

20
7.1

ACTUACION N° 10.579
FECHA 11.8.86

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO

P R O G R A M A S

Año 1986

CATEDRA: Geoquímica Analítica

PROFESOR: Dr. Julio C. Merodio

L

ACTUACION N° 10373
FECHA 11-8-86



La Plata, 8 de agosto de 1986.-

Sr. Decano de la
Facultad de Ciencias Naturales
Prof. Dr. Isidoro Schalamuck
S/D

De mi mayor consideración:

Tengo el agrado de dirigirme a Ud. con el objeto de elevarle el programa teórico, la lista de los trabajos prácticos y la bibliografía de la asignatura Geoquímica Analítica en mi condición de Profesor Titular ad-honorem de la misma.

Esta es una materia regular del 5° año de la carrera de Licenciatura en Geoquímica y que se refiere específicamente a métodos de química analítica aplicados a materiales geológicos.

La misma comienza a dictarse a partir de este año de acuerdo a la programación establecida en el plan de estudios de 1982 de la carrera mencionada.

Para determinar su contenido se han tenido en cuenta dos aspectos esenciales: 1) El conocimiento previo de química en general y de química analítica en particular de los alumnos de la carrera, y 2) Los métodos y técnicas analíticos de más amplia aplicación en el campo de la Geología y Geoquímica.

Respecto del primer aspecto cabe acotar que los alumnos de la carrera han debido cursar y aprobar las asignaturas Introducción a la Química y Geoquímica y por lo menos cursar Química Analítica I que se desarrolla en la Facultad de Ciencias Exactas como asignatura de la carrera de Licenciatura en Química.

En esta carrera (Lic. en Química) la currícula también contempla una materia designada Química Analítica II, cuyo contenido no se adapta adecuadamente a las necesidades del desarrollo analítico en el campo de las Ciencias de la Tierra, y es por ello que años atrás las autoridades de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata decidieron reemplazarla por otra materia que contemple una orientación más estrechamente vinculada a nuestras necesidades y a dictarse en nuestra Facultad.

Para este nuevo plan de estudios de 1982, la asignatura designada Geoquímica Analítica contempla los aspectos analíticos no considerados en su inmediata antecesora (Química Analítica I), incluyendo de este modo el capítulo de Volumetría por transferencia de electrones como método químico, y una serie de métodos instrumentales físicos y físico-químicos de más amplia aplicación en el campo de la resolución analítica de materiales naturales, tales como la absorciometría molecular, la espectrometría de emisión con llama y plasma de argón, la espectrometría de absorción atómica, la fluorescencia de rayos X y métodos radioquímicos y cromatográficos.

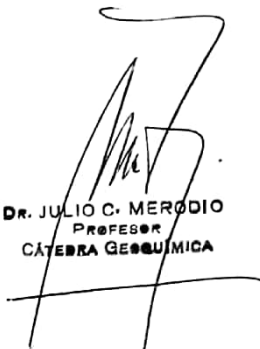
El plan se completa con una revisión de la presentación de un análisis químico, un estudio estadístico de los resultados, y las técnicas y procedimientos propios de toma, preparación y ataque de este tipo particular de material.

Los trabajos prácticos consistirán en la aplicación de las diferentes técnicas estudiadas en el programa, al análisis químico completo de una roca silicatada, contemplándose la evaluación de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Para tal fin a cada alumno se le entregará al comienzo del curso una muestra perfectamente identificada, con la que efectuará su tarea en forma individual.

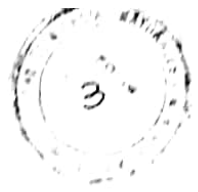


El desarrollo de los mismos se ha de llevar a cabo en el laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas, no contándose hasta el presente con personal auxiliar para estas tareas.

Sin otro particular aprovecho la oportunidad para saludar al Sr. Decano con mi consideración más distinguida,



DR. JULIO C. MERODIO
PROFESOR
CÁTEDRA GEOQUÍMICA



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 comunmente 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.-Electrodos 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-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 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. 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 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 colorimétrica y por absorción atómica.

T.P. N° 4.-

Determinación de silicio (como SiO_2) en rocas por absorciometría molecular. Empleo del reactivo molibdico. 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-molibdico. 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 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 Maxurll, 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". 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., 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.