. Naturales y Museo



Biblioteca, 13 de noviembre de 2002.-

Con la fecha se tuvo conocimiento

SUSANA BIDART
Vicedirectora