

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PROGRAMAS

AÑO 1987

PROFESOR : DR. MERCADIO, Julio C.

CATEDRA: GEOQUIMICA ANALITICA



ACTUACION Nº 12184
P.54
FECHA 1-8-87



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES
CATEDRA DE GEOQUIMICA

La Plata, 27 de marzo de 1987.

Sr. Decano
Facultad de Ciencias Naturales y Museo
Dr. Isidoro B. Schalamuck
S.D.....

De mi mayor consideración:

Cumplo en elevar a su consideración el programa teórico y práctico y la bibliografía de la asignatura GEOQUIMICA ANALITICA a mi cargo.

Asimismo le comunico que el horario de atención de la actividad docente de la Cátedra durante el presente año lectivo será el siguiente:

- Clases teóricas (3 horas semanales)
- Viernes de 13 a 16 horas
- Clases prácticas (3 horas semanales)
- Viernes de 16 a 19 horas.

Las clases se desarrollarán como es habitual en los laboratorios de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (CIG).

Sin otro particular saludo a Ud. muy atte.

DR. JULIO C. MERODIO
PROFESOR
CATEDRA GEOQUIMICA



GEOQUIMICA ANALITICA

PROGRAMA ANALITICO

- 1.- Generalidades. - Desarrollo actual de la Geoquímica Analítica. Naturaleza de los materiales geológicos: minerales, rocas, arenas, 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 electrodos selectivos de iones.

Medidas potenciométricas directas. Circuito potenciométrico. Valoraciones potenciométricas: ejemplos. Determinación de puntos de equivalencia.

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.- Principios generales. Ley de Lambert-Béer. 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 y de emisión por llama y por plasma de argón.- 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 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. Bordos 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 altura de pulso. Análisis del espectro. Selección de la longitud de onda. Colimadores. Resolución. Cristales analizados. 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 radioactividad. 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.



GEOQUIMICA ANALITICA

PLAN DE TRABAJOS PRACTICOS

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 calorimétrica y por absorción atómica.

T.P. N° 4.-

Determinación de silicio (como SiO_2) en rocas por absorciometría molecular. Empleo del reactivo molibdicco. 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-molibdicco. Empleo de espectrofotómetro de U.V. y de muestras de rocas de composición certificada.



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 aluminosilíceas 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 de rubidio, estroncio, bario, cinc, niobio y circonio. Construcción de curvas de calibrado con muestras certificadas y empleo del efecto dispersivo de la radiación.



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 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 Breaaly, 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 Bruce 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". Elsevier Publishing Co.
- Slavin, W., (1972, 2a. edición). "Atomic absorption spectroscopy". Interscience. New York.



Skoog, D.A. y West, D.M., (1980, 2a.ed.). "Principles of Instrumental analysis". Saunders College. Philadelphia.

Smales, A.A. y Wager, L.R., (1960). "Methods in geochemistry". Interscience Pub., 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., Merrick, 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.